



Ouacef Charfi (Autor)

## **Herstellung organischer Solarzellen mit den Verfahren der elektrochemischen und elektrophoretischen Abscheidung**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8548>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Kapitel 1

## Einleitung

Am 12. Dezember 2015 wurde in Paris auf der internationalen Klimakonferenz das Pariser-Klimaschutzabkommen beschlossen. Verglichen zum Kyoto-Protokoll, bei dem lediglich die EU- und einige Industrieländer rechtlich zur Minderung von Treibhausgasen verpflichtet sind, sind beim Pariser-Klimaschutzabkommen über 150 Staaten dazu verpflichtet, Klimaschutzbeiträge und Maßnahmen zur Emissionsminderung zu beschließen und umzusetzen [1]. Das Ziel, die Erderwärmung auf unter 2 °C zu beschränken, setzt laut einer Studie des DLR (Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt) den Ausbau und die Weiterentwicklung von erneuerbaren Energiequellen voraus [2]. In Deutschland wird der Ausbau erneuerbarer Energiequellen bereits seit dem Jahr 2000 durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) aktiv gefördert und verpflichtet Netzbetreiber dazu, EE-Anlagen vorrangig an ihr Netz anzuschließen und EE-Strom abzunehmen [3]. Einen erheblichen Beitrag zur Versorgung mit erneuerbaren Energien liefert die Solarenergie. Im Jahr 2019 betrug die weltweite Energieerzeugung aus erneuerbaren Energien 2532 GW, wobei etwa 584 GW (23,06 %) aus Photovoltaik-Anlagen stammen [4]. Im selben Jahr wurden bereits 7,5 % des in Deutschland erzeugten Stroms aus Photovoltaik-Anlagen gewonnen [5], mit einer jährlich steigenden Tendenz. Obwohl die Kosten für eine PV-Anlage mit 10 kWp (Kilowattpeak) in den letzten zwei Jahrzehnten um fast 80 % gesunken sind, ist im Vergleich zu fossilen Brennstoffen der Preis pro Kilowatt (kW) aufgrund der hohen Herstellungskosten der überwiegend auf Silizium (Si) basierenden Solarzellen immer noch zu hoch. Vor allem hocheffiziente monokristalline Zellen setzen eine hohe Reinheit voraus, was mit hohen Herstellungskosten und einem hohen Energieverbrauch einhergeht. Weitere Komponenten wie Wechselrichter, Verkabelung sowie ein geeignetes Einspeisemanagement treiben die Kosten für eine PV-Anlage zusätzlich in die Höhe, sodass die Amortisationszeit einer PV-Anlage meist bei über 10 Jahren liegt.

In den letzten Jahrzehnten lag der Fokus für den Ausbau von PV-Anlagen hauptsächlich auf der Verwendung von anorganischen Solarzellen. Für die Fertigung der anorganischen Solarzellen werden häufig Silizium oder Verbindungshalbleiter verwendet. Zu den bekanntesten Verbindungshalbleitern zählen die III-V-Halbleiter aus der dritten und fünften Reihe des Periodensystems, wie z. B. Galliumarsenid (GaAs) oder die II-VI-Halbleiter aus der zweiten und vierten Reihe des Periodensystems, wie z. B. Cadmiumtellurid (CdTe).

Die Effizienz der Solarzellen hat seit der Entwicklung der ersten Silizium-Solarzelle im Jahr 1954 in den Bell Labs von Chapin, Fuller und Pearson [6] eine beeindruckende Entwicklung hingelegt. Lag die Effizienz ursprünglich noch bei 6 %, werden heutzutage Rekorderffizienzen von bis zu 46 % mit Mehrfachsolarzellen aus III-V-Halbleiterverbindungen verzeichnet [7]. Dabei weisen die Zellen oft eine amorphe, mono- oder polykristalline Struktur auf [8].

