

# Exzitonendynamik und zeitaufgelöste Fluoreszenz-Photonenstatistik in organischen Halbleitern



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER  
NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK  
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

**Jakob Johannes Schedlbauer**

aus Bogen

im Jahr 2022



Promotionsgesuch eingereicht am: 17.01.2022

Die Arbeit wurde angeleitet von: PD Dr. Jan Vogelsang/ Prof. Dr. John M. Lupton

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Ferdinand Evers
1. Gutachter:	PD Dr. Jan Vogelsang
2. Gutachter:	Prof. Dr. Patrick Nürnberger
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Rupert Huber

Datum Promotionskolloquium: 25.05.2022

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>8</b>
2.1	Photolumineszenz organischer Halbleiter.....	8
2.1.1	$\pi$ -Konjugation.....	8
2.1.2	Exzitonen.....	10
2.1.3	Polaronen.....	15
2.2	Wechselwirkung und Energietransfer zwischen Chromophoren.....	17
2.2.1	Energietransfer und Exzitonendiffusion.....	17
2.2.2	Exziton-Exziton- und Exziton-Polaron-Wechselwirkungen.....	22
2.2.3	Starke Kopplung und elektronische Aggregation.....	25
2.3	Photonenstatistik.....	27
2.3.1	Poisson-Statistik.....	27
2.3.2	Korrelationsfunktion erster und zweiter Ordnung.....	29
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Methodik.....</b>	<b>33</b>
3.1	Ensemblemessungen in Lösung.....	33
3.1.1	Absorptions- und Emissionsspektren.....	33
3.1.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie.....	33
3.2	Konfokale Einzelmolekülspektroskopie.....	35
3.2.1	Probenherstellung und experimenteller Aufbau.....	36
3.2.2	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung.....	40
3.2.3	Polarisationsabhängige Einzelmolekülmessungen.....	43
3.2.4	Aufzeichnung und Analyse von Emissionsspektren.....	45
3.3	Korrelationsanalyse.....	46
3.3.1	Korrelationsanalyse des Photonenstroms einzelner Moleküle.....	46
3.3.2	Mikrozeitaufgelöste Korrelationsanalyse.....	52
<b>4</b>	<b>Leiterartige Polymere.....</b>	<b>56</b>
4.1	Charakterisierung der Modellsysteme in Lösung.....	57
4.2	Charakterisierung und Vergleich leiterartiger Polymere auf Einzelmolekülebene.....	58
4.2.1	Anregungsmodulationstiefe.....	58
4.2.2	Emissionsspektrum und Fluoreszenzlebensdauer.....	60
4.2.3	Photon Antibunching in LPPP und PAL.....	64
4.3	Zusammenfassung und Interpretation.....	66



<b>5</b>	<b>Dynamische Fluoreszenzlöschung in einzelnen Polymeren.....</b>	<b>69</b>
5.1	Statische Photonenkorrelation einzelner PhLPPP-Moleküle .....	70
5.2	Makrozeitaufgelöste Photonenkorrelation einzelner PhLPPP-Moleküle .....	77
5.3	Molekülstatistik .....	81
5.4	Analyse der selektiven Exziton-Polaron-Annihilation in LPPP.....	86
5.5	Zusammenfassung und Interpretation .....	89
<b>6</b>	<b>Exzitonendynamik in LPPP-Nanopartikeln .....</b>	<b>92</b>
6.1	Kontrollierte Herstellung und Charakterisierung von LPPP-Nanopartikeln.....	92
6.2	Fluoreszenzlöschung in LPPP-Nanopartikeln .....	97
6.2.1	Effizienz der Singulett-Polaron-Annihilation .....	97
6.2.2	Mikrozeitaufgelöste Photonenstatistik von LPPP-Nanopartikeln.....	98
6.3	Triplett-Polaron-Annihilation.....	102
6.4	Zusammenfassung und Interpretation .....	105
<b>7</b>	<b>Zeitaufgelöste Photonenstatistik unter Doppelpulsanregung .....</b>	<b>107</b>
7.1	Zugrundeliegendes Messprinzip.....	108
7.1.1	Vergleich mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung .....	109
7.1.2	Limitierungen der Lebenszeitmessung unter Doppelpulsanregung .....	113
7.2	Zeitliche Auflösung von nichtstrahlenden Relaxationswegen .....	117
7.2.1	Abschätzung der Transferraten und Messungen an immobilisierten Molekülen.....	119
7.2.2	Bestimmung der Transferraten in Lösung.....	121
7.3	Zeitliche Auflösung von plasmonisch verstärkter Fluoreszenz.....	125
7.4	Zusammenfassung und Interpretation .....	129
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>137</b>
A	Keto-Defektemission in PhLPPP	
B	Selektive Triplett-Polaron-Annihilation in einzelnen MeLPPP- Molekülen	
C	Abhängigkeiten der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude	
D	Publikationsliste	
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>143</b>
<b>11</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>159</b>



# 1 Einleitung

In einer Vielzahl von Gelegenheiten begegnen uns im Alltag Prozesse, welche durch die Energie von Licht angetrieben werden. Die Aufnahme dieser Energie durch Pigmentmoleküle in unseren Augen ermöglicht es uns, das Licht selbst und die Welt um uns herum wahrzunehmen [1, 2]. Vom Strahl der Sonne [3] über den Schein einer Flamme [4] bis zum leuchtenden Smartphone Display [5] finden wir Beispiele von Lichtquellen, welche die Menschheit in verschiedensten Epochen auf beinahe spirituelle und religiöse Weise in ihren Bann zogen. All diese Situationen, seien sie nun von zentraler und elementarer Wichtigkeit für unser (Über)Leben oder auch nicht, zeugen von der faszinierenden Physik, welche der Licht-Materie-Wechselwirkung zugrunde liegt. Trifft das oszillierende elektrische Feld eines Photons geeigneter Energie auf ein Elektron in einem Atom, so kann dieses die Energie des Lichtes aufnehmen. Konkret kann die Absorption eines Photons zur Anhebung des Elektrons in einen energetisch höher gelegenen Zustand [6] führen. Das Beispiel der Photosynthese zeigt, wie die absorbierte Photonenenergie in chemischen Verbindungen gespeichert werden kann [7]. Auch in Photovoltaikanlagen wird das Sonnenlicht in Form von elektrischem Strom nutzbar gemacht [8]. Durch den umgekehrten Prozess, also der Emission von Licht, senkt das Elektron unter Abgabe eines Photons seine Energie wieder ab [6, 9]. Der Zyklus von Absorption und die darauffolgende Emission von Licht wird als Photolumineszenz (PL) bezeichnet [10, 11]. Die Umgebung des betrachteten Elektrons, sei dies ein Atom, ein Molekül oder ein Kristall, bestimmt wie genau Absorption und Emission gestaltet sind [12-15]. Dies beinhaltet sowohl deren spektrale Verteilung als auch die Übergangsraten zwischen den beteiligten Zuständen [16, 17].

Durch die energetische Anhebung eines Elektrons, etwa in ein höheres Orbital eines Farbstoffmoleküls oder in das Leitungsband eines kristallinen Halbleiters, fehlt selbiges in seinem Ausgangszustand. Diese Fehlstelle, auch Loch genannt, ist positiv geladen und formt mit dem Elektron ein sogenanntes Exziton [18]. Die darauffolgende spontane Emission wird umgekehrt als Rekombination des gebundenen Elektron-Loch-Paares beschrieben [19-21]. Je nach Oszillatorstärke dieses Übergangs ergibt sich die Photolumineszenzlebensdauer  $\tau_{PL}$  [9]. Wird ein einzelnes Farbstoffmolekül betrachtet, so kann dieses vereinfacht dargestellt entweder im Grundzustand oder im angeregten Zustand vorliegen. Eine endlich hohe Lebensdauer des Exzitons beschränkt somit die maximale Emissionsrate mit  $\tau_{PL}^{-1}$  [22] nach oben, wodurch sich der emittierte Photonenstrom als eine Abfolge zeitlich strikt voneinander getrennter einzelner Photonen darstellt. Diese Eigenschaft wird als Photon Antibunching bezeichnet und zeugt von der nichtklassischen Entstehung des Lichtes im betrachteten Zwei-Niveau-System. Der experimentelle Nachweis von Einzelphotonenemission gelang erstmals in den 1970er Jahren in Fluoreszenzexperimenten an Natrium Atomen [23].

Dieser Effekt ist aber nicht nur auf Atome oder kleine Farbstoffmoleküle [24] beschränkt, sondern auch in mesoskopischen Objekten nachweisbar. Neben zahlreichen anderen Beispielen lassen sich hier Systeme mit einer räumlichen Ausdehnung von  $\sim 10$  nm bis  $\sim 1$   $\mu$ m, wie etwa Perowskit-Nanokristalle oder Halbleiterstrukturen reduzierter Dimensionen, nennen [25, 26]. Die Emission einzelner Photonen ist hier nur möglich, falls zwischen mehreren Exzitonen auf der Zeitskala ihrer Lebensdauer effiziente Annihilation stattfindet [27]. In Analogie zur Auger-Rekombination in einem Atom kommt es bei

diesem Prozess zunächst zu einer nichtstrahlenden Rekombination eines Elektron-Loch-Paares. Die frei gewordene Energie hebt ein weiteres Exziton in einen höher gelegenen Zustand an, welches diese zusätzliche Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgibt. Schlussendlich kann von beiden ursprünglich vorhandenen Exzitonen höchstens ein Photon abgegeben werden. Dieser Prozess wird allgemein als Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) bezeichnet und eröffnet zum Beispiel in organischen Halbleiterbauteilen einen erheblichen Verlustkanal [28], da die Energie exzitonischer Zustände durch Abgabe von Wärme verloren geht.

Annihilationsprozesse tragen besonders bei hohen Exzitonendichten zu deren nichtstrahlenden Rekombination bei, was sich in einer sublinearen Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsrate widerspiegeln kann [29]. Im Allgemeinen spielen jedoch die Spinkonfigurationen der beteiligten Zustände eine entscheidende Rolle, was anschaulich am Anwendungsbeispiel einer organischen Leuchtdiode (OLED) diskutiert werden kann. In eine dünne Schicht eines organischen Halbleitermaterials werden an zwei Elektroden Ladungen injiziert. Durch die Coulombanziehung bilden Elektron und Loch zunächst schwach gebundene Radikalpaare und schlussendlich Exzitonen aus. Diese können je nach Spinkonfiguration Singulett- oder Triplettcharakter aufweisen, deren strahlender Zerfall die Lichtemission des Bauteils bestimmt [30, 31]. Die Annihilation zwischen Exzitonen untereinander (EEA) oder zwischen Exzitonen und im Bauteil verbleibenden freien Ladungsträgern (ECA<sup>i</sup>), welche auch als Polaronen bezeichnet werden, limitiert jedoch die strahlenden Zerfallswege und damit den Wirkungsgrad der OLED [32]. Innerhalb der letzten Jahrzehnte gelang es, durch Kombination verschiedenster Messmethoden, wie etwa zeitaufgelösten Photolumineszenz- oder Magnetresonanzexperimenten, die einzelnen Beiträge dieser Annihilationsprozesse aufzulösen und deren Einfluss auf makroskopische Größen, wie etwa der Lichtausbeute einer OLED, nachzuvollziehen [33-35]. So konnte für diverse Materialsysteme herausgestellt werden, welche Annihilationsprozesse den größten Verlustkanal darstellen und welche Abhängigkeiten diese von den Betriebsbedingungen des Bauteils, wie etwa der Ladungsträgerdichte, zeigen. Für das Verständnis der mikroskopischen Zusammenhänge dieser Prozesse sind zwei Dinge von elementarer Bedeutung. Zum einen bestimmt der zugrundeliegende Mechanismus den Abstand der Exzitonen, für den effiziente Annihilation stattfinden kann. Man spricht vom sogenannten Interaktionsradius  $R_{EEA}$ . Ist die Ausdehnung des Systems und der mittlere Exzitonabstand deutlich größer als  $R_{EEA}$ , so muss zuvor eine Annäherung der Anregungen erfolgen. In letzterem Fall wird von einem diffusionsgetriebenen Prozess gesprochen, welcher somit stark von der Beweglichkeit der Exzitonen abhängig ist [36]. Sowohl die Diffusion als auch der zugrundeliegende Annihilationsschritt selbst hängen von der Spinkonfiguration ab. Zeigen die jeweiligen Zustandsänderungen während des Energietransfers ein nicht verschwindendes Übergangsdipolmoment<sup>ii</sup>, kann der Prozess durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung getrieben werden [37]. Entscheidend ist, dass für diesen Prozess der Interaktionsradius hohe Werte im Bereich mehrerer Nanometer aufweisen kann [38]. Ist jedoch ein dipolverboteener Übergang bei der Annihilation erforderlich, so kann diese nur durch Austausch von Elektronen erfolgen. Hierfür ist ein endlicher Überlapp der Orbitale erforderlich, wodurch die Reichweite des Energietransfers auf wenige Ångström beschränkt ist [39].

Ein besonders spektakuläres Beispiel effizienter EEA gaben Högele *et al.*, indem sie nahezu perfekte Einzelphotonenemission von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT)<sup>iii</sup> mit mehreren Hundert Nanometer Länge nachwiesen [40]. Die räumliche Ausdehnung der Exzitonen kann je nach Durchmesser

---

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: exciton-charge-annihilation

<sup>ii</sup> Dies ist bei Übergängen innerhalb der gleichen Spin-Multiplizität gegeben.

<sup>iii</sup> Abkürzung aus dem Englischen: carbon nanotube

---

der Nanoröhre im Bereich einiger Nanometer liegen [41]. Demnach wäre es möglich und zu erwarten, dass sich mehrere Anregungen zur selben Zeit auf dem Nanoröhrchen befinden und zur Emission beitragen können. In PL-Experimenten an diesem Materialsystem konnte jedoch eine Exzitondiffusionslänge von mehreren Hundert Nanometern bestimmt werden [42]. Durch diese hohe Beweglichkeit der Exzitonen wird auch eine effiziente Wechselwirkung zwischen ihnen ermöglicht [43] und es kann selbst bei einem großen CNT Einzelphotonenemission beobachtet werden [44]. Viele der bemerkenswerten Eigenschaften von CNT lassen sich auf ihre strukturelle Stabilität zurückführen, welche wiederum mit der chemischen Struktur verknüpft ist [45]. Die Kohlenstoffatome sind in der hexagonalen Anordnung gänzlich  $sp^2$ -hybridisiert, wodurch in der zylindrischen Form Verdrehungen oder Rotationen zwischen einzelnen Segmenten stark unterdrückt werden [46]. Dies trägt dazu bei, dass in CNT sowohl hohe Wärme- als auch hohe elektrische Leitfähigkeiten nachgewiesen werden konnten [47, 48].

Ein CNT kann als Makromolekül aufgefasst werden, das aus kovalent gebundenen Wiederholeinheiten aufgebaut ist. Diese Beschreibung trifft ebenso auf die Materialklasse der konjugierten Polymere (KP) zu [48-50]. In diesem Materialsystem sind die Elektronen der überlappenden  $\pi$ -Orbitale delokalisiert, wodurch optische Übergänge im sichtbaren Spektralbereich ermöglicht werden [51]. Die Monomeinheiten solcher Polymere sind typischerweise durch einzelne kovalente Bindungen miteinander verknüpft, welche eine gewisse Beweglichkeit der verbundenen Segmente, zum Beispiel durch Rotationsfreiheitsgrade, zulassen [49, 52, 53]. Durch diese Flexibilität kann eine Polymerkette in verschiedenen Konformationen, wie etwa in einer stark gekrümmten oder verdrehten Form vorliegen [54]. Das  $\pi$ -Elektronensystem des Polymers kann hierdurch unterbrochen werden, wobei die resultierenden Teilstücke als Chromophore bezeichnet werden [55]. Eine Verbindung der einzelnen Wiederholeinheiten mit mehreren kovalenten Bindungen beschränkt jedoch diese Freiheitsgrade in der Morphologie. In diesem Fall wird von leiterartigen konjugierten Polymeren gesprochen. Durch ihre verzweigte Struktur stellen diese Moleküle im Hinblick auf ihre Rigidität ein Verbindungsstück zwischen KP und CNT dar [50]. Seit den 1970er Jahren wurde die Synthese und Charakterisierung neuartiger leiterartiger KP immer weiter vorangetrieben, wodurch für diese Materialklasse neue Anwendungsgebiete und Einsatzmöglichkeiten erschlossen wurden [56, 57]. Ein besonderer Vertreter dieser Gruppe von Molekülen ist das leiterartige Poly(para-phenylen) (LPPP), welches erstmals Anfang der 1990er Jahre von Scherf *et al.* vorgestellt wurde [58]. In zahlreichen darauffolgenden Studien zu diesem Polymer wurde herausgearbeitet, dass sich LPPP durch Punkte wie einer niedrigen Defektdichte – sowohl strukturelle als auch chemische Defekte –, hoher Quantenausbeute – sowohl in Photo- als auch Elektrolumineszenz – und hoher Ladungsträgermobilität auszeichnet [59]. Eine Besonderheit dieses Moleküls liegt darin, dass durch das Einbringen extrem geringer Konzentrationen (80 ppm) des Elementes Palladium, Phosphoreszenz beobachtet werden kann [60]. Der dipolverbotene strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen wird durch die lokal erhöhte Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht. In diesem Prozess spielt erneut die Exzitonendiffusion eine entscheidende Rolle, da erst durch diese die gebildeten Triplett-Exzitonen zu den wenigen Pd-Stellen gelangen und somit zur Phosphoreszenz beitragen können [60, 61]. Auch im Rahmen dieser Arbeit steht das Polymer LPPP im Mittelpunkt, wobei die Photophysik von einzelnen isolierten Ketten mittels Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie untersucht werden soll. In Analogie zu CNT eröffnet sich die Frage, wie sich die rigide Struktur von LPPP auf dessen Photolumineszenz auswirkt. Besonders entscheidend ist die oben angesprochene Exzitonendiffusion. Im makroskopischen Molekülfilm bedingt die Triplett-Diffusion, zusammen mit der erhöhten Spin-Bahn-Wechselwirkung an den Pd-Atomen, die Phosphoreszenz. Allerdings ist ungeklärt, wie sich dieser Sachverhalt innerhalb einer einzelnen Polymerkette darstellt beziehungsweise

ob der Einfluss des eingebrachten Palladiums auch in einzelnen Ketten nachweisbar ist. Weiterhin stellt sich die Frage, inwiefern effiziente Exziton-Exziton-Annihilation in isolierten LPPP-Ketten auftritt. In Studien zu diesem Materialsystem ist bisher ungeklärt, ob auch in LPPP – analog zur Situation in CNT – Einzelphotonenemission beobachtet werden kann.

