Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik

Fachgebiet: *Physik*

Betreuer: Prof. Dr. Oliver Kühn
Tolibjon Abdurakhmonov
(e-mail: tolibjon.abdurakhmonov@uni-rostock.de)

Self-Assembly of Organic Molecules on Hexagonal Boron Nitride and Exciton Transport in Organic Crystals

Englische Zusammenfassung

Molecular interactions determine the packing of organic molecules in thin films and solids and the coupling between their electronic excitations. This thesis examines two aspects: layer formation by molecular self-assembly on hexagonal boron nitride (hBN), and the optical and excitonic properties of experimentally grown Perylene Red (PR) crystals. We use electronic-structure calculations to construct models for molecular dynamics and exciton dynamics in these two settings.

An anisotropic interlayer potential (ILP) was parametrized against density functional theory (DFT) calculations for pentacene and perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI). The potential describes vertical binding and lateral corrugations through short-range repulsion, dispersion and shielded electrostatic interactions. Benchmarks on perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA), which was excluded from the fitting reference set, confirm its transferability to related molecules. Molecular dynamics simulations based on this potential show higher surface mobility for pentacene and a stronger tendency towards aggregation for PTCDA. Applied to PTCDI on hBN, the model produces a molecular layer with a canted structure. The calculated alignment of the PTCDI molecules along hBN armchair directions is consistent with the discrete domain orientations observed experimentally.

The PR crystal structure, known from X-ray diffraction, provides the basis for an analysis of its excitonic properties. Time-dependent DFT yields transition properties for a periodic Frenkel-Holstein model. Symmetry analysis of the unit cell with its eight molecules shows that the two dominant orthogonally polarized absorption components correspond to different Davydov pairs of collective states of nearly exchange symmetric clusters. Their calculated separation of approximately $520\,\mathrm{cm}^{-1}$, compared with $610\,\mathrm{cm}^{-1}$ experimentally, therefore represents an apparent Davydov splitting rather than the splitting of a single Davydov pair. Consequently, this observed separation cannot be interpreted as twice a single intermolecular coupling as in the simplest two-molecule Davydov picture.

Additionally, kinetic Monte Carlo simulations using Förster hopping reproduce the faster population decay at higher excitation density. The simulated diffusion coefficient of about $3.4\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ps}$ agrees well with the experimental value of $3.8\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ps}$. Despite the complexity of the orthorhombic crystal structure, the network of excitonic hopping rates gives almost isotropic exciton diffusion along the three crystallographic directions.

Deutsche Zusammenfassung

Molekulare Wechselwirkungen bestimmen die Packung organischer Moleküle in dünnen Filmen und Festkörpern sowie die Kopplung zwischen ihren elektronischen Anregungen. Diese Arbeit untersucht zwei Aspekte: die Schichtbildung durch molekulare Selbstorganisation auf hexagonalem Bornitrid (hBN) sowie die optischen und exzitonischen Eigenschaften experimentell gewachsener Kristalle von Perylene Red (PR). Mithilfe elektronischer Strukturrechnungen werden Modelle für die Molekulardynamik und die Exzitonendynamik in diesen beiden Systemen entwickelt.

Ein anisotropes Zwischenschichtpotential (engl. *interlayer potential*, ILP) wurde anhand von Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) für Pentacen und Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI) parametrisiert. Das Potential beschreibt die vertikale Bindung und die laterale Korrugation durch kurzreichweitige Abstoßung, Dispersion und abgeschirmte elektrostatische Wechselwirkungen. Vergleichsrechnungen für Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), das nicht Teil des Referenzdatensatzes für die Anpassung war, bestätigen die Übertragbarkeit des Potentials auf verwandte Moleküle. Molekulardynamiksimulationen auf Basis dieses Potentials zeigen eine höhere Oberflächenbeweglichkeit für Pentacen und eine stärkere Neigung zur Aggregation für PTCDA. Für PTCDI auf hBN liefert das Modell eine Molekülschicht mit geneigter (*canted*) Struktur. Die berechnete Ausrichtung der PTCDI-Moleküle entlang der Armchair-Richtungen des hBN stimmt mit den experimentell beobachteten diskreten Domänenorientierungen überein.

Die aus Röntgenbeugung bekannte Kristallstruktur von PR bildet die Grundlage für die Analyse ihrer exzitonischen Eigenschaften. Die zeitabhängige DFT liefert die Übergangseigenschaften für ein periodisches Frenkel-Holstein-Modell. Eine Symmetrieanalyse der Einheitszelle mit ihren acht Molekülen zeigt, dass die beiden dominanten, orthogonal polarisierten Absorptionskomponenten zu verschiedenen Davydov-Paaren kollektiver Zustände nahezu austauschsymmetrischer Cluster gehören. Ihr berechneter Abstand von etwa $520\,\mathrm{cm}^{-1}$ gegenüber $610\,\mathrm{cm}^{-1}$ im Experiment stellt daher eine scheinbare Davydov-Aufspaltung dar und nicht die Aufspaltung eines einzelnen Davydov-Paares. Folglich kann dieser beobachtete Abstand nicht, wie im einfachsten Zwei-Molekül-Bild, als das Doppelte einer einzelnen intermolekularen Kopplung interpretiert werden.

Darüber hinaus reproduzieren kinetische Monte-Carlo-Simulationen auf Basis des Förster-Transfers den schnelleren Populationszerfall bei höherer Anregungsdichte. Der simulierte Diffusionskoeffizient von etwa $3.4\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ps}$ stimmt gut mit dem experimentellen Wert von $3.8\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{ps}$ überein. Trotz der komplexen orthorhombischen Kristallstruktur führt das Netzwerk exzitonischer Transferraten zu einer nahezu isotropen Exzitonendiffusion entlang der drei kristallographischen Richtungen.