Die Herstellungskosten solcher hocheffizienter Zellen sind derzeit so hoch, dass sie wirtschaftlich betrachtet nicht für den Massenmarkt tauglich sind. So lagen beispielsweise im Jahr 2018 die Kosten für 1 W aus einem Solarprojekt im Versorgermaßstab (*utility-scale solar project*) bei ca. \$ 1, während die Kosten für 1 W bei GaAs-Mehrfachsolarzellen \$ 300 betragen [9]. Zur Erlangung der Marktreife müssen die Kosten durch optimierte Prozesstechnologien deutlich gesenkt werden. Da dies in der Praxis oft nur schwer realisierbar ist und das Feld der Anorganik kaum Spielraum für die Entwicklung neuer und innovativer Materialsysteme für die Solarzellenforschung liefert, können organische Solarzellen eine durchaus sinnvolle Alternative zu den anorganischen Solarzellen darstellen.

Organische Photovoltaikbauteile (*organic photovoltaic*, OPV) oder auch organische Solarzellen genannt, sind Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter. Die organischen Halbleiterverbindungen, meist in Form von kleinen Molekülen oder Polymeren, weisen im Vergleich zu den anorganischen Verbindungen, wie z. B. Silizium, deutlich höhere Absorptionskoeffizienten auf. Somit reichen bereits Nanometer dicke Materialschichten aus, um spezifische Wellenlängen des Sonnenspektrums fast vollständig zu absorbieren, sodass die Fertigung von flexiblen Dünnschichtzellen mit geringem Materialeinsatz möglich ist. Da der Synthese von organischen Halbleitern kaum Grenzen gesetzt sind, können lichtabsorbierende organische Halbleiterverbindungen in unterschiedlichen Farben hergestellt und die Transparenz mittels Schichtdicke gesteuert werden, sodass organische Solarzellen auch in ästhetischen Bereichen, wie z. B. der Architektur (Abb. 1.1), eingesetzt werden können.

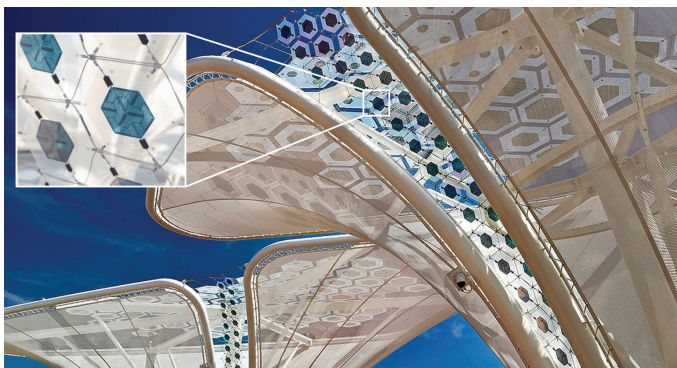


ABBILDUNG 1.1: Darstellung der „solar trees“ mit BELTRIC OPV-Modulen (inneres Bild [10]) im großen Maßstab auf der Weltausstellung EXPO 15 in Mailand Italien [11].

Die Zellarchitektur organischer Solarzellen erlaubt die Herstellung mit verschiedenen Beschichtungsverfahren. Während im Labormaßstab kostenintensive vakuumbasierte Technologien oder materialintensive nasschemische Beschichtungsverfahren, wie z. B. die Rotationsbeschichtung, zum Einsatz kommen, wird für die Massenproduktion organischer Solarzellen versucht, das Rolle-zu-Rolle-Verfahren (R2R) zu verwenden, wodurch die Zellen kostengünstig hergestellt werden könnten [12–14].