Die separate Untersuchung von Diffusion, Exziton-Exziton- und Exziton-Ladungs-Annihilation im Ensemble stellt eine experimentelle Herausforderung dar. All diese Prozesse laufen in einem Bauteil wie einer OLED parallel ab, wodurch quantitative Modelle bei der Datenanalyse unabdingbar sind [62, 63]. Allerdings besteht bei Messungen an einem einzelnen Molekül die Möglichkeit, diese Annihilationsprozesse getrennt voneinander zu betrachten, was in Abbildung 1-1 veranschaulicht wird.

Durch wiederholte optische Anregung eines Moleküls wird durch den strahlenden Zerfall der gebildeten Singulett-Exzitonen die Emission von Licht herbeigeführt. Das konstante Emissionsverhalten kann jedoch durch Annihilationsprozesse gestört werden, wie in Abbildung 1-1 am Beispiel eines gebildeten Triplett-Exzitons dargestellt wird. Während der Lebenszeit des Triplett-Exzitons geht die Intensität sprunghaft zurück. Somit stellt die PL-Intensität eine einfach zugängliche Observable dar, um das Auftreten von EEA nachvollziehen zu können.

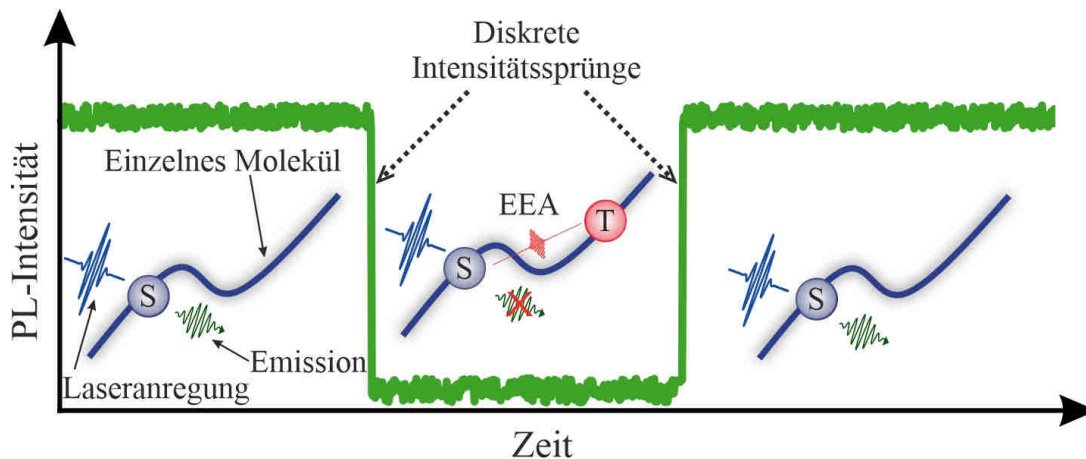


Abbildung 1-1 Einfluss von Exziton-Exziton-Annihilation auf die Photolumineszenz einzelner Moleküle: Schematischer Verlauf der PL-Intensität (grün) eines einzelnen Moleküls (blaue Linie) als Funktion der Zeit. Unter Laseranregung führt der strahlende Zerfall von Singulett-Exzitonen (blaue Kugeln) zu einer konstanten Emissionsrate. Entsteht ein Triplett-Exziton (rote Kugel) auf dem Molekül bricht die Emission durch EEA ein (mittlerer Bereich).

Die Dauer, über welche der Intensitätsrückgang auftritt, ist für den zugrundeliegenden Prozess charakteristisch, wodurch verschiedene Annihilationsmechanismen voneinander abgegrenzt werden können. Eine quantitative Analyse der Intensitätsfluktuationen, und damit der EEA, kann durch die am Beispiel der CNT erwähnte Photonenzustatistik erfolgen [64]. Der Photonenstrom eines multichromophoren – die Anzahl an möglichen Anregungen zu gleicher Zeit sei hier als hoch angenommen – Systems, in welchem keine EEA oder ECA stattfindet, folgt in erster Näherung der Poisson-Statistik. Die gemessenen Zeiten zwischen je zwei detektierten Photonen sind also gleichverteilt. Eine zeitweise Unterbrechung des Photonenstroms durch EEA verändert diesen Umstand und es kommt zu einer Abweichung von der Poisson-Erwartung. Die Untersuchung dieser spezifischen Signaturen in der Photonenzustatistik steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Es werden bestehende Mess- und

---

Analyseverfahren aufgegriffen und erläutert, wie deren gezielter Einsatz sowie Weiterentwicklungen dieser Methoden dazu beitragen können, ein mikroskopisches Verständnis von Exziton-Exziton-Wechselwirkungen innerhalb eines Makromoleküls zu erhalten.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Licht-Materie-Wechselwirkung in organischen Halbleitern vorgestellt. Es wird darauf eingegangen, wie Absorption und Emission in  $\pi$ -konjugierten Makromolekülen ermöglicht werden und welche elektronischen Zustände die PL bestimmen. Die Energietransfermechanismen, welche sowohl der Exzitonendiffusion als auch der EEA zugrunde liegen, werden eingeführt bevor die Grundzüge der Photonenstatistik anhand der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}$  erklärt werden.

Das dritte Kapitel dieser Arbeit behandelt die verwendeten Materialien und experimentellen Methoden. Dies beinhaltet insbesondere die konfokale Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. Neben der Probenherstellung und dem experimentellen Aufbau wird die Analyse des aufgezeichneten Photonenstroms vorgestellt. Besonderes Augenmerk liegt erneut auf der Photonenstatistik, wobei ein wichtiges Teilgebiet von dieser die mikrozeitaufgelöste Korrelationsanalyse ist. Wie kürzlich gezeigt wurde, kann in gepulsten PL-Experimenten an einzelnen Molekülen die sogenannte Mikrozeit, also die Zeit zwischen Anregung und Detektion eines Photons genutzt werden, um Annihilationsprozesse über die Zeit hinweg darzustellen [65]. Werden bei der Analyse nur späte Photonen berücksichtigt, so ist zum Beispiel die Ausprägung des Photon Antibunchings in diesen deutlich stärker als bei frühen, da mehr Zeit für das Auftreten von EEA zur Verfügung stand. In diesem Kontext wird ebenfalls ein Formalismus zur zeitaufgelösten Analyse der Singulett-Triplett-Annihilation eingeführt.

In Kapitel 4 werden zunächst die untersuchten Moleküle vorgestellt. Der Arbeitsgruppe von Prof. Scherf<sup>i</sup> gelang kürzlich die Synthese eines neuartigen Leiterpolymeres mit einem polyacenartigen Molekülrückgrat (PAL) [66]. Dieses Molekül ist besonders aus Sicht der Synthese von Bedeutung, da die Herstellung stabiler, unsubstituierter Polyacene mit vielen Wiederholeinheiten eine Herausforderung darstellt [67, 68]. Polyacene mit einer hohen Zahl an Wiederholeinheiten sind extrem reaktiv und instabil bei Umgebungsbedingungen. Im Jahr 2020 wurden Untersuchungen zu dem bislang längsten Polyacene mit 12 Wiederholeinheiten vorgestellt [68]. Auch wenn sich die Konjugationspfade in PAL durch die angebrachten Seitengruppen von reinem Polyacenen unterscheiden, repräsentiert das neuartige Molekül PAL dennoch ein eindrucksvolles Beispiel eines schmalen Kohlenstoff-Nanobandes (Carbon Nanoribbons). Diesem Molekül wird das bereits erwähnte leiterartige LPPP gegenübergestellt und herausgearbeitet, welchen Einfluss die Rigidität beider Polymere und die daraus hervorgehenden Unterschiede in der Morphologie einzelner Ketten auf deren Photophysik haben. Es konnte gezeigt werden, dass in einzelnen PAL-Ketten ein erhöhtes Maß an struktureller Unordnung vorliegt [66]. Weiterhin wurde im Vergleich zu LPPP eine deutlich verringerte Effizienz der EEA, dargestellt am Grad des Photon Antibunchings, in PAL festgestellt.

Die in LPPP auftretende Fluoreszenzlöschung durch Triplett-Exzitonen und Polaronen steht im Mittelpunkt von Kapitel 5. Eine bislang ungeklärte Frage ist, welchen Einfluss das in LPPP eingebrachte Palladium auf die Photophysik eines einzelnen Polymers hat. Durch Elementaranalyse konnte die Konzentration etwa zu einem Palladiumatom pro 90 LPPP-Ketten abgeschätzt werden [60]. Aus diesem Grund werden die Be- und Entvölkerungsraten von Triplett-Exzitonen an einer hohen Zahl von einzelnen LPPP-Molekülen mittels Korrelationsanalyse bestimmt. Der Datensatz wird im Hinblick auf

---

<sup>i</sup> Prof. Dr. Ullrich Scherf – Bergische Universität Wuppertal – Makromolekulare Chemie & Institut für Polymertechnologie

Unterschiede des Blinkverhaltens zwischen einzelnen Molekülen ausgewertet und nach Subpopulationen untersucht. Weiterhin wird auf die Wechselwirkung zwischen Triplett-Zuständen und Polaronen in einzelnen LPPP-Ketten eingegangen. Es wird gezeigt, dass Polaronen in diesem Materialsystem über einen Zeitraum von mehreren Sekunden Triplett-Zustände effizient entvölkern können, ohne dabei die Fluoreszenz zu unterdrücken [69]. Diese selektive Triplett-Polaron-Annihilation wurde in dieser Ausprägung bisher nicht beobachtet. Zur näheren Beschreibung wird dieses Phänomen zunächst anhand einer hohen Molekülstatistik herausgearbeitet und mit bestehenden Studien zu diesem Thema verglichen.

Bis zu diesem Punkt wurden EEA und ECA nur innerhalb einer Polymerkette behandelt, also intramolekular. In Kapitel 6 wird zusätzlich beleuchtet, wie sich die Effizienz dieser Prozesse ändert, falls beide Annihilationspartner auf unterschiedlichen Molekülen, also intermolekular, lokalisiert sind. Experimentell wird dieser Frage durch Herstellung von Nanopartikeln, bestehend aus einer bestimmten Anzahl einzelner LPPP-Ketten, nachgegangen. Solche Nanopartikel ermöglichen es, den Übergang der photophysikalischen Prozesse vom einzelnen Polymer hin zum makroskopischen Molekülfilm nachzuvollziehen. Im Zuge dieser Messreihe werden die Raten für EEA und ECA als Funktion des Interaktionsvolumens durch den Einsatz der mikrozeitaufgelösten Photonenstatistik ermittelt. Die extrahierten Parameter zeigen gute Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Literaturwerten im Ensemble. Diese Messergebnisse stellen die Grundlage dar, um die in Kapitel 5 an einzelnen Molekülen beobachtete Dynamik von Triplett-Exzitonen anhand ausgedehnter Nanopartikel weiter untersuchen zu können [70].

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit behandelt den Zusammenhang zwischen dem Photon Antibunching und der Fluoreszenzlebensdauer eines Moleküls. Tritt in einem Molekül perfekte Einzelphotonemission auf, so bedeutet dies, dass innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes nur ein einzelnes Exziton zur Emission beitragen kann. Befindet sich das Molekül zu einer bestimmten Zeit im angeregten Zustand, so nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass eine weitere Absorption auch zu einem weiteren emittierten Photon führt, exponentiell – gemäß der Lebensdauer des angeregten Zustandes – mit der Zeit zu. Diese Überlegung stellt die Grundlage einer neuen experimentellen Herangehensweise zur Messung der PL-Lebenszeit einzelner Moleküle dar. Darauf aufbauend wird in Kapitel 7 dieser Arbeit weiter ausgeführt, wie durch Anregung eines einzelnen Moleküls mit zwei durch einen einstellbaren Zeitversatz voneinander getrennten Laserpulsen die Fluoreszenzlebensdauer anhand des Photon Antibunchings gemessen werden kann [71]. Der Vorteil dieser neuartigen experimentellen Methode, auch als FeDEx<sup>i</sup> bezeichnet, liegt darin, dass die erreichbare Zeitauflösung einzig durch die Pulsbreite des verwendeten Anregungslasers limitiert ist und nicht durch den verwendeten Detektor. Typischerweise ist die Darstellung einer Zerfallskinetik im Bereich weniger 10 ps mit derzeit verfügbaren Detektoren nur bedingt auf Einzelmolekülebene möglich. Ebenso wie andere Anrege-Abfrage-Experimente weist auch FeDEx ein zeitliches Auflösungsvermögen auf der Skala der Pulsdauer des gewählten Anregungslasers auf, die für typische fs-Lasersysteme im sichtbaren Wellenlängenbereich auf der Größenordnung von <100 fs liegt [72]. Nach einer Erläuterung des Messprinzips wird eine Vergleichsmessung zu herkömmlicher zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung an einem Modellmolekül vorgestellt. Diese Messung bestätigt, dass die Abhängigkeit des Photon Antibunchings von der Zeitdifferenz beider Anregungspulse mit dem Fluoreszenzzerfall quantitative Übereinstimmung zeigt. Anhand dieses Datensatzes werden weiterhin die Limitierungen der vorgestellten Messmethode, wie etwa das Signal-zu-Rausch-Verhältnis oder die Pulsbreite des Anregungslasers erörtert. Mit FeDEx

---

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Femtosecond Double Excitation



---

können allerdings auch nichtstrahlende Zerfallswege aufgelöst werden. Konkret wurde die intramolekulare Energietransferrate in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung an immobilisierten Molekülen sowie in diffusionsbasierten Lösungsmessungen untersucht. Zuletzt wird gezeigt, dass FeDEx ein vielversprechendes Werkzeug auf dem Gebiet der plasmonischen Fluoreszenzverstärkung darstellen kann. Die Positionierung eines Fluorophors in einem plasmonischen Hotspot erhöht sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsrate stark. Letzteres äußert sich in einer signifikanten Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer bis in den Bereich weniger Pikosekunden. Besonders auf Einzelmolekülebene ist eine zeitliche Auflösung dieser ultraschnellen Fluoreszenzzerfälle herausfordernd. Mittels FeDEx gelingt es jedoch, die PL einzelner Cy7-Farbstoffe in einem Hotspot, welcher durch die Bindung zweier Goldnanopartikeln an ein DNA-Gerüst aufgebaut ist, über die Zeit darzustellen. Mit hoher Genauigkeit können somit in dieser Probe Werte der PL-Lebensdauer zwischen 17 ps und 85 ps gemessen und Unterschiede zwischen einzelnen Molekülen herausgearbeitet werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit werden grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter durch Photolumineszenz-Experimente auf der Ebene einzelner Moleküle untersucht. Die Lichtemission gibt über jene Prozesse Aufschluss, die innerhalb eines Moleküls nach der Absorption von Photonen stattfinden. Um die im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten Messungen verstehen und richtig interpretieren zu können, müssen zunächst die theoretischen Grundlagen und Modelle zur Beschreibung  $\pi$ -konjugierter Systeme erläutert werden. Dazu wird in Kapitel 2 vorgestellt, wie die halbleitenden Eigenschaften in diesen Materialien entstehen und welche elektronischen Übergänge dadurch ermöglicht werden. Dies beinhaltet die Betrachtung des Exziton-Modells sowie der Interaktion zwischen angeregten Zuständen, insbesondere im Hinblick auf Mechanismen, die zur Fluoreszenzlöschung beitragen können. Zuletzt wird ein Überblick über die Emissionscharakteristik einzelner Moleküle gegeben und das Prinzip der Korrelationsanalyse diskutiert.

### 2.1 Photolumineszenz organischer Halbleiter

#### 2.1.1 $\pi$ -Konjugation

Die wichtigsten Eigenschaften organischer Halbleiter können anhand einer Kette aus Kohlenstoffatomen, welche abwechselnd mit Einfach- und Doppelbindungen verbunden sind, herausgearbeitet werden [51]. In dieser sind alle Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert, wobei die Hybridorbitale starke  $\sigma$ -Bindungen zwischen benachbarten Atomen ausbilden [73]. Die Hybridisierung und die Geometrie der resultierenden Hybridorbitale sind in Abbildung 2-1 (a) und (b) illustriert. Zu Kohlenstoffdoppelbindungen tragen weiterhin die verbleibenden  $p_z$ -Orbitale bei. Diese ragen senkrecht aus der Molekülebene heraus und bilden durch ihren Überlapp miteinander eine sogenannte  $\pi$ -Bindung aus [74], wie am Beispiel des Ethens in Abbildung 2-1 (c) und (d) zu sehen ist. Das neu gebildete  $\pi$ -Orbital entsteht – genau wie bei  $\sigma$ -Bindungen – durch eine Linearkombination der beteiligten Atomorbitale (LCAO<sup>i</sup>). Je nach Vorzeichen der Atomorbitale wird zwischen bindenden ( $\sigma$  oder  $\pi$ ) und nichtbindenden Molekülorbitalen ( $\sigma^*$  oder  $\pi^*$ ) unterschieden. Aufgrund der Tatsache, dass in bindenden Orbitalen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den beteiligten Atomen am größten ist, stellt sich diese Konfiguration am energetisch günstigsten dar. In einer wiederholten Abfolge von abwechselnden Einfach- und Mehrfachbindung führt der Überlapp der atomaren  $p_z$ -Orbitale zu einer Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen, wodurch von einem  $\pi$ -konjugierten Elektronensystem gesprochen werden kann [51]. Im Falle der ausgedehnten Kohlenstoffkette ist ersichtlich, dass alle gebildeten bindenden Molekülorbitale voll besetzt sind. Das energetisch höchstgelegene  $\pi$ -Orbital wird demnach als HOMO<sup>ii</sup> bezeichnet. Das erste nichtbindende  $\pi^*$ -Orbital stellt das sogenannte LUMO<sup>iii</sup> dar. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird als die Bandlückenenergie  $E_G$  bezeichnet.