2017 förderte das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) das Verbundprojekt EPOS (Erforschung, Entwicklung und Integration materialeffizienter Prozesstechnologien für zukünftige Anwendungen von semi-transparenter Flex-OPV). Ziel des Projekts war es, material- und energieeffiziente R2R-Prozesstechnologien für die Herstellung semi-transparenter OPV unter komplett atmosphärischen Bedingungen aufzubauen [15]. Obwohl zu Beginn befürchtet worden ist, dass die atmosphärischen Bedingungen zu einer erhöhten Degradation der organischen Materialien führen, erzeugten beim Druckverfahren primär große Partikel von ungelösten organischen Substanzen Kurzschlüsse in den Modulen, was zu einer erhöhten Ausfallrate führte. Zusätzlich mussten für relativ kurze Testläufe große Mengen an Lösungen gefertigt werden, die nach einmaliger Verwendung nur schlecht wieder eingelagert werden konnten und somit zu einem hohen Materialverlust führten.

Um einen Beitrag zur Lösung der genannten Problemstellungen zu leisten, soll in der vorliegenden Arbeit das elektrochemische Verfahren zur Herstellung organischer Solarzellen untersucht werden. Dabei soll durch das Anlegen einer externen Spannung zwischen zwei Elektroden eine chemische Reaktion in einer Elektrolytlösung hervorgerufen werden, wodurch die gewünschte Materialschicht auf einer der Elektroden abgeschieden wird. Durch die Integration des elektrochemischen Verfahrens in einen R2R-Prozess könnte die Anzahl an Makropartikeln, sowie der Materialverbrauch erheblich gesenkt werden. Da die effizientesten organischen Solarzellen aus Übergangsmetalloxiden, Polymeren, Polymermischschichten oder kleinen Molekülen aufgebaut werden, muss die elektrochemische Abscheidung dieser Materialklassen gewährleistet sein. Deshalb dient diese Arbeit primär als Machbarkeitsstudie und zeigt, unter welchen Bedingungen eine organische Solarzelle komplett elektrochemisch hergestellt werden kann.

## Gliederung der Arbeit

Nach einer kurzen Einleitung in die Thematik (Kapitel 1) sollen dem Leser in Kapitel 2 die notwendigen Grundkenntnisse zum Verständnis der Funktionsweise von organischen Solarzellen übermittelt werden. Dazu wird zu Beginn das quantenmechanische Orbitalmodell vorgestellt, sodass auf Basis des Modells sowohl die intra-, als auch die intermolekularen Prozesse innerhalb der organischen Halbleiter größtenteils verstanden werden können. Anschließend werden die Prozesse der elektrochemischen Polymerisation beschrieben, da das Verständnis von elektrochemisch erzeugten Redoxprozessen ein elementarer Bestandteil der Arbeit ist. Am Ende des Grundlagenkapitels werden die Funktionsweise der organischen Solarzelle sowie die elektrische Charakterisierung der Zellen näher erläutert.

In Kapitel 3 werden die Beschichtungsverfahren sowie die analytischen Verfahren zur Untersuchung und Auswertung von Einzelschichten und Bauteilen vorgestellt. Bei den Beschichtungsverfahren liegt der Fokus im Wesentlichen auf dem Verfahren der elektrochemischen Abscheidung, wohingegen die Cyclovoltammetrie bei den analytischen Verfahren im Vordergrund steht.

Die elektrochemische Abscheidung der Übergangsmetalloxide Molybdänoxid ( $\text{MoO}_3$ ), Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) auf Indiumzinnoxid (ITO) wird erstmalig in Kapitel 4 vorgestellt. Dazu wird auf die Herstellung der dafür notwendigen Elektrolytlösungen, die Ermittlung der Abscheidopotentiale, sowie die Charakterisierung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten näher eingegangen. Ein wesentlicher Aspekt der Charakterisierung ist dabei die Bestimmung der

Schichtzusammensetzungen mit Hilfe der Röntgen-/ Ultravioletphotoelektronenspektroskopie. Zusätzlich werden die Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften mit konventionell hergestellten Schichten verglichen und die Vor- und Nachteile der elektrochemischen Abscheidung unter chronometrischen und potentiodynamischen Bedingungen aufgezeigt.