---

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: **L**inear **c**ombination of **a**tomic **o**rbitals

<sup>ii</sup> Abkürzung aus dem Englischen: **H**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital

<sup>iii</sup> Abkürzung aus dem Englischen: **L**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital

Je mehr atomare  $p_z$ -Orbitale zum Molekülorbital beitragen, desto größer ist die Anzahl an möglichen Linearkombinationen (Abbildung 2-1 (e)). Es kommt zu einer starken Auffächerung der energetischen Position möglicher  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale, was mit einer Verringerung der Bandlücke verbunden ist [51, 75]. In erster Näherung entspricht dies der Situation eines Teilchens in einem Potentialkasten [76], in dem mit größerer Ausdehnung des Potentialtopfes die Energiedifferenz zwischen den möglichen Zuständen sinkt.

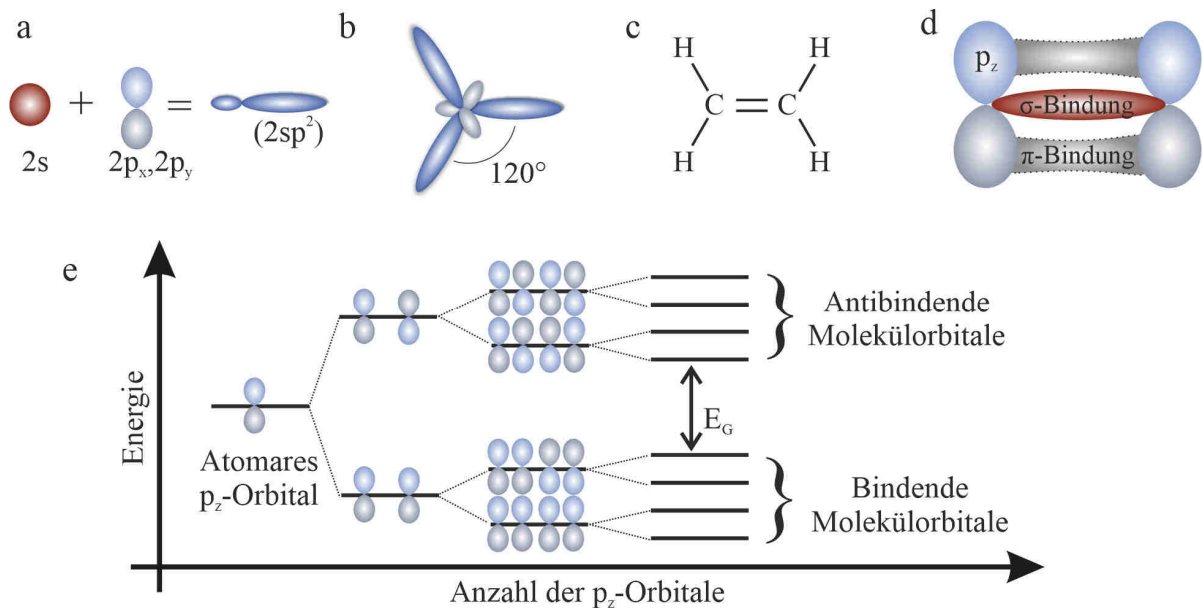


Abbildung 2-1  $\pi$ -Konjugation in organischen Halbleitern: (a) Gehen benachbarte Kohlenstoffatome eine Doppelbindung ein, so mischt das ( $2s$ )-Orbital mit zwei ( $2p$ )-Orbitalen und es kommt zur Ausbildung von drei ( $2sp^2$ )-Hybridorbitalen. (b) Diese Hybridorbitale liegen in einer Ebene und weisen einen Zwischenwinkel von  $120^\circ$  zueinander auf. (c) Strukturformel von Ethen ( $C_2H_4$ ). (d) Die  $C=C$  Doppelbindung entsteht durch Überlagerung zweier ( $2sp^2$ )-Hybridorbitale ( $\sigma$ -Bindung) und durch Überlagerung der verbleibenden, senkrecht zur Molekülebene orientierten  $p_z$ -Orbitale ( $\pi$ -Bindung). (e) Energiediagramm von bindenden und antibindenden Molekülorbitalen: Mit zunehmender Anzahl der beteiligten atomaren  $p_z$ -Orbitale nimmt auch die Zahl möglicher Linearkombinationen dieser zu, womit eine Abnahme der Bandlückenenergie  $E_G$  verbunden ist.

Die Bandlückenenergie  $E_G$  hängt also unter anderem von der Ausdehnung eines durchgängig  $\pi$ -konjugierten Segmentes ab. Diese Bereiche durchgängiger  $\pi$ -Konjugation werden als Chromophore bezeichnet, was nach der altgriechischen Wortwurzel sinngemäß mit „Farbgebende Einheit“ übersetzt werden kann. Für konjugierte Polymere liegt  $E_G$  typischerweise im Bereich zwischen 0,8-4 eV [77] und kann demnach den ganzen sichtbaren Spektralbereich abdecken.

### 2.1.2 Exzitonen

Die Elektronen des  $\pi$ -Systems können, ähnlich wie in konventionellen Halbleitermaterialien, durch Licht-Materie-Wechselwirkung beeinflusst werden. Die Absorption eines Photons geeigneter Energie bedingt die Anhebung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO. Zurück bleibt ein unbesetzter Zustand im HOMO, welcher als positiv geladenes Quasiteilchen, als ein sogenanntes Loch beschrieben wird [78]. Durch die Coulombwechselwirkung können Elektron und Loch ihre gemeinsame Energie um den Betrag  $E_B$  absenken und ein gebundenes Elektron-Loch-Paar ausbilden, welches als Exziton bezeichnet wird. Der energetische Unterschied zwischen einem gebundenen Elektron-Loch-Paar und den freien Ladungsträgern wird als Bindungsenergie  $E_B$  bezeichnet. Elektron und Loch sind also durch das Coulomb-Potential aneinandergebunden, wodurch der mittlere Abstand zwischen ihnen von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  abhängt [78]. In kristallinen Halbleitermaterialien mit hohem  $\epsilon$ , wie etwa Silizium, sind Elektron und Loch nur schwach gebunden, wodurch ihr Abstand groß gegenüber der Gitterkonstante sein kann [78]. In diesem Fall wird von Wannier-Exzitonen gesprochen. Organische Halbleitermaterialien weisen jedoch geringere Werte für  $\epsilon$  auf [79], was mit einem verringertem Elektron-Loch-Abstand im Bereich  $\sim 1$  nm verbunden ist [80]. Diese stark aneinander gebundenen Elektron-Loch-Paare werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet. Die Bindungsenergie  $E_B$  von Exzitonen in organischen Halbleitern ist im Vergleich zu ihren Gegenstücken in anaorganischen Halbleitermaterialien erhöht und liegt typischerweise im Bereich von 0,1- 1,4 eV [81, 82].

Da optische Übergänge die Spinorientierung erhalten, ergibt sich der Gesamtspin auch nach der Anregung zu  $S = 0$ . Der Grundzustand sowie das nach der Absorption eines Photons gebildete Exziton werden somit als Singulett-Zustände  $S_0$  und  $S_1$  bezeichnet. In Abbildung 2-2 wird anhand eines sogenannten Jablonski-Diagramms eine Übersicht über diese Zustände und die möglichen Übergänge zwischen ihnen gegeben [83]. Zu beachten ist, dass elektronische Zustände, wie etwa  $S_0$  und  $S_1$ , weiter in Vibrationszustände aufspalten können, welche mit einer Vibrationsquantenzahl  $\nu$  indiziert sind ( $S_{0,\nu}$  und  $S_{1,\nu}$ ). Als Ausgangspunkt wird die optische Anregung des Systems in einen höheren Singulett-Zustand  $S_{n,\nu}$  betrachtet. Nach der Kasha-Regel [83, 84] erfolgt strahlende Rekombination ausschließlich vom Vibrationsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustandes  $S_{1,0}$  aus. So findet zunächst Vibrationsrelaxation in den Vibrationsgrundzustand statt,  $S_{n,\nu} \rightarrow S_{n,0}$ . Weiterhin kann eine isoenergetische Zustandsänderung  $S_{n,\nu=0} \rightarrow S_{n-a,\nu>0}$ , mit  $a \leq n$ , erfolgen, was als innere Umwandlung bezeichnet wird. Durch erneute vibronische Relaxation wird schlussendlich der  $S_{1,\nu=0}$ -Zustand bevölkert. Der strahlende Zerfall des angeregten Singulett-Zustandes in den Grundzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet [78], welche typischerweise Zerfallskonstanten im Nanosekundenbereich aufweist [83]. Jedoch kann der angeregte Singulett-Zustand durch innere Umwandlung auch strahlungslos in den Grundzustand übergehen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit für eine Spin-Umkehrung eines Elektrons, also eine Änderung der Spin-Multiplizität in die Triplett-Konfiguration ( $T_1$ ) mit Gesamtspin von  $S = 1$ . Diese sogenannte Interkombination ist ein isoenergetischer Übergang zwischen zwei Vibrationsniveaus, deren elektronische Zustände unterschiedliche Spin-Multiplizität aufweisen [85]. Ermöglicht wird dieser dipolverbotene Prozess durch die Spin-Bahn-Kopplung, also der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins mit dem durch dessen Bewegung induzierten Magnetfeld [85]. Im Ruhesystem des Elektrons rotiert der Atomkern um das Elektron und induziert so ein magnetisches Feld auf dieses. In diesem anschaulichen Bild ist leicht zu sehen, dass die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit der Kernladungszahl  $Z$  zunimmt. Genauer gesagt skaliert diese Stärke mit der vierten

Potenz der Kernladungszahl  $\sim Z^4$  [86, 87]. Durch diese Kopplung wird die für Interkombination erforderliche Spinumkehr mit einer Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert und somit ermöglicht. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $k_{\text{ISC}}$  steht mit dem Matrixelement in Verbindung [87-90]:

$$k_{\text{ISC}} \propto \frac{|\langle S | H_{\text{SOC}} | T \rangle|^2}{(\Delta E_{S_1-T_1})^2} \quad (2-1)$$

Die energetische Position des Triplett-Zustandes ist im Vergleich zum angeregten Singulett-Zustand um den Betrag der Austauschenergie  $\Delta E_{S_1-T_1}$  abgesenkt, welche für konjugierte Polymere im Bereich von  $\sim 0,7$  eV liegt [91]. Die strahlende Rekombination eines gebildeten Triplett-Exzitons, auch Phosphoreszenz genannt, ist aufgrund des Pauli-Prinzips dipolverboten. Da die Spin-Bahn-Kopplung in reinen organischen Halbleitern in der Regel nur sehr schwach ausgeprägt ist [86], weist die Triplett-Lebensdauer typischerweise hohe Werte auf [80]. Durch das gezielte Einbringen von Atomen mit hoher Kernladungszahl wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung lokal erhöht und damit die Phosphoreszenz ermöglicht. Dieses Prinzip ist als sogenannter „heavy atom effect“ bekannt [92].

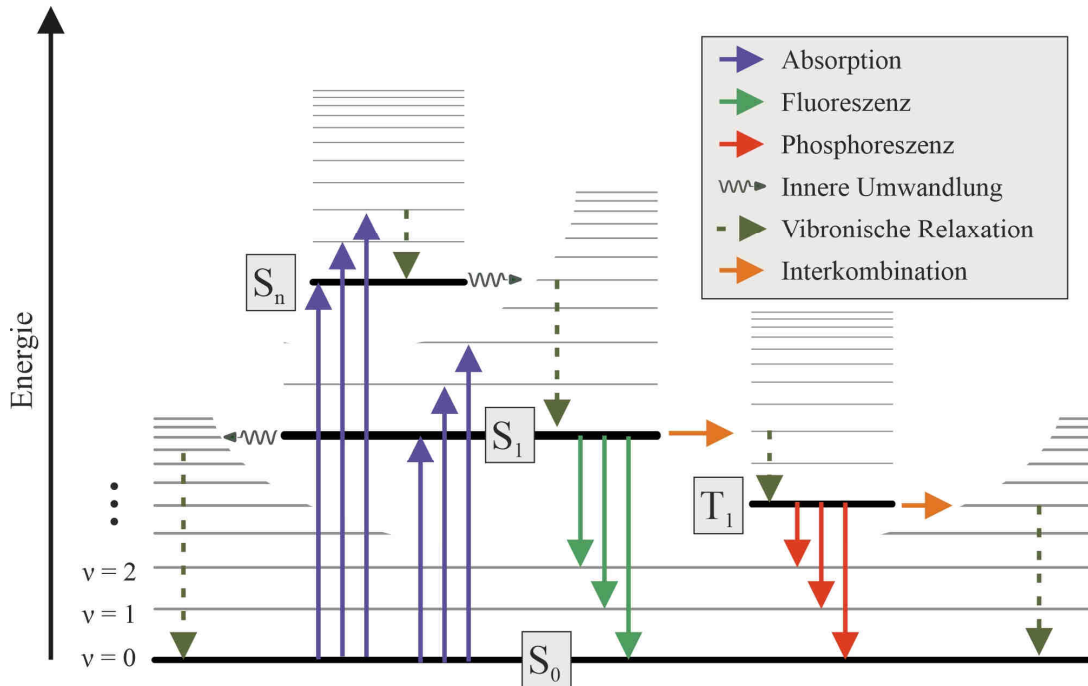


Abbildung 2-2 Jablonski-Diagramm: Dargestellt sind elektronische Zustände in organischen Halbleitern  $S_0, S_1, S_n$  und  $T_1$  (dicke horizontale Linien). Diese Zustände spalten in unterschiedliche Vibrationsniveaus  $v$  auf (dünne horizontale Linien). Die farbigen Pfeile kennzeichnen die möglichen Übergänge zwischen den gezeigten Zuständen.

Allgemein kann die Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustandes durch die inverse Summe über alle Raten  $k_i$ , welche den betrachteten Zustand entvölkern, ausgedrückt werden [83]:

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad (2-2)$$

Für den Fall eines angeregten Singulett-Zustandes ergibt sich dessen Lebensdauer  $\tau_{\text{PL}}$  durch die strahlende Rate  $k_r$  und die nichtstrahlende Rate  $k_{\text{nr}}$ .

$$\tau_{\text{PL}} = \frac{1}{k_r + k_{\text{nr}}} \quad (2-3)$$

Mit diesen Raten ist auch die sogenannte Quantenausbeute  $Q$ , also die Wahrscheinlichkeit, mit der ein angeregter Zustand durch Aussenden eines Photons zerfällt, verknüpft.

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} \quad (2-4)$$

Die nichtstrahlende Rate  $k_{\text{nr}}$  eines Moleküls steht nach dem sogenannten Energielückengesetz in indirektem Zusammenhang zur Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen Grund- und angeregtem Zustand [93]:

$$k_{\text{nr}} \propto \exp(-\beta\Delta E) \quad (2-5)$$

Der Parameter  $\beta$  berücksichtigt dabei die unterschiedlichen strukturellen Konformationen des Moleküls beim strahlungslosen Übergang in den Grundzustand. In erster Näherung bedeutet dies, dass Moleküle, deren Emission im roten Spektralbereich liegt, eine erhöhte nichtstrahlende Rate und damit eine verringerte Quantenausbeute aufweisen [94].

Um die Wechselwirkung eines  $\pi$ -konjugierten Elektronensystems mit Licht genauer zu beschreiben, ist das in Abbildung 2-2 dargestellte Schema nicht ausreichend. Die Übergangsrate  $k_{A \rightarrow B}$  zwischen zwei Zuständen  $|\Psi_A\rangle$  und  $|\Psi_B\rangle$  hängt vom Übergangsdipolmoment  $\mu_{AB}$  zwischen diesen ab,

$$k_{A \rightarrow B} \propto |\mu_{AB}|^2 \quad (2-6)$$

welches mit dem Dipoloperator  $e\mathbf{r}$ , ausgedrückt durch Elementarladung  $e$  und Ort  $\mathbf{r}$  der Elektronen, geschrieben werden kann als:

$$\mu_{AB} = \langle \Psi_B | e\mathbf{r} | \Psi_A \rangle \quad (2-7)$$

Die Gesamtwellenfunktion  $|\Psi_A\rangle$  berücksichtigt sowohl die Konfiguration der Elektronen wie auch der Kerne. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich diese beiden Beiträge separiert voneinander betrachten, da die Bewegung der Kerne aufgrund ihrer deutlich höheren Masse langsamer erfolgt, als die von Elektronen [95]. Anschaulich bedeutet dies, dass auf der Zeitskala einer elektronischen Zustandsänderung die Kerne als ortsfest angenommen werden können. Innerhalb dieser Betrachtungsweise lässt sich die Gesamtwellenfunktion als Produkt von Elektron-  $\phi^{e^-}$  und Vibrationsanteil der Kerne  $\chi^K$  ausdrücken:

$$\Psi = \phi^{e^-} \cdot \chi^K \quad (2-8)$$

Da der Dipoloperator nur die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen in Anfangs- und Endzustand berücksichtigt wird, lässt sich Gleichung (2-7) schreiben als:

$$\mu_{AB} = \langle \Psi_B | e\hat{r} | \Psi_A \rangle = \langle \chi_B^K | \chi_A^K \rangle \langle \phi_B^{e^-} | e\hat{r} | \phi_A^{e^-} \rangle \quad (2-9)$$

Der erste Faktor  $\langle \chi_B^K | \chi_A^K \rangle$  stellt die Projektion der Vibrationswellenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand aufeinander dar und gibt somit die Stärke eines Übergangs in ein bestimmtes Vibrationsniveau an. Diese Betrachtungsweise ist bekannt als das Franck-Condon-Prinzip, welches in Abbildung 2-3 dargestellt wird. Gezeigt sind die Potentialkurven eines Moleküls als Funktion der Kernkoordinate  $q$  für den elektronischen Grundzustand sowie für den ersten angeregten Zustand. Da die Änderungen der Elektronenkonfigurationen bei Übergängen wie der Absorption (a) oder Emission (b) bei gleichbleibender Kernkoordinate erfolgen, sind diese Zustandsänderungen als vertikale Linien in das Diagramm einzuzichnen. Je größer der Überlapp der Vibrationswellenfunktionen  $\langle \chi_B^K | \chi_A^K \rangle$ , welcher auch als Franck-Condon-Faktor bekannt ist [96], desto stärker ist die Intensität des betrachteten Übergangs.