Weiter werden in Kapitel 5 die Elektrolytlösungen zur elektrochemischen Abscheidung von P3HT, PEDOT:PSS und PC<sub>71</sub>BM hergestellt. Nach der cyclovoltammetrischen Ermittlung der Abscheidopotentiale werden die Materialien auf ITO abgeschieden und die Einzelschichten charakterisiert. Mit Hilfe der FTIR-ATR-Spektren wird die genaue Zusammensetzung der Schichten ermittelt und mit konventionell abgeschiedenem P3HT, PEDOT:PSS und PC<sub>71</sub>BM verglichen. Zusätzlich werden die elektrischen Eigenschaften mit Hilfe von Hall-Messungen und unipolaren Bauteilen untersucht.

Im vorletzten Kapitel (Kapitel 6) werden zuerst hybride Solarzellen mit unterschiedlichen Zellarchitekturen hergestellt und die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der Zellen aufgezeichnet und ausgewertet. Mit den gewonnen Erkenntnissen wird im letzten Teil eine Zellarchitektur gewählt, die schlussendlich vollständig elektrochemisch umgesetzt wird.

Abschließend werden in Kapitel 7 sämtliche Beobachtungen und Erkenntnisse zusammengefasst und diskutiert. Anschließend wird das Kapitel mit einem Ausblick zu möglichen Vorgehensweisen auf dem Gebiet der elektrochemischen Herstellung organischer Solarzellen abgeschlossen.

## Kapitel 2

# Grundlagen

In dem folgenden Kapitel soll ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben werden, die zum Verständnis der Funktionsweise von organischen Solarzellen notwendig sind. Zu Beginn wird daher eine Grundvorstellung des Orbitalmodells vermittelt, mit dessen Hilfe sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Vorgänge in organischen Verbindungen beschrieben werden. Unter Einbeziehung des Orbitalmodells werden die wesentlichen Eigenschaften organischer Halbleiterverbindungen erläutert und die für die organische Solarzelle relevanten Ladungstransportmechanismen erklärt. In Anbetracht des Schwerpunkts dieser Arbeit, welcher auf der elektrochemischen Abscheidung organischer und anorganischer Verbindungen liegt, wird dann das Verfahren der elektrochemischen Polymerisation für die Herstellung organischer Halbleiterverbindungen beschrieben. Im Anschluss werden die theoretischen Grundlagen zur Lichtabsorption, sowie den Aufbau und die Funktionsweise der hergestellten organischen Solarzellen betrachtet.

### 2.1 Orbitalmodell

Das Orbitalmodell ist ein quantenmechanisches Modell zur Beschreibung der Elektronenverteilung im Atomaufbau [16]. Anders als beim bohrschen Atommodell wird aufgrund der heisenbergsche Unschärferelation angenommen, dass sich die Elektronen nicht auf fest definierten Bahnen, sondern in sogenannten Orbitalen bewegen. Dabei beschreibt das Orbital die dreidimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons um den positiven Atomkern. In Abhängigkeit von der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen entstehen verschiedene Orbitale mit unterschiedlichen diskreten Energiezuständen. Zur mathematischen Beschreibung der Orbitale wird angenommen, dass sich die Elektronen nicht wie Teilchen, sondern wie stehende Wellen in der Atomhülle verhalten (De-Broglie-Beziehung). Die Beschreibung des Elektrons als dreidimensional stehende Welle erfolgt über die dreidimensionale, zeitunabhängige Schrödingergleichung 2.1 [17].

$$\frac{\delta^2\Psi}{\delta^2x^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta^2y^2} + \frac{\delta^2\Psi}{\delta^2z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot (E_{pot} - E_{ges})\Psi = 0 \quad (2.1)$$

Obwohl die Wellenfunktion  $\Psi$  nur ein mathematischer Ausdruck ohne anschauliche Bedeutung ist, kann über das Quadrat der Wellenfunktion ( $|\Psi|^2$ ) die relative Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen in einem bestimmten Volumenelement bestimmt werden. Zur Veranschaulichung wird der Verlauf der Wellenfunktion und die resultierende Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Summe aller Orte im Raum, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons größer oder gleich 90 % ist, bildet das Orbital. Das Beispiel aus Abbildung 2.1

verdeutlicht, dass die räumliche Struktur der Orbitale von der Ordnung bzw. der Anzahl an Nulldurchgängen der Wellenfunktion abhängig ist.

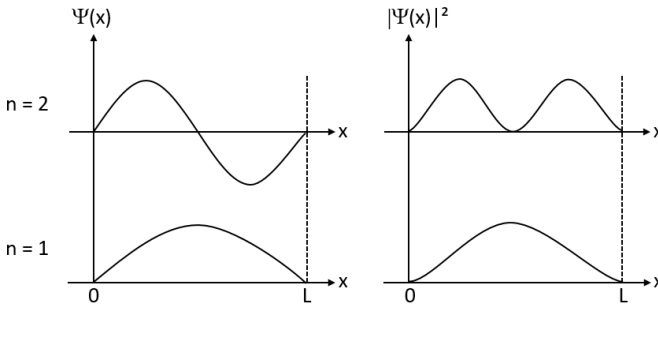


ABBILDUNG 2.1: Darstellung der Wellenfunktion  $\Psi$  des Elektrons für den ersten ( $n = 1$ ) und den zweiten ( $n = 2$ ) Zustand mit der zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2$ . In Anlehnung an [18].

Über eine mathematisch aufwendige Umrechnung der Schrödingergleichung in Polarkoordinaten und der Verwendung eines Separationsansatzes für die Wellenfunktion  $\Psi$ , entstehen drei Differentialgleichungen, dessen Variablen über sogenannte Separationskonstanten, den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ , und  $m$  miteinander verbunden sind [19]. In der Quantenmechanik werden zur vollständigen Charakterisierung des Elektronenzustands im Atom vier Quantenzahlen verwendet. Die ersten drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  entstammen der Schrödingergleichung und resultieren aus der Raumgeometrie, während die vierte Quantenzahl  $s$  anhand des Stern-Gerlach-Experiments nachgewiesen worden ist [20]. Im Detail wird die Quantenzahl  $n$  als Hauptquantenzahl bezeichnet und gibt die verschiedenen Energiestufen eines Elektrons an ( $n = 1, 2, 3$ , usw.). In Hinblick auf das Schalenmodell der klassischen Chemie ist die Hauptquantenzahl  $n$  das Äquivalent zu den Elektronenschalen (K, L, M, etc.) und damit ein Indiz für die relative Größe des Orbitals. Die Nebenquantenzahl  $l$  beschreibt den Drehimpuls eines Elektrons und kennzeichnet weitere Zustände innerhalb einer Schale ( $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ). Anschaulich betrachtet, gibt die Nebenquantenzahl  $l$  Auskunft über die Form des Orbitals ( $l = 0$ : kugelförmig (s-Orbital),  $l = 1$ : hantelförmig (p-Orbital), etc.). Die Magnetquantenzahl  $m$  beschreibt die räumliche Ausrichtung der Orbitale und teilt die Unterschalen in  $2l+1$  weitere Atomorbitale auf ( $m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l$ ). Die letzte Quantenzahl ist die Spinquantenzahl  $s$ . Sie gibt die Eigenrotation des Elektrons an und kann zwei Quantenzustände einnehmen (*spin up*:  $+\frac{1}{2}$ , *spin down*:  $-\frac{1}{2}$ ). Abbildung 2.2 zeigt die räumliche Gestalt der Orbitale für die ersten beiden Hauptquantenzahlen. Die Zuordnung der Elektronen eines Atoms zu den jeweiligen Orbitalen folgt bestimmten Gesetzmäßigkeiten und wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Dabei folgt die Besetzung der Orbitale drei wesentlichen Gesetzen [21]:

1. Im Grundzustand des Atoms erfolgt immer erst die Besetzung der energieärmeren Orbitale mit Elektronen.
2. Jedes Orbital kann mit maximal zwei Elektronen unterschiedlicher Spinquantenzahl besetzt werden (Pauli-Prinzip).