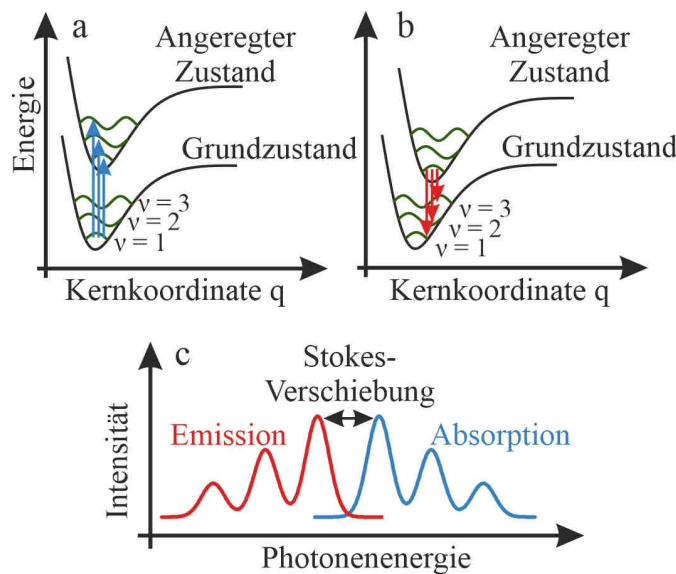


Abbildung 2-3: Illustration des Franck-Condon-Prinzips: Für Absorption (a) und Emission (b) sind die Potentialkurven (schwarz) des Grundzustandes und des angeregten Zustandes als Funktion der Kernkoordinate  $q$  sowie mögliche optische Übergänge (vertikale Pfeile) gezeigt. Die Wellenfunktionen (grün) verschiedener Vibrationsniveaus  $v$  sind schematisch eingezeichnet. (c) Darstellung des Absorptions- (blau) und Emissionsspektrums (rot) mit markierter Stokes-Verschiebung.

Dementsprechend lässt sich in Abbildung 2-3 (c) schematisch das Absorptions- und Emissionsspektrum als Funktion der Photonenenergie zeichnen. Beide Kurven sind auf der Energieachse zueinander spiegelsymmetrisch. Weiterhin kann aufgrund der sogenannten Stokes-Verschiebung eine Rotverschiebung des 0-0-Übergangs in Emission ( $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ ) gegenüber der Absorption ( $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ ) beobachtet werden. Da sich die permanenten Dipolmomente eines Moleküls in Grund- und angeregtem Zustand voneinander unterscheiden können [97], kommt es aufgrund der veränderten Ladungsverteilung nach der Anregung zu einer Neuausrichtung der Molekülgeometrie. Die hierfür aufzuwendende Energie spiegelt sich in der Stokes-Verschiebung wider und hängt stark von den Umgebungsbedingungen, wie etwa der Polarität des verwendeten Lösungsmittels, ab [85]. Die

Ausprägung der Stokes-Verschiebung ist zudem auch ein Indikator für die Rigidität eines Moleküls. Je stabiler und rigider die Molekülstruktur, desto geringer ist die Reorganisationsenergie [98].

Um den genauen Zusammenhang zwischen dem Übergangsdipolmoment und der strahlenden Rate herauszustellen, dient die Betrachtung von optischen Übergängen in einem Zwei-Niveau-System, welches einem einfallenden Strahlungsfeld mit spektraler Energiedichte  $W(\omega)$  ausgesetzt ist. Die Absorptionsrate  $k_{1 \rightarrow 2}$  von Zustand  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  lässt sich schreiben als [9]:

$$k_{1 \rightarrow 2} = B_{12} \langle W(\omega) \rangle \quad (2-10)$$

wobei  $B_{12}$  der Einstein-Koeffizient für Absorption ist. Zur Berechnung dieser Übergangsrate wird Fermis goldene Regel herangezogen [99]:

$$k_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(\hbar\omega) \quad (2-11)$$

Die Funktion  $g(\hbar\omega) = dn/dE$  gibt die Zustandsdichte möglicher Photonenzustände an, welche der Relation  $\hbar\omega_{21} = E_2 - E_1$ , also der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand, genügen. Die Zahl an Zuständen mit Energie  $E = \hbar\omega_{21}$  im Intervall  $E + dE$  im Volumen  $V$  lässt sich beschreiben als [99]:

$$g(\hbar\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3 \hbar} \quad (2-12)$$

$M_{12}$  ist das Übergangsmatrixelement der Zustandsänderung  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  unter Störung eines äußeren elektrischen Feldes  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ . Der Hamiltonoperator  $H_1$ , welcher die Kopplung zwischen elektrischem Feld und dem betrachteten Zwei-Niveau-System berücksichtigt, ist gegeben durch:

$$H_1 = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \quad (2-13)$$

Wodurch sich  $M_{12}$  schreiben lässt als:

$$M_{12} = -\langle 2 | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 | 1 \rangle \quad (2-14)$$

Durch Formulierung des Übergangsdipolmomentes  $\boldsymbol{\mu}_{12}$

$$\boldsymbol{\mu}_{12} = -e\langle 2 | \mathbf{r} | 1 \rangle \quad (2-15)$$

ist am Skalarprodukt  $\boldsymbol{\mu}_{12} \cdot \mathbf{E}_0$  erkennbar, dass nur elektrische Feldkomponenten entlang des Übergangsdipolmomentes den Übergang treiben können.

$$M_{12} = \boldsymbol{\mu}_{12} \cdot \mathbf{E}_0 \quad (2-16)$$

Dieses Ergebnis ist von besonderer Bedeutung, da durch eine Variation der Polarisationsrichtung des Anregungsstrahles auf die räumliche Orientierung der Übergangsdipolmomente innerhalb eines Makromoleküls geschlossen und somit Informationen über die Morphologie gewonnen werden können.



Für die Absorption von unpolarisiertem Licht mit Frequenz  $\omega$  lässt sich der Einstein-Koeffizient für Absorption schreiben als [99, 100]:

$$B_{12} = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\boldsymbol{\mu}_{12}|^2 \quad (2-17)$$

Mit dieser Absorptionsrate ist ebenfalls der sogenannte Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{Abs}}$  verknüpft:

$$\sigma_{\text{Abs}} = \frac{\hbar\omega_{21}}{c} B_{12} \quad (2-18)$$

Analog zur Absorption kann auch die Rate für spontane Emission mit dem Einstein-Koeffizienten  $A_{21}$  errechnet werden. Im Gegensatz zu Absorption und stimulierter Emission erfolgt der Übergang ohne extern angelegtes Strahlungsfeld durch Kopplung an das Vakuumfeld  $E_{\text{Vac}}$  [99].

$$E_{\text{Vac}} = \left( \frac{\hbar\omega_{21}}{2\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \quad (2-19)$$

Womit sich die Rate für spontane Emission ergibt:

$$A_{21} = k_r = \frac{\mu_{12}^2 \omega_{21}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (2-20)$$

### 2.1.3 Polaronen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Prozesse behandelt, welche innerhalb eines Moleküls mit neutraler Ladungsbilanz ablaufen. Dabei werden Übergänge eines Elektrons zwischen verschiedenen Molekülorbitalen durch Aufnahme oder Abgabe von Energie getrieben. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass ein Molekül seinen neutralen Ladungszustand verliert. Neben der gezielten Injektion von Ladungsträgern, wie es zum Beispiel in einer OLED geschieht, können solche Radikalzustände auch aus Exzitonen entstehen. Dabei spricht man von Exzitonendissoziation, da Elektron und Loch nicht mehr stark aneinandergebunden sind und sich voneinander absondern können [101, 102]. Durch die Wechselwirkung eines freien Ladungsträgers mit der Umgebung, kommt es zu einer Veränderung ebendieser. Die Ladung beeinflusst lokal die Bindungslängen im Molekül [103, 104]. Diese Wechselwirkung mit der Umgebung kann zu einer Lokalisierung der Ladung führen, was als Polaron bezeichnet wird [105]. Die Effizienz der Ladungstrennung ist unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes erhöht, wie feldabhängige PL-Messungen zeigten [106]. Aber auch ohne externes Feld kann es dazu kommen. So zeigten Wohlgenannt *et al.* mittels cw-Photomodulationsspektroskopie, wie sich der Verlauf der Polaronen-Generationsrate als Funktion der Photonenenergie durch zwei Prozesse erklären lässt [107]. Zum einen wird die Ladungstrennung an Verunreinigungen oder Störstellen im Molekülfilm unterstützt. Zum anderen ist die Polaron-Generationsrate abhängig von der Anregungsenergie. Bei hohen Photonenenergien des Anregungslasers trägt die zusätzliche Energie dazu bei, dass das angeregte Elektron bereits direkt nach der Absorption zu einem benachbarten Segment tunneln kann. In diesem Zusammenhang wird von sogenannter „hot exciton dissociation“ gesprochen [108-110].

Optische Signaturen von Polaronen zeigen sich in Absorptionsbanden, die im Vergleich zum Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  rotverschoben sind. Typischerweise treten dabei zwei charakteristische Übergänge auf, welche in der Literatur mit  $P_1$  und  $P_2$  bezeichnet werden [107, 111, 112]. Jedoch ist die Darstellung der zugrundeliegenden Energieniveaus des Polarons, insbesondere ihre energetische Position relativ zu HOMO und LUMO eines Moleküls mit neutraler Ladungsbilanz, in der Literatur Gegenstand von Diskussionen [113-115]. In Abbildung 2-4 (a) ist am Beispiel eines Loch-Polarons gezeigt, dass es in einem Monomer mit positiver Nettoladung zur Formation zweier Energieniveaus innerhalb der Bandlücke kommt. Diese Darstellungsweise entspricht dem traditionellen und in der Literatur häufig herangezogenen Bild eines Polarons [111, 116-119].

Das verbleibende Elektron besetzt dabei einen Zustand, welcher relativ zum ursprünglichen HOMO-Niveau um die Reorganisationsenergie  $\lambda$  energetisch angehoben ist. Dieses Energiediagramm ermöglicht eine qualitative Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden  $P_1$  und  $P_2$ . Eine Schwäche dieser Darstellung ist jedoch offenkundig, wenn die Energie abgeschätzt wird, welche für die Abgabe eines weiteren Elektrons nötig wäre. Durch die relative Position des neu entstandenen Intra-Bandlücken-Zustandes zum Vakuumlevel würde eine weitere Ionisierung weniger Energie erfordern, also für die Abgabe des ersten Elektrons nötig war.

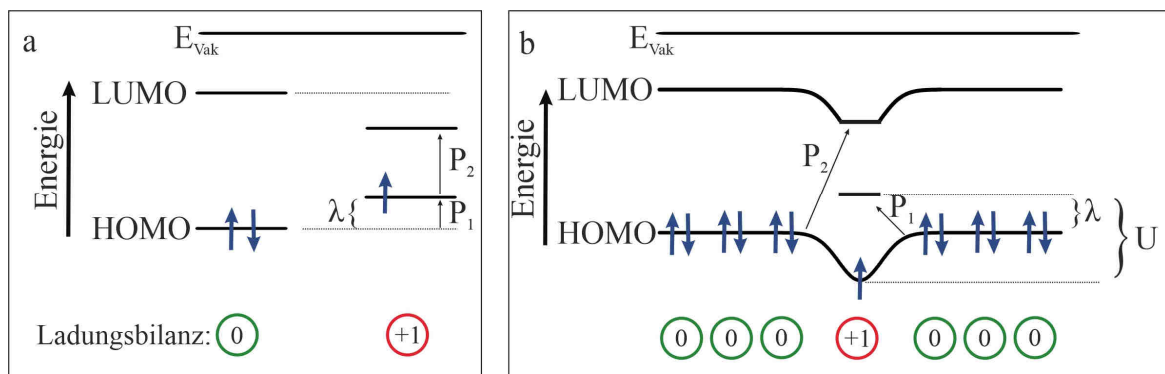


Abbildung 2-4 Optische Signaturen eines Loch-Polarons: (a) Traditionelle Darstellung der energetischen Position der Orbitale von Monomeren mit neutraler (links) und positiver (rechts) Ladungsbilanz bezogen auf das Vakuumlevel  $E_{\text{vak}}$ . Die Besetzung mit Elektronen (blaue Pfeile) ist eingezeichnet. Das verbleibende Elektron ist energetisch um die Reorganisationsenergie  $\lambda$  im Vergleich zum HOMO erhöht. Für das Loch-Polaron entstehen somit Energieniveaus innerhalb der Bandlücke mit den charakteristischen Absorptionsbanden  $P_1$  und  $P_2$  (schwarze Pfeile). (b) Überarbeitetes Bild der energetischen Lage von HOMO und LUMO in einem Polymer mit Loch-Polaron (Mitte). Die energetischen Positionen des verbleibenden Elektrons sowie des neu gebildeten Niveaus innerhalb der Bandlücke sind in Abhängigkeit von  $\lambda$  und  $U$  gezeichnet.  $U$  bezeichnet die Energieänderung durch die Coulomb-Interaktion innerhalb des Monomers mit positiver Ladungsbilanz. Die resultierenden Übergänge  $P_1$  und  $P_2$  sind eingezeichnet. Nach Referenzen [113, 114].

Zur Auflösung dieses Widerspruchs ist in Abbildung 2-4 (b) der überarbeitete Verlauf von HOMO und LUMO von Monomereinheiten mit neutraler Ladungsbilanz mit einem Loch-Polaron (Mitte)

gezeigt [113, 114]. Das verbleibende Elektron im HOMO ist im Vergleich zum ladungsneutralen Monomer um den Betrag  $U - \lambda$  energetisch abgesenkt. Diese Absenkung ist durch die Coulomb-Interaktion  $U$  innerhalb des Monomers hervorgerufen. Eine weitere Ionisierung würde in diesem Fall mehr Energie erfordern. Das energetisch höher gelegene Level ist unbesetzt und um die Reorganisationsenergie  $\lambda$  in die Bandlücke verschoben. Mit zunehmendem Abstand nimmt auch die Stärke der Coulombwechselwirkung mit dem Polaron ab und das HOMO-Niveau gleicht sich kontinuierlich dem eines ladungsneutralen Monomers an. Auch in dieser Darstellungsweise können somit optische Übergänge  $P_1$  und  $P_2$  eingezeichnet werden.

## 2.2 Wechselwirkung und Energietransfer zwischen Chromophoren

### 2.2.1 Energietransfer und Exzitonendiffusion

Nachdem in Kapitel 2.1 die photophysikalischen Grundlagen organischer Halbleiter vorgestellt wurden, stellt sich nun die Frage, ob exzitonische Anregungen auf einer Polymerkette ortsfest sind oder auf andere Segmente übertragen werden können. Besonders interessant ist diese Fragestellung in  $\pi$ -konjugierten Makromolekülen, wie etwa langen Polymeren. In diesen kann die  $\pi$ -Konjugation durch strukturelle Effekte (z.B. Verbiegung) oder auch chemische Defekte unterbrochen werden. Das Makromolekül unterteilt sich also in mehrere Bereiche durchgängiger  $\pi$ -Konjugation, welche als Chromophore bezeichnet werden [120-122]. In Abbildung 2-5 (a) sind diese schematisch dargestellt.

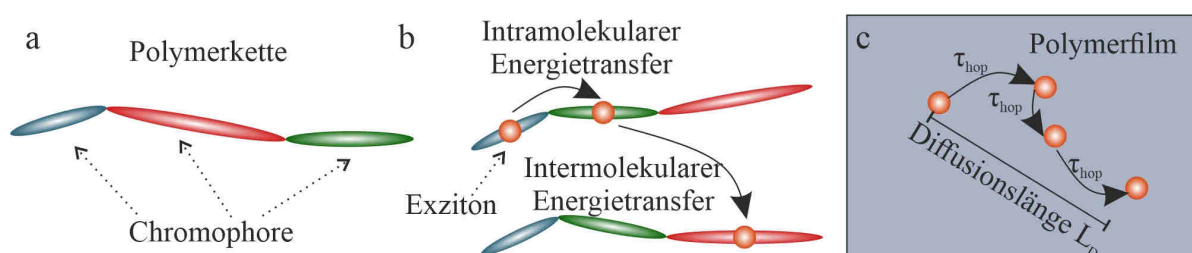


Abbildung 2-5 Chromophore und Exzitonendiffusion in konjugierten Polymeren: (a) Schematische Darstellung einer Polymerkette mit farbigen markierten Bereichen durchgängiger  $\pi$ -Konjugation (Chromophore). (b) Gebildete Exzitonen (orange Punkte) können auf benachbarte Chromophore transferiert werden, wobei zwischen intra- und intermolekularem Energietransfer unterschieden wird. (c) Exzitonendiffusion im Molekülfilm, dargestellt durch aufeinanderfolgende Transferschritte mit Transferzeit  $\tau_{hop}$  und zugehöriger Diffusionslänge.

Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO hängt von der Anzahl der beteiligten  $\pi$ -Elektronen ab, wodurch sich die Übergangsenergien der Chromophore in Abhängigkeit ihrer Ausdehnung stark voneinander unterscheiden können. Ein gebildetes Exziton (orange) kann dabei auf ein weiteres nahegelegenes Chromophor übertragen werden. Es wird unterschieden, ob der Energietransfer innerhalb eines Moleküls (intramolekular) oder zwischen benachbarten Molekülen (intermolekular) stattfindet (Abbildung 2-5 (b)). Ein Exziton ist also nicht ortsfest, sondern kann innerhalb seiner Lebenszeit  $\tau$  dynamisch übertragen werden. Ein einzelner Transferschritt zu einem benachbarten Chromophor

erfolgt mit der charakteristischen Energietransferzeit  $\tau_{\text{hop}}$ , welche ein Maß für die Beweglichkeit eines Exzitons darstellt. Die Transferzeit und die bei einem einzelnen Transferschritt zurückgelegte Wegstrecke bestimmen den sogenannten Diffusionskoeffizienten  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ], aus welchem wiederum die Diffusionslänge  $L_D$  (vergleiche Abbildung 2-5 (c)) errechnet werden kann [123, 124]:

$$L_D = \sqrt{2kD\tau} \quad (2-21)$$

Diese gibt die durchschnittliche Weglänge an, die ein Exziton vor der Rekombination zurücklegen kann. Der Faktor  $k$  ist hier eine ganze Zahl (1, 2 oder 3), welche die Dimensionalität des betrachteten Diffusionsprozesses berücksichtigt. Die Diffusionslänge für Singulettts liegt in konjugierten Polymeren typischerweise im Bereich einiger Nanometer (5-10 nm) [125]. Für Triplett-Exzitonen finden sich in der Literatur im Durchschnitt signifikant höhere Werte für  $L_D$ . Aufgrund ihrer langen Lebenszeit kann ihre Diffusionslänge bis zu wenigen Mikrometern betragen [123, 126]. Im folgenden Abschnitt wird nun auf die Frage eingegangen, durch welche Prozesse dieser Energieübertrag getrieben wird und in welchem Formalismus diese beschrieben werden können.