3. Energetisch gleichwertige Orbitale (z. B. die drei entarteten p-Orbitale) werden zuerst einfach, dann doppelt besetzt (Hundsche Regel).

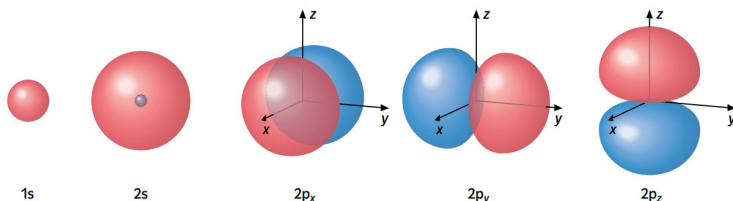


ABBILDUNG 2.2: Darstellung des 1s-Orbitals mit  $n = 1; l = 0; m = 0$ , des 2s-Orbitals mit  $n = 2; l = 0; m = 0$  und den drei entarteten 2p-Orbitalen mit  $n = 2; l = 1; m = -1, 0, 1$ . Entnommen aus [16].

Aus  $N$  Elektronen eines Atoms resultieren somit  $N/2$  Atomorbitale. Bei der Verbindung zweier Atome mit unvollständig besetzten Atomorbitalen kommt es zur Ausbildung einer delokalisierten Elektronenwolke zwischen den beiden Atomkernen und damit zur Ausbildung einer kovalenten Bindung. Dabei überlagern sich die Atomorbitale der an der kovalenten Bindung beteiligten Elektronen und bilden ein Molekülorbital. Mathematisch betrachtet ist das Molekülorbital  $\phi$  eine Linearkombination aus den beteiligten Atomorbitalen  $\psi_i$  (LCAO-Methode) [22].

$$\phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (2.2)$$

Der korrespondierende Koeffizient  $c_i$  gibt den jeweiligen Anteil des Atomorbitals am Molekülorbital an. Aus der numerischen Lösung der Schrödingergleichung folgt, dass aus der Anzahl an Atomorbitalen, welche an einer Verbindung beteiligt sind, die gleiche Anzahl an Molekülorbitalen hervorgeht. Im einfachsten Fall verschmelzen zwei 1s-Atomorbitale zu zwei Molekülorbitalen. Durch die Tatsache, dass die einzelnen Wellenfunktionen sowohl positive als auch negative Werte annehmen können, besteht die Möglichkeit, dass die Wellen sowohl konstruktiv als auch destruktiv interferieren. Bei der konstruktiven Interferenz entsteht ein Molekülorbital, welches energetisch günstiger ist als die beiden einzelnen Atomorbitale. Diese Molekülorbital wird als bindendes Molekülorbital bezeichnet. Umgekehrt dazu entsteht bei destruktiver Interferenz ein antibindendes Molekülorbital, dessen Energie höher ist als die beiden einzelne Atomorbitale. Abbildung 2.3 verdeutlicht, dass im Fall der konstruktiven Interferenz eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit, also eine hohe Elektronendichte, zwischen den Kernpositionen vorliegt, während in der antibindenden Konfiguration eine Knotenebene vorliegt, die den antibindenden Charakter verdeutlicht. Das energetisch höchste besetzte Molekülorbital wird als HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. Im einfachsten Fall führt die Überlagerung von zwei unbesetzten Atomorbitalen mit gleichem Drehimpuls zur Ausbildung von Molekülorbitalen ohne bevorzugte räumliche Ausrichtung, wie es beim Wasserstoff der Fall ist. Allerdings sind die standardisierten Orbitale (s-, p-, d-, usw.) nur eine Lösung der Schrödingergleichung. Aufgrund der Linearität des



Hamiltonoperatoren existieren in der Schrödinger-Gleichung exakte Lösungen durch die Linearkombination von Wellenfunktionen unterschiedlicher Energie.