### Förster-Resonanzenergietransfer

Als erste Möglichkeit wird der sogenannte Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) betrachtet [85]. Die Anregungsenergie wird bei diesem Prozess strahlungslos, also ohne Emission und anschließender Reabsorption eines Photons, von einem Chromophor im angeregten Zustand (Donor) auf ein Chromophor (Akzeptor), welches zunächst im Grundzustand ist, übertragen (Abbildung 2-6 (a)). Die zugrundeliegende Kopplung zwischen Donor und Akzeptor ist die Dipol-Dipol-Interaktion. Für die Energietransferrate  $k_{\text{FRET}}$  findet sich eine starke Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand  $r$  [85, 127]:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{PL}}^{\text{D}}} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2-22)$$

Mit dem Förster Radius  $R_0$

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \kappa^2 Q_{\text{PL}}^{\text{D}}}{128\pi^5 N_A n^4} J \quad (2-23)$$

Es sind  $\tau_{\text{PL}}^{\text{D}}$  und  $Q_{\text{PL}}^{\text{D}}$  die Fluoreszenzlebensdauer und Quantenausbeute des Donors ohne Energietransfer,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $n$  der Brechungsindex der Umgebung. Ein weiterer wichtiger Parameter in Gleichung (2-23) ist das spektrale Überlappintegral  $J$ . Dieses beschreibt den Überlapp zwischen dem Donor-Emissionsspektrum  $F(\lambda)$  und der Akzeptor-Absorption  $\epsilon(\lambda)$  (vergleiche Abbildung 2-6 (b)) und errechnet sich demnach zu:

$$J = \int F(\lambda)\epsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (2-24)$$

Der Orientierungsfaktor  $\kappa$  berücksichtigt die relative Ausrichtung der Übergangsdipolmomente beider FRET-Partner gemäß (Abbildung 2-6 (c) und (d)):

$$\kappa = \mathbf{n}_D \cdot \mathbf{n}_A - 3(\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{r})(\mathbf{n}_D \cdot \mathbf{r}) = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A \quad (2-25)$$

Die Vektoren  $\mathbf{n}_D$  und  $\mathbf{n}_A$  sind die entlang der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor orientierten Einheitsvektoren mit ihrem Zwischenwinkel  $\theta_{DA}$ . Der Einheitsvektor  $\mathbf{r}$  stellt die Verbindungslinie zwischen dem FRET-Paar dar und schließt mit deren Übergangsdipolmomenten die Winkel  $\theta_D$  und  $\theta_A$  ein.

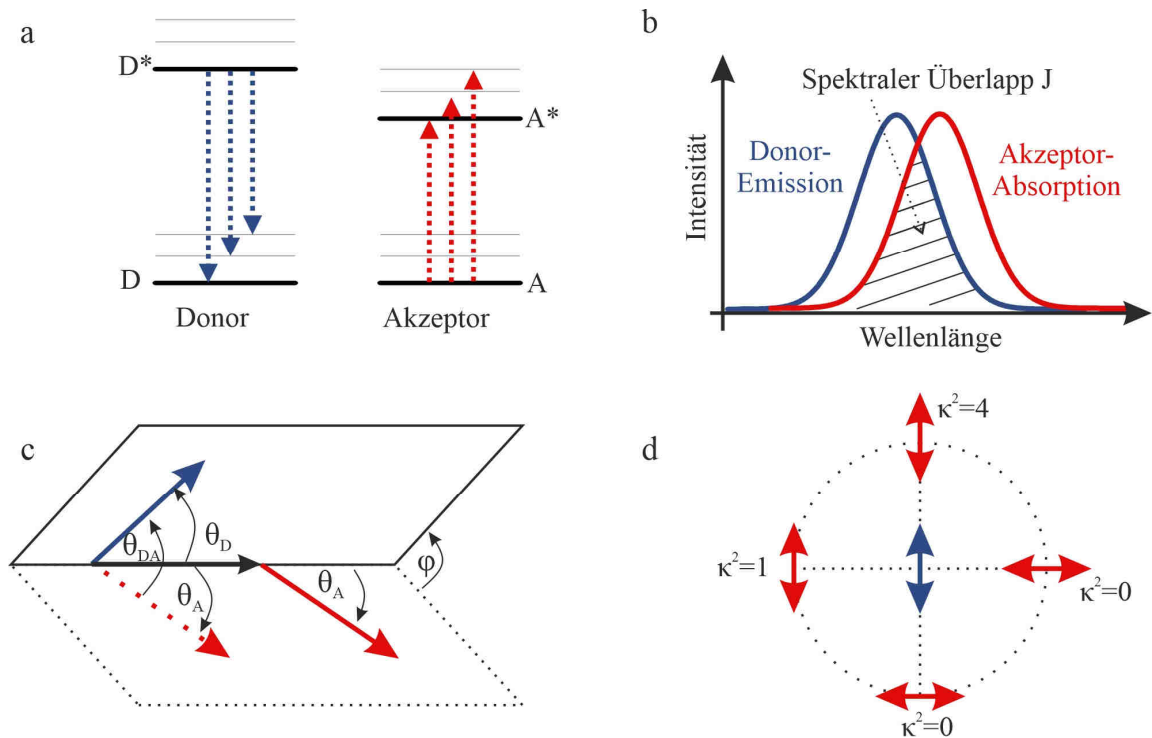


Abbildung 2-6 Förster-Resonanzenergietransfer: (a) Energiediagramm eines Donor-Akzeptor-Paares. Beim Energietransfer relaxiert  $D^*$  in den Grundzustand und der Akzeptor wird angeregt ( $D^* + A \rightarrow D + A^*$ ) (b) Spektraler Überlapp  $J$  zwischen Donor-Emission (blau) und Akzeptor-Absorption (rot). (c) Relative Orientierung der Übergangsdipolmomente von Donor (blau) und Akzeptor (rot) zueinander mit Abstandsvektor (schwarz) und eingezeichneten Zwischenwinkeln. (d) Werte des Orientierungsfaktors  $\kappa^2$  bei festem Übergangsdipolmoment des Donors (blauer Pfeil) für vier verschiedene Akzeptor Orientierungen (rote Pfeile).

Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit der Transferrate vom Donor-Akzeptor-Abstand  $k_{\text{FRET}} \propto r^{-6}$ . Dieser Umstand wird oft verwendet um kleinste Abstände auf der Nanometerskala zu vermessen [128, 129]. Dazu wird ein geeignetes FRET-Paar mit bekanntem Förster-Radius an bestimmte Positionen angebracht – z.B. an den Enden eines Proteins – und die Energietransfereffizienz  $E$  bestimmt. Diese hängt vom Verhältnis der Transferrate  $k_{\text{FRET}}$  und der Fluoreszenzrate  $k_{\text{PL}}^D$  des Donors ab:

$$E(r) = \frac{k_{\text{FRET}}(r)}{k_{\text{FRET}}(r) + k_{\text{PL}}^{\text{D}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (2-26)$$

Für  $r = R_0$  beträgt die Transfereffizienz exakt 50 %. Auch in multichromophoren Systemen spielt FRET eine große Rolle. Durch diesen Prozess werden Exzitonen von einem Chromophor auf ein anderes übertragen (Homo-FRET) und es kommt zur Exzitonendiffusion. In der vereinfachten Darstellung der Diffusion im Rahmen eines Random-Walks kann der durch FRET getriebene Diffusionskoeffizient  $D_{\text{FRET}}$  geschrieben werden als [123, 130, 131]:

$$D_{\text{FRET}} = \frac{d^2}{6\tau_{\text{hop}}} = A \frac{1}{\tau_{\text{PL}}} \frac{R_0^6}{6d^4} \quad (2-27)$$

Es gibt  $d$  den durchschnittlichen Chromophor-Abstand an, wobei der Faktor  $A$  die Verteilung von  $d$  berücksichtigt, welche zum Beispiel in einem Molekülfilm vorliegen kann. Die Zeit  $\tau_{\text{hop}} = k_{\text{FRET}}^{-1}$  gibt an, wie schnell ein einzelner Transferschritt vonstattengeht. Die zugehörige Diffusionslänge ergibt sich nach Gleichung (2-21) zu:

$$L_{\text{D,FRET}} = \sqrt{\frac{A}{6}} \left(\frac{R_0^3}{d^2}\right) \quad (2-28)$$

Die Grundvoraussetzung für FRET liegt in den nichtverschwindenden Übergangsdipolmomenten von Donor und Akzeptor. Effizienter Energietransfer kann durch Dipol-Dipol-Kopplung nur zwischen Spin-erlaubten Übergängen stattfinden [85]. Aus diesem Grund ist das prominenteste Beispiel für FRET der Singulett-Singulett-Energietransfer. Zwischen Übergängen, welche Spinumkehr erfordern, wie z.B. die Relaxation eines Triplett-Exzitons in den Singulett-Grundzustand und deshalb nur geringe Oszillatorstärken aufweisen, ist effizienter FRET nicht möglich. Jedoch ist in Systemen mit hoher Spin-Bahn-Kopplung das Übergangsdipolmoment der Phosphoreszenz stark erhöht, wodurch in diesem Fall effizienter FRET möglich ist [132, 133]. Da aber in konjugierten Polymeren die Spin-Bahn-Kopplung in der Regel nur schwach ausgeprägt ist, wird die Triplett-Exzitonendiffusion typischerweise im Rahmen eines anderen Transfermechanismus beschrieben.

### Dexter-Energietransfer

Ein weiterer Prozess zur Übertragung von Anregungsenergie ist der sogenannte Dexter-Mechanismus [134], welcher in Abbildung 2-7 skizziert ist. Im Gegensatz zu FRET liegt diesem keine langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zugrunde, da der Energieübertrag durch Elektronenaustausch stattfindet. Trivialerweise ist hierfür ein räumlicher Überlapp der Orbitale von Donor und Akzeptor erforderlich, weshalb die Reichweite des Dexter-Prozesses typischerweise unterhalb von 1 nm liegt. Die Transferrate  $k_{\text{Dexter}}$  hängt exponentiell vom Abstand  $r$  ab und ist gegeben durch [85, 130, 135]

$$k_{\text{Dexter}} = \frac{2\pi}{h} J \cdot K \cdot \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) = \frac{1}{\tau_0^{\text{D}}} \exp\left(-\frac{2}{L}(r - R_C)\right) \quad (2-29)$$

wobei  $L$  den Van-der-Waals-Radius angibt und  $J$  das spektrale Überlappintegral bezeichnet. Der Faktor  $K$  ist eine Proportionalitätskonstante ohne Bezug zu spektroskopischen Observablen [85]. Der Parameter  $R_C$  gibt den Abstand an, für den die Transferrate der inversen Lebensdauer  $\tau_0^D$  des Donors entspricht, womit für  $r = R_C$  die Transfereffizienz nach Gleichung (2-26) genau 50% beträgt. Aufgrund des erforderlichen Elektronenaustausches ist dieser Transferschritt unabhängig von der Oszillatorstärke der herbeigeführten Zustandsänderungen. Somit wird Triplett-Exzitonendiffusion im Rahmen des Dexter-Formalismus beschrieben.

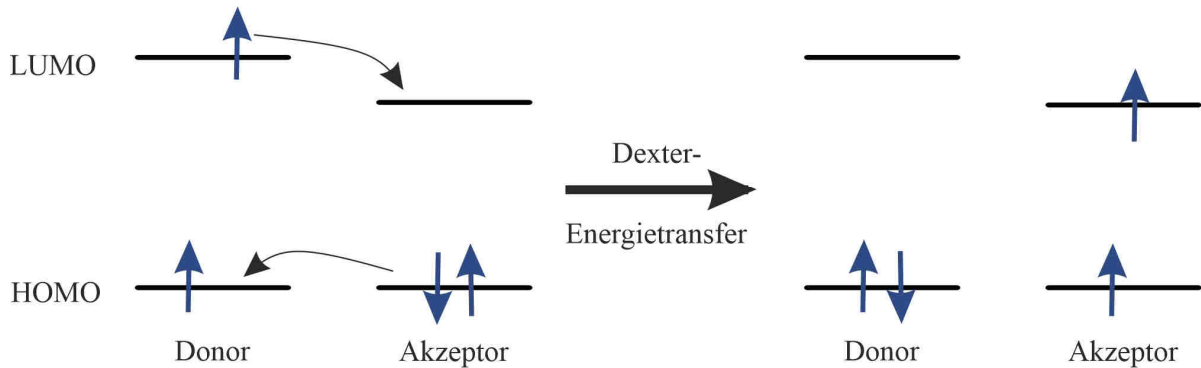


Abbildung 2-7 Dexter-Energietransfer: Dargestellt ist die Besetzung von HOMO und LUMO vor (links) und nach dem Energietransfer (rechts). Die Anregungsenergie wird durch Austausch von je einem Elektron (blaue Pfeile) zwischen Donor und Akzeptor übertragen.

Auch hier kann der Diffusionskoeffizient unter Verwendung der, durch den Dexter-Mechanismus getriebenen, Transferzeit  $\tau_{\text{hop}} = k_{\text{Dexter}}^{-1}$  angegeben werden [131, 136]:

$$D_{\text{Dexter}} = \frac{d^2}{6\tau_{\text{hop}}} = \frac{d^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{2(d - R_C)}{L}\right) \quad (2-30)$$

Die zugehöriger Diffusionslänge ergibt sich zu:

$$L_{\text{D,Dexter}} = \left(\frac{d}{\sqrt{6}}\right) \exp\left(-\frac{(d - R_C)}{L}\right) \quad (2-31)$$

Aufgrund des geringen Transferradius des Dexter-Energietransfers werden für Triplett-Exzitonen deutlich verringerte Diffusionskoeffizienten erwartet als für Singulett. Experimentelle Studien fanden Werte im Bereich von  $D \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für Singulett- sowie  $D \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für Triplett-Exzitonen [123]. Die Exzitonemobilität für Singulett ist aufgrund des langreichweitigen Förster-Transfers deutlich erhöht. Trotz ihrer geringeren Beweglichkeit ist die effektive Diffusionslänge für Triplett-Exzitonen jedoch deutlich größer. Während Singulett-Exzitonen vor ihrem Zerfall lediglich über eine Strecke von wenigen Nanometern übertragen werden können, finden sich in der Literatur Werte von Triplett-Diffusionslängen im Molekülfilm bis zu einigen Mikrometern [123]. Nach Gleichung (2-21) hängt die Diffusionslänge stark von der Exzitonlebensdauer ab, welche für Triplett um mehrere Größenordnungen länger sein kann als für Singulett-Exzitonen [123]. Jedoch ist bei diesem Vergleich eine klare Abgrenzung zwischen inter- und intramolekularer Diffusion zu treffen. Der Dexter-Transfer kann innerhalb eines ausgedehnten Makromoleküls aufgrund des hohen

räumlichen Überlapp der Orbitale ebenfalls sehr effizient sein, wodurch für inter- und intramolekularem Energietransfer unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von Triplett-Exzitonen beobachtet werden können [137-139].

### 2.2.2 Exziton-Exziton- und Exziton-Polaron-Wechselwirkungen

Die bisher dargestellten photophysikalischen Eigenschaften in organischen Halbleitern behandelten die optische Erzeugung einzelner exzitonischer Anregungen und deren Zerfalleigenschaften. Die Rekombination eines isolierten Exzitons, sei diese strahlend oder nichtstrahlend, wird als monomolekulare Rekombination bezeichnet [140]. In multichromophoren Systemen spielen jedoch häufig Wechselwirkungen zwischen mehreren Exzitonen, also bimolekulare Prozesse, eine große Rolle [140]. Der Begriff „bimolekular“ stammt aus dem Kontext von Ensemblemessungen im Film, in welchen davon ausgegangen wird, dass die wechselwirkenden Exzitonen auf verschiedenen Molekülen in geringen Abstand zueinander lokalisiert sind. Da es jedoch auch innerhalb eines einzelnen multichromophoren Makromoleküls dazu kommen kann, wird im Rahmen dieser Arbeit die Annihilation generell als ein bimolekularer Prozess bezeichnet. Befinden sich mehrere Anregungen in geringem Abstand zueinander, so kann es zur sogenannten Exziton-Exziton-Annihilation kommen. Dabei wird die Anregungsenergie eines Elektron-Loch-Paares auf ein weiteres Exziton übertragen, wodurch dieses in einen höheren angeregten Zustand angehoben wird. Im Anschluss erfolgt nicht-strahlende Relaxation in den ersten angeregten Zustand und nur eine der beiden ursprünglich vorhandenen Anregungen verbleibt. Anhand der Spinkonfiguration der Annihilationspartner wird zwischen Singulett-Singulett- (SSA), Singulett-Triplett- (STA) beziehungsweise Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) unterschieden. Zur Veranschaulichung der genannten Prozesse können diese in einfachen Reaktionsgleichungen angegeben werden.



Im Falle der TTA kann der Energietransfer nur durch Elektronenaustausch vollzogen werden. Allerdings ist das Resultat dieses Prozesses nicht eindeutig festgelegt. Wechselwirken zwei Triplett-Zustände miteinander, so kommt es zur Ausbildung eines Komplexes, welcher durch Kombination der verschiedenen Spinkonfigurationen Singulett-, Triplett- oder auch Quintettcharakter aufweisen kann [141, 142]. Im Rahmen dieser Arbeit ist hervorzuheben, dass Triplett-Zustände von organischen Molekülen durch molekularen Sauerstoff – welcher im Grundzustand Triplettcharakter aufweist – effizient entvölkert und in die Singulett-Konfiguration zurückgeführt werden können [64, 143-145].