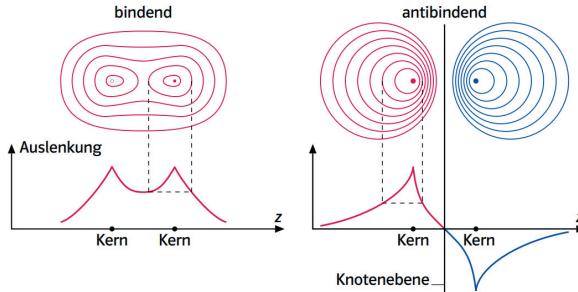


ABBILDUNG 2.3: Bildung des bindenden und antibindenden Molekülorbitals beim Wasserstoffmolekül durch die konstruktive bzw. destruktive Überlagerung der Wellenfunktionen. Die Auslenkung beschreibt den Funktionswert der Wellenfunktion um die Kernverbindungsachse. Entnommen aus [16].

Einfacher gesagt, führt die Überlagerung von Atomorbitalen mit gleicher Hauptquantenzahl aber unterschiedlichem Drehimpuls zu einem neuen Satz von Orbitalen mit gleicher Energie. Diese neuen Orbitale werden Hybridorbitale genannt und sind nur auf Atomorbitale beschränkt [23–25]. Obwohl die Hybridisierung nur ein mathematisches Konstrukt ist und keine physikalische Realität besitzt, hilft es die Bindungsvorgänge in Molekülen besser beschreiben zu können, wie z. B. die Bindungsvorgänge im Methan. Bei der Betrachtung der Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) wird deutlich, dass das Kohlenstoffatom nur zwei freie Valenzelektronen in den p-Orbitalen aufweist. Durch die beiden ungepaarten Valenzelektronen könnte das Kohlenstoffatom theoretisch nur zwei gleichartige Bindungen ausbilden. Untersuchungen am Methan zeigen jedoch, dass im Methan-Molekül vier gleichartige Bindungen vorhanden sind. Um vier Bindungen ausbilden zu können, muss das Kohlenstoffatom auch vier ungepaarte Valenzelektronen besitzen. Dieser Vorgang kann über die  $sp^3$ -Hybridisierung beschrieben werden. Dabei verschmilzt das 2s-Orbital mit den drei entarteten 2p-Orbitalen und bildet in Summe vier  $sp^3$ -Hybridorbitale. Mathematisch wird das Verfahren der linearen Kombination der Atomorbitale zur Bildung der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale über die folgenden Gleichungen beschrieben [26]:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2p_x} + \frac{1}{2}\psi_{2p_y} + \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \quad (2.3)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2p_x} - \frac{1}{2}\psi_{2p_y} + \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \quad (2.4)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2p_x} + \frac{1}{2}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \quad (2.5)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2p_x} - \frac{1}{2}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \quad (2.6)$$

Jede der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale enthält zu 25% s- und zu 75% p-Charakter und besitzt in Summe eine geringere Energie als die Summe der einzelnen Atomorbitale. Dadurch ist die Molekülbindung des Methans energetisch günstiger als die Ausbildung von zwei Bindungen über die unhybridisierten Atomorbitale. Räumlich betrachtet zeigen die vier  $sp^3$ -Hybridorbitale in die vier Ecken eines euklidischen Körpers, sodass sie den Raum um den Atomkern herum abdecken. Dadurch entsteht ein Tetraederwinkel von  $109^\circ$  zwischen den Bindungen. Abbildung 2.4 veranschaulicht die räumliche Form der  $sp^3$ -Hybridorbitale und des Methan-Moleküls.

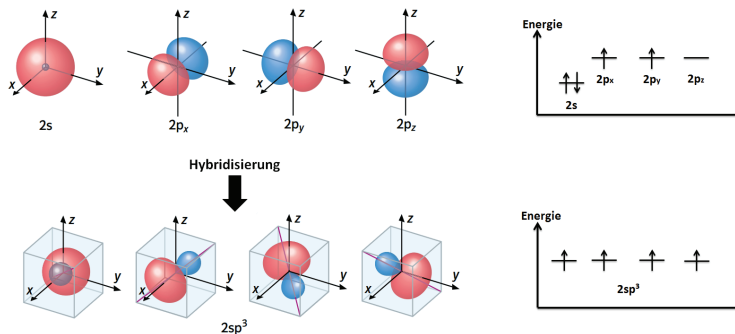


ABBILDUNG 2.4: Links: Räumliche Darstellung und Bildung der  $sp^3$ -Hybridorbitale aus den einzelnen Atomorbitalen; Rechts: Energetische Darstellung der Atom- und Hybridorbitale. Entnommen und abgewandelt aus [16].

Zusätzlich zur  $sp^3$ -Hybridisierung existieren noch weitere Hybridisierungen. Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung entstehen durch die Linearkombination des  $2s$ -Atomorbitals mit den  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitalen drei  $sp^2$ -Hybridorbitale, wobei das  $p_z$ -Atomorbital unverändert bleibt. Dementsprechend entstehen bei der  $sp$ -Hybridisierung durch die Linearkombination des  $2s$ -Atomorbitals mit den  $2p_x$ -Orbitalen zwei  $sp$ -Hybridorbitale, wobei die  $p_y$ - und  $p_z$ -Atomorbitale unverändert bleiben. Die Eigenschaften der drei Hybridisierungen sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

TABELLE 2.1: Geometrische Eigenschaften der  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridorbitale

Hybridorbitalsatz	s:p-Anteil	Bindungswinkel	Winkelgeometrie
$sp^3$	25 : 75 %	$109^\circ$	tetraedisch
$sp^2$	33 : 66 %	$120^\circ$	trigonal-planar
$sp$	50 : 50 %	$180^\circ$	linear

Kohlenstoffatome mit vier Bindungspartnern sind in der Regel  $sp^3$ -hybridisiert. Dabei ist jeder Bindungspartner rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse mit dem Kohlenstoffatom verbunden. Die Bindung auf der Kernverbindungsachse wird im Allgemeinen als  $\sigma$ -Bindung bezeichnet. Daher können Hybridorbitale nur  $\sigma$ -Bindung ausbilden.  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome liegen meist in Verbindungen

mit drei Bindungspartnern vor. Um Edelgaskonfiguration zu erreichen, muss zwischen einem der drei Bindungspartner eine zweite Bindung zum Kohlenstoffatom vorliegen. Die zweite Bindung entsteht durch die Überlappung der verbleibenden  $p_z$ -Orbitale, die senkrecht zur Knotenebene der jeweiligen Atomkerne stehen. Diese Überlappung bildet eine sogenannte  $\pi$ -Bindung aus. Für eine Doppelbindung muss daher immer eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung vorliegen. Der Kausalität entsprechend bilden  $sp$ -hybridisierte Kohlenstoffatome Dreifachbindungen aus und haben jeweils zwei Bindungspartner. Die Dreifachbindung resultiert aus einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindung, wobei die  $\pi$ -Bindungen aus der Überlappung der beiden nicht hybridisierten  $p$ -Orbitale mit dem Bindungspartner entstehen. Verglichen zur  $\sigma$ -Bindung ist die  $\pi$ -Bindung aufgrund der geringeren Überlappung der  $p$ -Orbitale deutlich schwächer. Deshalb besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und der Bindungsanzahl [16].