Die Exzitonen-Annihilation zwischen dipolerlaubten Übergängen (SSA und STA) wird in der Literatur als ein durch FRET getriebener Prozess dargestellt [38]. Nach den Gleichungen (2-22) und (2-23) kann somit die Annihilationsrate errechnet werden, wobei sich  $J$  als Überlapp der Donoremision und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors im ersten angeregten Zustand ergibt.



Es wird im Zusammenhang mit diesen Prozessen von Annihilation gesprochen, da die Anregungsenergie zweier Exzitonen auf ein Chromophor konzentriert wird, wobei die Energie von einem der Annihilationspartner nichtstrahlend dissipiert wird. Annihilationsprozesse tragen also mit der Rate  $k_{\text{Ann}}$  zum nichtstrahlenden Zerfall bei, was sich nach Gleichungen (2-3) und (2-4) in einer Reduktion der PL-Lebensdauer und der Fluoreszenzquantenausbeute äußert:

$$\tau'_{\text{PL}} = \frac{1}{k_{\text{nr}} + k_{\text{r}} + k_{\text{Ann}}} \quad (2-32)$$

Sowie

$$Q' = \frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{nr}} + k_{\text{r}} + k_{\text{Ann}}} \quad (2-33)$$

Die Parameter  $\tau'_{\text{PL}}$  und  $Q'$  bezeichnen Lebensdauer und Quantenausbeute unter Einfluss der Annihilationsrate  $k_{\text{Ann}}$ . Konkret äußert sich die Annihilation im Experiment im Rückgang der PL-Intensität von  $I$  ( $k_{\text{Ann}} = 0$ ) auf  $I'$  ( $k_{\text{Ann}} > 0$ ). Da die PL-Intensität direkt proportional zur Quantenausbeute ist, kann bei bekannter PL-Lebensdauer  $\tau_{\text{PL}}$  für  $k_{\text{Ann}} = 0$  durch Bildung des Quotienten  $I/I'$  die zugrundeliegende Annihilationsrate bestimmt werden:

$$\frac{I}{I'} = \frac{Q}{Q'} = \frac{k_{\text{nr}} + k_{\text{r}} + k_{\text{Ann}}}{k_{\text{nr}} + k_{\text{r}}} = 1 + k_{\text{Ann}} \cdot \tau_{\text{PL}} \quad (2-34)$$

Diese Darstellungsweise der Fluoreszenzlöschung ist als Stern-Volmer-Analyse bekannt [83]. Allgemein hängt die Rekombinationsrate von Exzitonen neben dem intrinsischen Fluoreszenzzerfall also stark von der Wechselwirkung mit anderen Anregungen ab. Da die Annihilation ein Zwei-Teilchen-Prozess ist, wird die zeitliche Änderung der Exzitonendichte  $\rho_{\text{Exz}}$  durch Annihilation als Produkt aus  $\rho_{\text{Exz}}$  und der Dichte der Annihilationspartner  $\rho_{\text{Ann}}$  geschrieben [146].

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_{\text{Exz}}(t) \right|_{\text{Ann}} = -\gamma_{\text{Ann}} \cdot \rho_{\text{Ann}}(t) \cdot \rho_{\text{Exz}}(t) \quad (2-35)$$

Der bimolekulare Annihilationskoeffizient  $\gamma_{\text{Ann}}$  [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] spiegelt die Effizienz der Annihilation zwischen zwei Anregungen wider. Ein einzelnes Exziton in einem Volumen  $V$ , welches einer Anzahl von  $n_{\text{Ann}}$  Annihilationspartnern ausgesetzt ist, erfährt die effektive Annihilationsrate  $k_{\text{Ann}}$  gemäß [65, 146]:

$$\gamma_{\text{Ann}} = \frac{k_{\text{Ann}}}{\rho_{\text{Ann}}} = k_{\text{Ann}} \cdot \frac{V}{n_{\text{Ann}}} \quad (2-36)$$

Dieser Formalismus lässt jedoch keine strikte Differenzierung der zugrundeliegenden Annihilations-schritte zu. Nach der Anregung des Systems findet nach Kapitel 2.2.1 Energiemigration statt. Nähern sich durch Diffusion zwei Exzitonen hinreichend nah an – man spricht von der Unterschreitung des sogenannten Interaktions- oder Annihilationsradius  $R_{\text{EEA}}$  [123] – kann es schließlich zur Annihilation kommen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Allgemeinen der bimolekulare Annihilationskoeffizient  $\eta_{\text{Ann}}$  in zeitabhängiger Form  $\eta_{\text{Ann}} \rightarrow \eta_{\text{Ann}}(t)$  dargestellt werden kann. Dabei wird

unterschieden, inwieweit der Annihilationsprozess diffusionsgetrieben ist. In der Literatur wird dies beschrieben, indem von einer anfänglichen Exzitonendichte  $\rho(t = 0) = \rho_0$  ausgegangen wird. Im Grenzfall starker Diffusion – dabei wird angenommen, dass zu jeder Zeit eine räumlich homogene Exzitonendichte vorliegt [147] – zeigt der Annihilationskoeffizient  $\eta_{\text{Ann}}(t) = \text{const.}$  keine Zeitabhängigkeit. Findet die Wechselwirkung auf Zeitskalen statt, die deutlich kürzer als die Exzitonendiffusion sind, so gilt diese Annahme nicht mehr und eine explizite Zeitabhängigkeit  $\eta_{\text{Ann}}(t) = \frac{\eta_0}{\sqrt{t}}$  tritt zutage. Die Exziton-Exziton-Annihilation stellt nach Gleichung (2-32) also einen nichtstrahlenden Zerfallsweg dar, welcher vor allem bei hohen Anregungsdichten einen signifikanten Verlustkanal eröffnet.

Allerdings gibt es noch weitere Mechanismen, welche zur Löschung von Exzitonen beitragen können. In ähnlicher Weise wirkt sich die Interaktion mit Polaronen aus. Untersuchungen der Fluoreszenzlöschung durch kontrollierte Injektion von Ladungsträgern an einzelnen Molekülen zeigten, wie exzitonische Zustände effizient von Polaronen entvölkert werden können [64, 148-150]. Analog zur EEA kann je nach Spinkonfiguration der beteiligten Exzitonen zwischen Singulett- (SPA) und Triplett-Polaron-Annihilation (TPA) unterschieden werden [64].



Einmal entstanden gelten Polaronen als extrem langlebige Fallenzustände und damit als Verlustkanal [151], insbesondere weil ihre Lebenszeit je nach Materialsystem Werte im Sekundenbereich betragen kann [150]. In Abbildung 2-8 wird dieser Prozess schematisch dargestellt. Dabei kann im Rahmen der Singulett-Polaron-Annihilation die Anregungsenergie des Exzitons durch FRET auf das Polaron übertragen werden [111, 152]. Der angeregte Radikalzustand gibt die aufgenommene Energie durch Vibrationsrelaxation an die Umgebung ab [111].

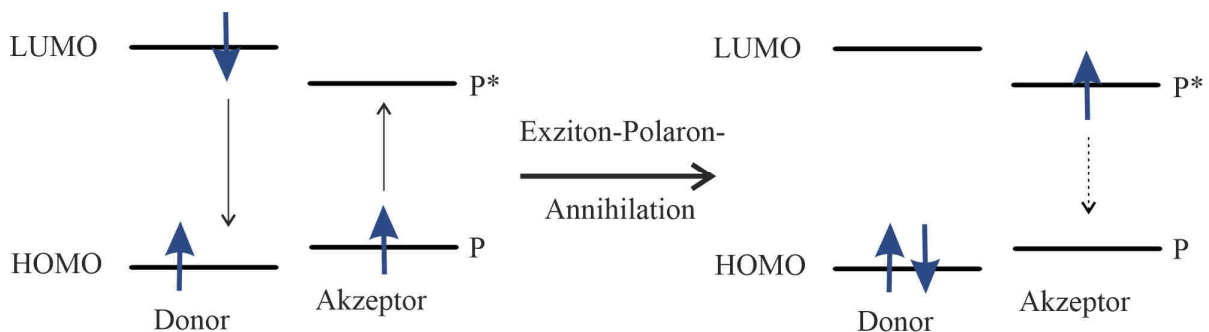


Abbildung 2-8 Fluoreszenzlöschung durch Polaronen: Dargestellt ist die Besetzung von HOMO und LUMO vor (links) und nach dem Energietransfer (rechts). Ein angeregtes Chromophor (Donor) gibt seine Energie an das Polaron ab, welches diese im Anschluss nichtstrahlend an die Umgebung abgibt (gestrichelter Pfeil).

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass dieser Transferschritt auch durch tatsächlichen Ladungsaustausch (Energietransfer vom Dexter-Typ) zwischen Donor und Akzeptor vollzogen wird. Van Reenen *et al.* modellierten die Effizienz der Fluoreszenzlöschung durch Polaronen in verschiedenen

Polymerfilmen und fanden dabei, dass die Art des zugrundeliegenden Transfermechanismus nur geringen Einfluss auf das Ergebnis hat [153]. Im makroskopischen Film hängt die Effizienz der Exziton-Polaron-Annihilation also in erster Linie von der vorhergehenden Exzitonendiffusion ab.

Insbesondere für Triplett-Exzitonen ist die Annihilation durch Polaronen ein erheblicher Verlustkanal [64, 154], wobei der genaue Mechanismus, mit dem die Anregungsenergie von Triplets auf Polaronen übertragen wird, in der Literatur nicht geklärt ist [155, 156]. Im Falle geringer Oszillatorstärken beim Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  ist keine langreichweitige Wechselwirkung zu erwarten, da der Transferschritt durch Elektronenaustausch erfolgen muss [157]. Typischerweise wird die TPA aber in phosphoreszierenden Materialien untersucht und der Transferschritt vom Exziton zum Radikal im Rahmen des FRET modelliert [158]. Unabhängig vom zugrundeliegenden Mechanismus stellt ein Polaron einen effizienten nichtstrahlenden Zerfallsweg für Exzitonen dar, welcher mit einer effektiven Rate für Exziton-Polaron-Annihilation  $k_{EPA}$  beschrieben werden kann [146].

### 2.2.3 Starke Kopplung und elektronische Aggregation

Bei der Beschreibung des Energietransfers in multichromophoren Systemen wurde bisher eine eindeutige Zuordnung und Unterscheidbarkeit von Donor und Akzeptor vorausgesetzt. Allerdings kann die Wechselwirkung einzelner Chromophore auch drastische Veränderungen der Photophysik ebendieser hervorrufen, wodurch zum Beispiel die Übergangsenergien der koppelnden Chromophore beeinflusst werden können. Als Grundlage hierfür werden die 1965 von Kasha *et al.* vorgestellten Berechnungen der Wechselwirkung zwischen zwei zunächst voneinander unabhängigen Monomeren herangezogen [159]. Die darin errechnete Grundzustandsenergie  $E_G$  ergibt sich zu:

$$E_G = E_1 + E_2 + \langle \Psi_G | V_{12} | \Psi_G \rangle \quad (2-37)$$

Wobei  $E_{1,2}$  die Grundzustandsenergien der Monomere angeben sowie  $\Psi_G = \Psi_1 \Psi_2$  die Gesamtwellenfunktion des Grundzustandes des Dimers darstellt. Der intermolekulare Störterm  $V_{12}$  beschreibt das Coulomb-Potential zwischen beiden Monomeren. Der letzte Summand in Gleichung (2-37) ist vom Betrag negativ und führt zu einer Absenkung der Gesamtenergie verglichen mit zwei voneinander unabhängigen Monomereinheiten. Bei der Berechnung der Energie des angeregten Zustandes finden sich zwei Lösungen  $E_{\pm}^*$ :

$$E_{\pm}^* = E_1^* + E_2 + \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \quad (2-38)$$

Die Gesamtenergie beider Chromophore im angeregten Zustand ist die Summe der Energien der Monomere  $E_1^* + E_2$ , wobei ein Chromophor im angeregten Zustand ist. Diese wird erneut durch die Van-der-Waals-Interaktion (dritter Summand) abgesenkt. Von besonderer Bedeutung ist der letzte Term in Gleichung (2-38), welcher die Aufspaltungsenergie beschreibt. Mit Hilfe der Übergangsdipolmomente  $\boldsymbol{\mu}_1$  und  $\boldsymbol{\mu}_2$  der Monomere sowie deren Verbindungsvektor  $\boldsymbol{r}$  kann diese in der Näherung zweier Punktdipole geschrieben werden als [159]:

$$\langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{r})}{r^5} \quad (2-39)$$

In Analogie zur in Abschnitt 2.2.1 erläuterten Abhängigkeit der FRET-Effizienz von der relativen Lage und dem Zwischenwinkel beider Dipolmomente zueinander wirkt sich auch hier die Anordnung von  $\mu_1$  und  $\mu_2$  stark auf das Endresultat aus. Die Grenzfälle einer linearen sowie einer parallel zueinander verschobenen Anordnung der Übergangsdipolmomente werden nun anhand Abbildung 2-9 diskutiert.

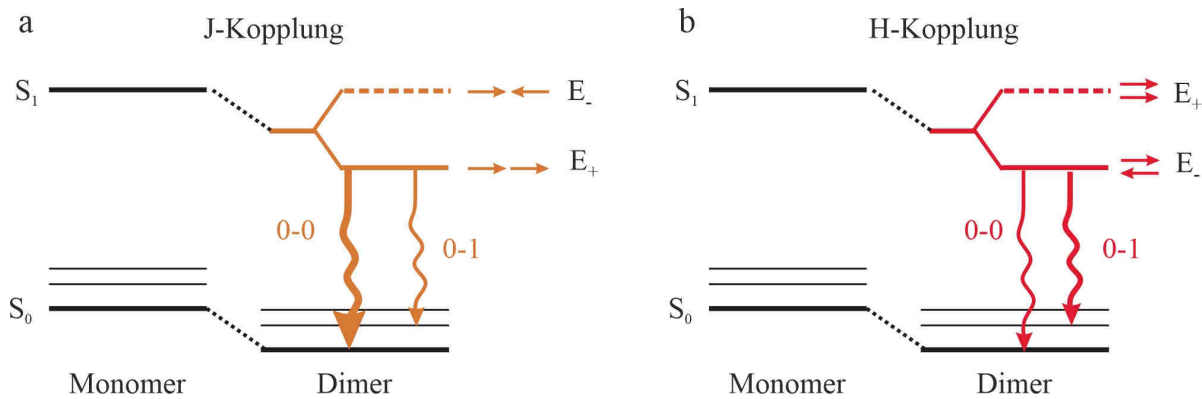


Abbildung 2-9 Starke Kopplung zwischen zwei Monomeren: Gezeigt ist die Kopplung zwischen zwei Monomeren vom J-Typ (a) und vom H-Typ (b). Die energetische Aufspaltung des angeregten Zustandes im Dimer hängt von der relativen Orientierung und den Phasen der Übergangsdipolmomente (waagrechte Pfeile) der Monomere ab. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom untersten angeregten Zustand in verschiedene Vibrationsniveaus des Grundzustandes ist durch die Stärke der vertikalen Linien angedeutet. Nach [160].

Gezeigt sind zunächst die Energieniveaus von Grund- und erstem angeregten Zustand der Monomere. Für den Fall zweier gekoppelter Chromophore kommt es zu einer Aufspaltung des angeregten Zustandes in die Niveaus  $E_+$  und  $E_-$ . Besonders entscheidend sind die Eigenschaften des energetisch niedrig gelegenen Niveaus, da die Emission nach der Kasha-Regel aus diesem heraus erfolgt. Die beiden Lösungen können anschaulich mit der relativen Phase, mit der die beitragenden Dipole zueinander oszillieren, assoziiert werden. Liegen beide Dipolmomente in einer linearen Anordnung (Abbildung 2-9 (a)) so zeigt die gegenphasige Schwingung durch die abstoßende Wechselwirkung der Ladungsdichten eine erhöhte Energie  $E_-$ . Das gesamte Übergangsdipolmoment ergibt sich als Summe der einzelnen in diesem Falle zu Null. Schwingen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  in Phase ( $E_+$ ), so erhöht sich die Oszillatorstärke aus dem energetisch niedrig gelegenen angeregten Zustand heraus. Die hier beschriebene Wechselwirkung von linear angeordneten Dipolmomenten wird in der Literatur als J-Kopplung bezeichnet.

Im Falle einer parallelen Anordnung (Abbildung 2-9 (b)) ist die energetische Lage von  $E_+$  und  $E_-$  umgekehrt. Schwingen die Dipolmomente gegenphasig zueinander, so ist diese Lösung  $E_+$  nun energetisch niedriger und weist eine verringerte Oszillatorstärke auf. Diese Art der Kopplung wird in der Literatur als H-Kopplung bezeichnet.

Konkret haben die vorgestellten Möglichkeiten der Kopplung auf eine Vielzahl von spektroskopischen Observablen großen Einfluss [161]. Insbesondere wird die Photolumineszenz nach der Kasha-Regel von der energetischen Position und von der Oszillatorstärke des energetisch niedrigsten angeregten Zustandes bestimmt. Sowohl H- als auch J-artige Kopplung führt durch die Aufspaltung des angeregten Zustandes zu einer Rotverschiebung des 0-0-Übergangs in Emission. In J-gekoppelten Systemen

kommt es aufgrund der konstruktiven Überlagerung der Übergangsdipolmomente zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer. In Fall der H-Kopplung kompensieren sich die Übergangsdipolmomente im niedrigsten angeregten Zustand und die strahlende Rate geht stark zurück. Für  $\tau_{\text{PL}}$  bedeutet dies wiederum einen drastischen Anstieg. Wie in Abbildung 2-9 anhand der Stärke der vertikalen Pfeile angedeutet ist, beeinflusst die Art der Kopplung auch die relativen Übergangsraten in vibronisch angeregte Niveaus des Grundzustandes. Konkret kann dies im Experiment durch Errechnung des Intensitätsverhältnisses zwischen dem 0-0- und dem 0-1-Übergang dargestellt werden. Mit zunehmender Stärke der J-Kopplung wird der angeregte Zustand vorwiegend in den vibronischen Grundzustand entvölkert. Das Intensitätsverhältnis  $I_{0-1}/I_{0-0}$  geht zurück. Umgekehrtes gilt für H-gekoppelte Chromophore, da in diesen der angeregte Zustand vorwiegend in angeregte Vibrationsniveaus des Grundzustandes entvölkert wird. Weiterhin zeigten Knapp *et al.* [162], dass auch die Linienbreite des 0-0-Übergangs stark von der Kopplungsstärke abhängt. Für den J-Typ kommt es mit zunehmender Stärke (konkret ist hier die zunehmende Anzahl an linear gekoppelten Chromophoren gemeint) ebendieser zu einer drastischen Verringerung der Linienbreite.

## 2.3 Photonenstatistik

### 2.3.1 Poisson-Statistik

Bei der Untersuchung eines Lichtstrahls stehen zahlreiche Observablen zur Verfügung, um Aufschluss über die zugrundeliegende Strahlungsquelle zu erhalten. In Kapitel 2.1.2 wurde vorgestellt, wie Zustandsänderungen innerhalb eines einzelnen Moleküls die Emission von Licht mit einer für den betrachteten Emitter charakteristischen Spektralverteilung und Polarisation bedingen. Mit der sogenannten Photonenstatistik wird in diesem Abschnitt eine weitere Kenngröße in PL-Experimenten an einzelnen Molekülen eingeführt. Sie beschreibt die Fluktuationen in der Intensität eines Lichtstrahles über die Zeit. Diese Schwankungen beeinflussen die Wahrscheinlichkeit  $P(n)$  innerhalb eines festen Zeitintervalls  $\Delta t$  eine Anzahl von  $n$  Photonen zu detektieren. Im Falle einer kohärenten Strahlungsquelle, wie zum Beispiel einem Laser, folgt  $P(n)$  der Poisson-Verteilung und lässt sich schreiben zu [99]:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (2-40)$$

Hier ist  $\bar{n}$  der Erwartungswert für die gemessene Photonenzahl im Zeitintervall  $\Delta t$ . Für eine Strahlungsquelle mit Photonfluss  $\Phi$  gilt demnach:

$$\bar{n} = \Phi \cdot \Delta t \quad (2-41)$$

Zur Quantifizierung der Fluktuationen in der Photonenzahl wird die Standardabweichung  $\Delta n$  errechnet, welche sich für einen poissonverteilten Photonstrom ergibt zu [99]:

$$\Delta n_{\text{Poisson}} = \sqrt{\bar{n}} \quad (2-42)$$

Ein Beispiel einer poissonverteilten Strahlungsquelle ist Abbildung 2-10 (a) zu sehen, wobei jeder vertikale Strich für die Detektionszeit eines Photons steht. Die Zeiten zwischen zwei

Detektionsereignissen sind in diesem Falle gleichverteilt und es kann von einem unkorrelierten Photonstrom gesprochen werden.

Im Gegensatz zu einem Laser unterliegt thermisches Licht einer anderen Verteilung von  $P(n)$ , der Bose-Einstein-Verteilung<sup>i</sup>. Auch die Standardabweichung der Photonenzahl ändert sich dadurch zu [99]:

$$\Delta n_{\text{Thermisch}} = \sqrt{\bar{n} + \bar{n}^2} > \sqrt{\bar{n}} \tag{2-43}$$

Sie liegt hier über der Standardabweichung der Poisson-Statistik, weshalb von einer Super-Poisson-Verteilung gesprochen wird (Abbildung 2-10 (b)). Die Ankunftszeiten der Photonen von thermischem Licht unterliegen keiner Gleichverteilung mehr. Es treten größere Fluktuationen in der Intensität auf, wodurch die Detektion von Photonen in bestimmten Zeitintervallen wahrscheinlicher ist als in anderen. Diese „gebündelte“ Verteilung wird als Photon Bunching<sup>ii</sup> bezeichnet.

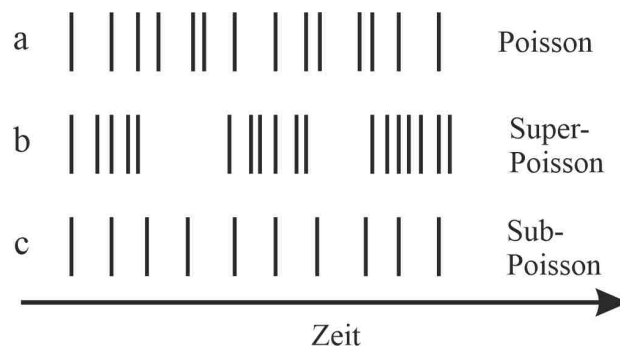


Abbildung 2-10: Photonenströme verschiedener Strahlungsquellen: Dargestellt sind die Ankunftszeiten einzelner Photonen (vertikale Striche) für eine Poisson- (a) Sub- (b) oder Super-Poisson-verteilte (c) Strahlungsquelle.

Weiterhin kann die Frage nach einem minimalen Abstand zwischen zwei Photonen interessante Aspekte der Lichterzeugung beleuchten. Als Ausgangspunkt dient die Wahrscheinlichkeit in einem Zeitfenster  $\Delta t$  genau zwei Photonen in einem Laserstrahl zu messen, welche gemäß der Poisson-Verteilung nach den Gleichungen (2-40) und (2-41) errechnet werden kann.

$$P(n = 2) = \frac{\bar{n}^2}{2!} e^{-\bar{n}} = \frac{(\Phi \cdot \Delta t)^2}{2} e^{-(\Phi \cdot \Delta t)} > 0 \tag{2-44}$$

Werden immer kleinere Zeitintervalle betrachtet, so nimmt die Wahrscheinlichkeit  $P(2)$  stark ab, weist jedoch stets von Null verschiedene Werte auf. Bei hinreichend hohen Photonenfluss  $\Phi$  können im Experiment stets Photonenpaare mit beliebig kleiner Ankunftszeitdifferenz nachgewiesen werden. Bei der Lichtemission durch einen quantenmechanischen Übergang in einem einzelnen Atom ist dies allerdings nicht mehr gültig ist. Ein solches System kann bei der Relaxation in den Grundzustand lediglich ein einzelnes Photon emittieren. Die endliche Lebensdauer des jeweiligen angeregten

<sup>i</sup> Dies gilt nur uneingeschränkt, wenn eine einzelne Mode eines thermischen Strahlungsfeldes [99] betrachtet wird.

<sup>ii</sup> Aus dem Englischen: Bunch = Bündel

Zustandes führt zu einer Abnahme der Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen innerhalb kurzer Zeit zu messen. Erst nach der Relaxation des Systems besteht die Möglichkeit, dass es wieder zu einer Anregung und somit zur Emission kommen kann. In Abhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustandes steigt die Wahrscheinlichkeit eines weiteren detektierten Photons mit zunehmendem Zeitabstand an. Anschaulich bedeutet dies, dass der Lichtstrahl aus strikt voneinander getrennten einzelnen Photonen besteht (Abbildung 2-10 (c)).

Dies stellt also ein Gegenstück zur eben betrachteten Super-Poisson-Verteilung dar, in welcher nur gebündelte Pakete von Photonen zu sehen waren. Einzelphotonenemission wird daher auch als Photon Antibunching, als Emission „entbündelter“ Photonen, bezeichnet. Da die Standardabweichung der Photonenzahl in diesem Falle kleiner als für Poisson-verteiltes Licht ist, wird von einer Sub-Poisson-Verteilung gesprochen.

$$\Delta n < \sqrt{\bar{n}} \quad (2-45)$$

### 2.3.2 Korrelationsfunktion erster und zweiter Ordnung

Die Photonenstatistik gibt demnach Aufschluss über die zeitlichen Dynamiken der Emission einer beliebigen Strahlungsquelle. Durch sie ist es möglich, die quantenmechanischen Eigenschaften der Strahlung und damit letztlich auch der Strahlungsquelle zu studieren. Eine Möglichkeit diese Dynamiken zu quantifizieren bietet die sogenannte Korrelationsanalyse. Je nach Fragestellung beleuchten dabei die Korrelationsfunktionen erster Ordnung  $g^{(1)}$  und zweiter Ordnung  $g^{(2)}$  unterschiedliche Kenngrößen.

Der zu untersuchende Lichtstrahl wird im Experiment zunächst aufgespalten und ein Teilstrahl um die Zeit  $\Delta\tau$  verzögert. Nach dem Zusammenführen bestimmt die Überlagerung beider elektrischen Felder  $E_1(t)$  und  $E_2(t + \Delta\tau)$  die gemessene Intensität  $I(\Delta\tau)$ .

$$I(\Delta\tau) = \langle |E(\Delta\tau)|^2 \rangle = \langle |E_1(t) + E_2(t + \Delta\tau)|^2 \rangle \quad (2-46)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen die Berechnung des zeitlichen Mittelwertes. Die Normierung auf die Gesamtintensität  $\langle I(t) \rangle$  ergibt die sogenannte Korrelationsfunktion erster Ordnung  $g^{(1)}(\Delta\tau)$ :

$$g^{(1)}(\Delta\tau) = \frac{\langle E^*(t)E(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle} \quad (2-47)$$

Diese Analyse kann beispielsweise in der Interferometrie zur Bestimmung der Kohärenzzeit einer Strahlungsquelle angewendet werden [9].

Bei der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  handelt es sich jedoch um eine Intensitätskorrelation. Anschaulich wird der Intensitätsverlauf als Funktion der Zeit  $I(t)$  mit einer, um die Zeit  $\Delta\tau$  verschobenen Kopie  $I(t + \Delta\tau)$  verglichen. Dadurch können Intensitätsfluktuationen einer Strahlungsquelle über die Zeit am Verlauf von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  nachvollzogen werden. Ausgedrückt durch Intensität  $I(t)$  oder elektrisches Feld  $E(t)$  kann  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  geschrieben als [9, 99]:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2-48)$$

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t + \Delta\tau)E(t + \Delta\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2} \quad (2-49)$$

Zur quantenoptischen Beschreibung dieser Funktion wird zunächst das elektrische Feld durch die Auf- und Absteigeoperatoren  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  ausgedrückt. Das elektrische Feld am Ort  $\mathbf{r}$  stellt sich dabei als Summe über alle Schwingungsmoden mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Wellenlänge  $\lambda$  dar [9]:

$$E(\mathbf{r}, t) \rightarrow \hat{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{E}^+(\mathbf{r}, t) + \hat{E}^-(\mathbf{r}, t) \quad (2-50)$$

Mit

$$\hat{E}^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} \quad (2-51)$$

$$\hat{E}^-(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} \quad (2-52)$$

Die Polarisationsrichtung des Felds wird dabei durch die Einheitsvektoren  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$  berücksichtigt. Der Intensitätsoperator  $\hat{I}(\mathbf{r}, t)$ , dessen Erwartungswert die beobachtete Intensität am Detektor beschreibt, ergibt sich unter der Annahme eines parallelen Strahlenbündels mit definiertem Polarisationsvektor zu:

$$\hat{I}(\mathbf{r}, t) = 2\epsilon_0 c \hat{E}^-(\mathbf{r}, t) \hat{E}^+(\mathbf{r}, t) \quad (2-53)$$

Eingesetzt in Gleichung (2-48) erhält man für eine ebene Welle in z-Richtung<sup>1</sup>:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t + \Delta\tau) \hat{E}^+(t + \Delta\tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle^2} \quad (2-54)$$

Hier ist zu beachten, dass die eckigen Klammern nun für den quantenmechanischen Erwartungswert stehen und nicht mehr für das einfache zeitliche Mittel. Weiterhin kann diese Darstellung durch Einsetzen der Gleichungen (2-51) und (2-52) weiter vereinfacht werden [9], um für  $\Delta\tau = 0$  den Wert der Korrelationsfunktion zu errechnen:

$$g^{(2)}(\Delta\tau = 0) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger a a \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger a \rangle^2} \quad (2-55)$$

Mit der bekannten Kommutatorrelation für  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$

---

<sup>1</sup> Hier ist die Reihenfolge der Operatoren zu berücksichtigen. Bei der Detektion von Photonen kommt es zur Vernichtung ebendieser. Die Vernichtungsoperatoren müssen somit immer rechts der Erzeugungsoperatoren stehen [9]. Dies wird als Normalordnung bezeichnet.



$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1 \quad (2-56)$$

ergibt sich:

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger (\hat{a}\hat{a}^\dagger - 1)a \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger a \rangle^2} = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}\hat{a}^\dagger a \rangle - \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger a \rangle^2} \quad (2-57)$$

Mit der Definition des Photonenzahloperators  $\hat{n} := \hat{a}^\dagger\hat{a}$  und dessen Varianz  $(\Delta\hat{n})^2 = \langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2$  kann Gleichung (2-57) weiter vereinfacht werden:

$$g^{(2)}(0) = \frac{(\Delta\hat{n})^2 - \langle \hat{n} \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} + 1 \quad (2-58)$$

Diese Schreibweise ermöglicht nach den Gleichungen (2-42), (2-43) und (2-45) eine einfache Abschätzung der Werte von  $g^{(2)}(0)$  für kohärentes, thermisches und nichtklassisches Licht:

<u>Kohärentes Licht:</u>	$\Delta\hat{n} = \sqrt{\langle \hat{n} \rangle}$	$\rightarrow$	$g^{(2)} = 1$	$\rightarrow$ Unkorreliert
<u>Thermisches Licht:</u>	$\Delta\hat{n} > \sqrt{\langle \hat{n} \rangle}$	$\rightarrow$	$g^{(2)} > 1$	$\rightarrow$ Bunching
<u>Nichtklassisches Licht:</u>	$\Delta\hat{n} < \sqrt{\langle \hat{n} \rangle}$	$\rightarrow$	$g^{(2)} < 1$	$\rightarrow$ Antibunching

Für Zustände mit diskreter Photonenzahl (Fock-Zustände) verschwindet die Varianz  $\Delta\hat{n} = 0$ , wodurch sich die Korrelationsfunktion bei  $\Delta\tau = 0$  schreiben lässt als [9]:

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{\langle \hat{n} \rangle} \quad (2-59)$$

Gleichung (2-59) liefert einen wichtigen Zusammenhang, der den Wert der Korrelationsfunktion  $g^{(2)}(0)$  mit dem Erwartungswert des Photonenzahloperators verknüpft. Somit kann durch Analyse von  $g^{(2)}(0)$  direkt auf die Anzahl von gleichzeitig detektierbaren Photonen geschlossen und damit üblicherweise eine Aussage über die Entstehung des Lichtes – zum Beispiel über die Anzahl an unabhängigen Emittlern innerhalb der Strahlungsquelle – getroffen werden [163]. Die Abhängigkeit der Korrelationsfunktion  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  von der Verzögerungszeit gibt weiterhin Aufschluss darüber, auf welchen Zeitskalen das untersuchte Licht von der Poisson-Verteilung abweicht.

In Abbildung 2-11 sind typische Korrelationskurven für Poisson- sowie Sub- und Super-Poisson-verteiltes Licht gezeichnet. Sub- beziehungsweise Super-Poisson-verteilte Emission zeigt bei einer Korrelationszeit von  $\Delta\tau = 0$  im Vergleich zur Poisson-Statistik eine Verringerung beziehungsweise eine Erhöhung von  $g^{(2)}(0)$  auf. Für hohe Korrelationszeiten streben jedoch alle Kurven gegen die Poisson-Erwartung. In den nachfolgenden Kapiteln wird am Beispiel der Emission einzelner Moleküle genauer behandelt, welche konkreten Rückschlüsse der gesamte Verlauf der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung auf die Photophysik des betrachteten Emitters zulassen kann.

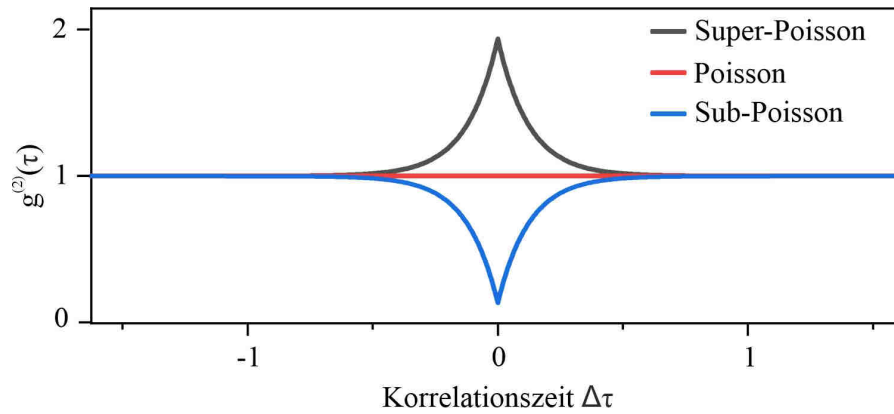


Abbildung 2-11: Schematischer Verlauf der Korrelationsfunktionen verschiedener Strahlungsquellen: Dargestellt sind mögliche Verläufe  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  für Super-Poisson- (grau), Sub-Poisson- (blau) und Poisson-verteilttes Licht (rot).

## 3 Experimenteller Aufbau und Methodik

Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, bietet die Messung der Photolumineszenz organischer Halbleiter, insbesondere auf Einzelmolekülebene hervorragende Möglichkeiten, die Photophysik dieser Materialsysteme zu untersuchen. Deshalb stellt sich in diesem Kapitel die Frage, mit welchen Mess- und Analysemethoden diese Lichtemission aufgezeichnet und ausgewertet werden kann. Zu Beginn stehen jedoch Ensemblemessungen von Molekülen in Lösung im Mittelpunkt, welche für eine erste Charakterisierung der Modellsysteme herangezogen werden. Im Anschluss wird der experimentelle Versuchsaufbau zur konfokalen Einzelmolekülspektroskopie sowie das Vorgehen bei der Untersuchung des aufgezeichneten Photonenstroms erläutert.

### 3.1 Ensemblemessungen in Lösung

#### 3.1.1 Absorptions- und Emissionsspektren

Die Absorptions- und Emissionsspektren geben erste wichtige Informationen über die Beschaffenheit einer Probe. Das Absorptionsprofil zeigt zunächst den Wellenlängenbereich an, in welchem das betrachtete Molekül überhaupt zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Aus dem PL-Spektrum können wichtige Parameter, wie die energetische Position des 0-0-Übergangs und die vibronische Struktur, gewonnen werden, mit deren Hilfe die Energieumwandlung im Molekül bereits grob nachvollzogen werden kann. Zur Aufnahme von Ensemblespektren wird das untersuchte Molekül in Toluol gelöst und in eine Fluoreszenzküvette<sup>i</sup> gegeben. Die Absorptionsmessung erfolgt in einem kommerziellen Absorptionsspektrometer<sup>ii</sup> durch Vergleich der transmittierten Intensitäten zweier Strahlen, von denen ein Strahl durch die Probenküvette und einer durch eine Referenzküvette gelenkt wird [83]. Die Referenzküvette enthält das gleiche Lösungsmittel jedoch ohne darin gelöste Moleküle. Das Emissionsspektrum kann in einem Fluoreszenzspektrometer<sup>iii</sup> aufgenommen werden. Zur Vermeidung von Reabsorptionseffekten wird bei allen Messungen die Analyt-Konzentration so gewählt, dass die Absorption, also die relative Abschwächung des Probenstrahles, einen Wert von 0,1 bei keiner Wellenlänge überschreitet.

#### 3.1.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie

Neben der spektralen Verteilung der Fluoreszenz stellt die Untersuchung der Emissionspolarisation ein herausragendes Werkzeug dar, um sowohl die Morphologie als auch den intramolekularen Energietransfer innerhalb eines Moleküls aufzulösen. Dies geschieht durch die Messung des Winkels zwischen Absorptions- und Emissionsdipolmoment. Die Moleküllösung wird dazu mit einem Laser mit definierter Polarisationsrichtung bestrahlt und der Unterschied zwischen Anregungs- und

---

<sup>i</sup> 10 mm Quarzküvette (Hersteller: Hellma Analytics)

<sup>ii</sup> Lambda 650S (Hersteller: PerkinElmer)

<sup>iii</sup> FluoroMax4. (Hersteller: Horiba Scientific)

### 3 Experimenteller Aufbau und Methodik

Emissionspolarisationsrichtung bestimmt. Messungen zur Fluoreszenzanisotropie wurden im Rahmen dieser Arbeit in zeitaufgelöster Form mittels einer Streak-Kamera durchgeführt. Der verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3-1 (a) skizziert. Für detailliertere Informationen sei auf Referenz [164] verwiesen.

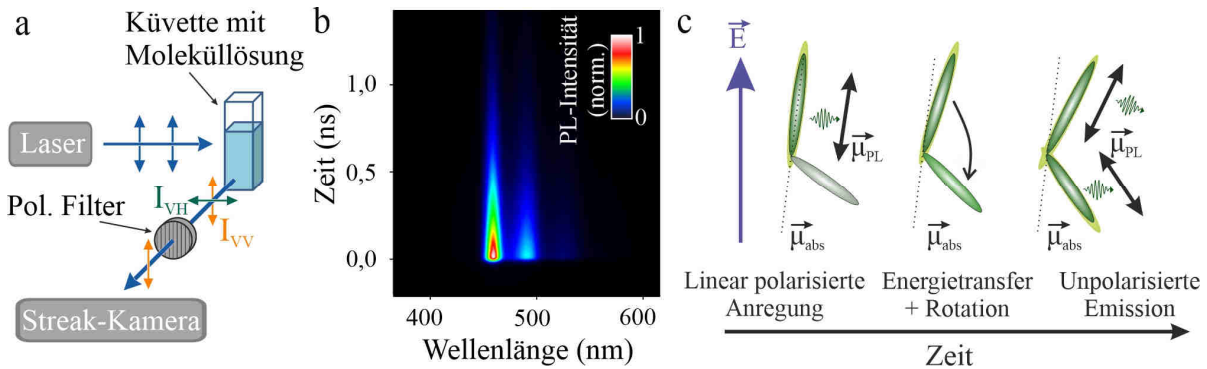


Abbildung 3-1 Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie: (a) Skizze des experimentellen Aufbaus. Der vertikal polarisierte Anregungslaser regt in einer Küvette gelöste Moleküle zur Fluoreszenz an, welche in Abhängigkeit der Polarisation mittels einer Streak-Kamera detektiert wird. (b) Streak-Bild des Polymers PhLPPP aufgenommen unter 405 nm Laseranregung. Zu sehen ist die PL-Intensität als Funktion von Wellenlänge und Zeit. (c) Schematische Darstellung der Depolarisation der Fluoreszenz als Funktion der Zeit. Es werden vorwiegend Moleküle mit Absorptionsdipolmoment  $\vec{\mu}_{\text{abs}}$  parallel zur Laserpolarisation (blau) angeregt. Zu frühen Zeiten erfolgt die Emission entlang derselben Achse  $\vec{\mu}_{\text{PL}}$ . Durch Rotationsdiffusion und Energietransfer geht dieses Polarisationsgedächtnis verloren und es wird unpolarisierte Emission beobachtet.

Ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser<sup>i</sup> wird mit einer geeigneten  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte in vertikaler Richtung polarisiert und in eine Küvette fokussiert, in welcher die zu untersuchenden Moleküle in Lösung vorliegen. Die Fluoreszenz wird aus einer senkrecht zur Einfallsrichtung des Anregungslasers stehenden Richtung aufgesammelt und zum Streak-Kamera-System gelenkt<sup>ii</sup>. Dieses besteht aus einem Spektrometer<sup>iii</sup>, welches an die eigentliche Streak-Einheit<sup>iv</sup> gekoppelt ist. Mit einer CCD-Kamera<sup>v</sup> wird ein Bild der zeitlich und spektral aufgespaltenen Photolumineszenz aufgenommen (siehe Abbildung 3-1 (b)). Die Fluoreszenzintensität kann durch Integration über das gesamte Molekülspektrum als Funktion der Zeit dargestellt werden. Zusätzlich wird bei Anisotropiemessungen ein Polarisationsfilter in den Detektionsstrahlengang eingebracht. Unter vertikaler Polarisation des Anregungsstrahles werden zwei Bilder mit vertikaler beziehungsweise horizontaler Ausrichtung des Emissionspolarisators aufgenommen. Von beiden Messungen wird das Hintergrundniveau bei geblocktem Laserstrahl

<sup>i</sup> Chameleon Ultra II (Hersteller: Coherent)

<sup>ii</sup> Diese senkrechte Anordnung von Anregung und Detektion wird als L-Geometrie bezeichnet

<sup>iii</sup> Bruker 520IS (Hersteller: Bruker)

<sup>iv</sup> Modell C5680 (Hersteller: Hamamatsu)

<sup>v</sup> ORCA-ER C4742-95 (Hersteller: Hamamatsu)

vor der weiteren Datenanalyse subtrahiert. Aus den resultierenden Intensitätsverläufen  $I_{VV}(t)$  und  $I_{VH}(t)$ <sup>i</sup> kann die Fluoreszenzanisotropie  $r(t)$  errechnet werden [83, 85]:

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - G \cdot I_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2G \cdot I_{VH}(t)} = \frac{2}{5} \cdot \frac{3 \cos^2 \omega(t) - 1}{2} \quad (3-1)$$

Der Korrekturfaktor  $G = I_{HV}/I_{HH}$  wird unter horizontal ausgerichteter Anregungspolarisation aufgenommen und berücksichtigt die unterschiedlichen Effizienzen für vertikale und horizontale Detektion. Anschaulich ist der Wert von  $r$  mit dem Winkel  $\omega$  verknüpft, welcher von den Absorptions- ( $\vec{\mu}_{\text{abs}}$ ) und Emissionsdipolmomenten ( $\vec{\mu}_{\text{PL}}$ ) eingeschlossen wird. Wie in Abbildung 3-1 (c) dargestellt ist, werden bei der Messung vorzugsweise Moleküle angeregt, deren Absorptionsdipolmomente entlang der Anregungspolarisation ausgerichtet sind. Zu frühen Zeiten nach der Anregung ist es nun wahrscheinlich, dass die Emissionspolarisation entlang der Achse der Absorption orientiert ist, wofür sich im Grenzfall  $\vec{\mu}_{\text{abs}} \parallel \vec{\mu}_{\text{PL}}$  ein Wert von  $r(0) = 0,4$  ergibt. Über die Zeit führen jedoch verschiedene Prozesse zu einer Depolarisation, wodurch der  $r$ -Wert gegen Null geht. Dies geschieht zum einen trivialerweise durch Rotation der Moleküle in Lösung, welche auf der Zeitskala von Nanosekunden und damit innerhalb der typischen Fluoreszenzlebensdauer von konjugierten Polymeren und Farbstoffen ( $\sim 100$  ps – 10 ns) erfolgt [165-167].

Weiterhin gibt die Fluoreszenzanisotropie Aufschluss über die Morphologie einer Probe. Ist das betrachtete Molekül gebogen oder weist Knicke auf, so kann nach der Anregung Energietransfer zu Bereichen erfolgen, deren Emissionspolarisationsrichtung sich deutlich von der Anregung unterscheidet. Dieser intramolekulare Energietransfer kann bei ausreichendem zeitlichem Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus direkt anhand einer Abnahme von  $r(t)$  nachvollzogen werden. Falls eine direkte Darstellung der Energiemigration über die Zeit allerdings nicht möglich ist, so kann dennoch eine signifikante Reduktion des Startwertes der Anisotropie  $r(0)$  beobachtet werden [168]. Je höher die Rate des Energietransfers und je ungeordneter das Molekül ist, desto niedriger ist dieser Anfangswert.

## 3.2 Konfokale Einzelmolekülspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen an einzelnen Molekülen mittels Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie (SMS<sup>ii</sup>) vorgestellt. Bereits im Jahre 1989 wurde von Mörner et al. [169] über die optische Detektion von einzelnen immobilisierten Pentacen-Molekülen berichtet. Da sowohl die Sensitivität der SMS als auch ihr räumliches Auflösungsvermögen seither weiter vorangetrieben worden sind, kommt dieser Messtechnik in den unterschiedlichsten Forschungsgebieten eine hohe Bedeutung zu. Im Rahmen der Mikrobiologie ermöglicht das gezielte Anbringen von fluoreszierenden Farbstoffen an verschiedenste Strukturen, wie etwa Zellen, Proteine oder Nervenstränge, die räumliche Abbildung dieser elementaren Bausteine. Mithilfe der so gewonnenen Informationen können chemische Reaktionen sowie strukturelle Veränderungen auf einer Längenskala von wenigen Nanometern nachvollzogen und über die Zeit hinweg untersucht werden [170, 171]. Sowohl für die

<sup>i</sup> Diese Notation beschreibt die Polarisationsrichtungen von Anregung und Detektion. Z.B. bezeichnet  $I_{VH}$  die Intensität unter vertikaler Anregungs- und horizontaler Detektionsrichtung.

<sup>ii</sup> Aus dem Englischen: Single molecule spectroscopy

Grundlagenforschung als auch für anwendungsbezogene Forschungsprojekte im Gebiet der organischen Halbleiter sind sensitive und vielseitige Spektroskopiemethoden wie die SMS unverzichtbar geworden [55, 172, 173].

In den folgenden Abschnitten wird ausgeführt, mit welchen Methoden die Immobilisierung von Molekülen erfolgt. Weiterhin wird die kontrollierte Herstellung von Nanopartikeln aus einzelnen konjugierten Polymeren durch Verwendung der Lösungsmitteldampfbehandlung vorgestellt. Nach einer Beschreibung des eigentlichen experimentellen Aufbaus stehen die Grundlagen der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung im Mittelpunkt. Mit dieser Messtechnik können zentrale Kenngrößen einzelner Moleküle, wie PL-Intensität und Fluoreszenzlebensdauer extrahiert werden können. Außerdem können polarisationsabhängige Messungen auch auf Einzelmolekülebene Aufschluss über die Morphologie geben. Zuletzt wird darauf eingegangen, wie der aufgezeichnete Photonenstrom mittels Korrelationsanalyse auf Signaturen von Photon Bunching und Antibunching untersucht werden kann.

#### 3.2.1 Probenherstellung und experimenteller Aufbau

Der erste Schritt zur Herstellung der Einzelmolekülproben stellt die Reinigung von Borosilikat-Glassubstraten dar. Diese werden zunächst mit Reinstwasser gespült und in einer verdünnten Lösung des Glasreinigers Hellmanex III<sup>i</sup> (2% Hellmanex in Reinstwasser) für 15 Minuten in einem Ultraschallschüttelbad behandelt. Nach erneutem Spülen werden die Gläser für weitere 15 Minuten in Reinstwasser in das Ultraschallbad gegeben. Um restliche organische Rückstände zu entfernen, werden die Substrate mit Stickstoff getrocknet und für 60 Minuten in einem Ozonator mit UV-Licht<sup>ii</sup> bei 100 °C bestrahlt.

Die zu untersuchenden Moleküle werden zunächst in Toluol gelöst. Durch sukzessives Verdünnen wird die Konzentration des Molekül-Lösungsmittelgemisches auf ~1 pM gebracht und mit einer 2 wt%<sup>iii</sup> PMMA<sup>iv</sup>/Toluol-Lösung vermischt. Von diesem Molekül/PMMA/Toluol-Gemisch werden 10 µl mittels Rotationsbeschichtung bei 2000 rpm<sup>v</sup> für zwei Minuten auf die gereinigten Glassubstrate aufgebracht. Das Resultat ist eine zirka 100 nm dicke Schicht aus PMMA, in welcher die einzelnen Moleküle immobilisiert vorliegen [145].

Die gewählte Konzentration der Analyten in Lösung beeinflusst direkt die Dichte an Molekülen innerhalb der PMMA-Schicht. Abbildung 3-2 zeigt konfokale Scanbilder eines Probenbereichs von je 400 µm<sup>2</sup>. Durch gezielte Erhöhung der Konzentration der Moleküllösung steigt die Anzahl der beugungsbegrenzten Punkte pro Bild von Teilbild (a) nach (c) an. Für Messungen an isolierten Molekülen ist es jedoch unabdingbar die Konzentration nicht zu hoch zu wählen, um zu vermeiden, dass mehrere Moleküle innerhalb des beugungsbegrenzten Anregungsvolumens vorliegen können. Für alle in dieser Arbeit gezeigten Einzelmolekülmessungen wird die Flächendichte der fluoreszierenden Punkte unterhalb von einem Punkt pro 10 µm<sup>2</sup> gehalten.

---

<sup>i</sup> Hersteller: Hellma Analytics

<sup>ii</sup> Hersteller: Novascan (PSD Pro Series UV)

<sup>iii</sup> Gewichtsprozent

<sup>iv</sup> Abkürzung für: Polymethylmethacrylat (Hersteller: Sigma Aldrich)

<sup>v</sup> Aus dem Englischen: rotations per minute

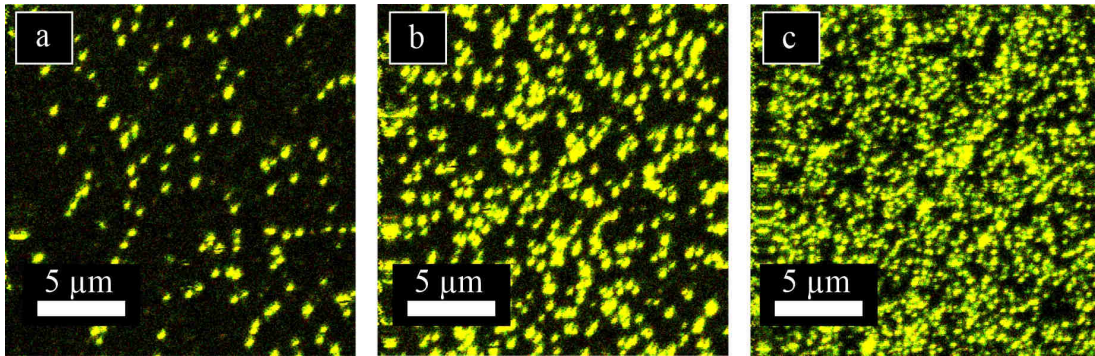


Abbildung 3-2: Konfokale Scanbilder: Gezeigt sind Ausschnitte von  $400 \mu\text{m}^2$  für Einzelmolekülproben des Polymers PhLPPP mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die Konzentration wurde von (a) nach (b) um den Faktor Fünf, sowie von (a) nach (c) um den Faktor Zehn erhöht.

### Lösungsmitteldampfbehandlung

In Einzelmolekülexperimenten werden trivialerweise nur Prozesse innerhalb eines einzelnen Moleküls sichtbar (intramolekular). Allerdings sind das Zusammenspiel und die Wechselwirkung zwischen mehreren Molekülen von ebenso großer Bedeutung (intermolekular). Jedoch gestaltet sich der experimentelle Zugang zu Prozessen, die zwischen einzelnen Molekülen ablaufen, als herausfordernd. Wird die Photophysik eines makroskopischen Films aus einem organischen Halbleitermaterial betrachtet, so können Unterschiede zu einzelnen Molekülen sehr schnell herausgestellt werden. Es bleibt jedoch verborgen, wie genau die beobachteten Eigenschaften im Ensemble zustande kommen. Einen vielversprechenden Ansatz, um eine Brücke zwischen Einzelmolekül- und Ensemblemessungen zu schlagen, bietet die Herstellung und Untersuchung von Nanopartikeln. Durch kontrolliertes Aneinanderlagern einer im Durchschnitt bekannten Anzahl einzelner Moleküle kann der Übergang von intra- zu intermolekular dominierten Prozessen in diesen Nanopartikeln nachvollzogen werden.

Eine Möglichkeit diese Agglomeration herbeizuführen ist die sogenannte Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA<sup>i</sup>). Bei diesem Prozess wird die Analyt/PMMA-Schicht einer mit Lösungsmittel gesättigten Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei kommt es zu einem Anschwellen der Matrix, wodurch die Moleküle nicht mehr innerhalb der PMMA-Schicht fixiert sind. Durch die Beweglichkeit der Moleküle kann es nun zu einer Agglomeration ebendieser kommen und es folgt die Ausbildung der Nanopartikel [161, 174]. Das verwendete Lösungsmittel hat dabei großen Einfluss auf den sogenannten kritischen Radius  $R_C$ , also den zu erwartenden minimalen Radius stabiler Aggregate, wobei gilt:

$$R_C = \left(\frac{2\sigma}{kT}\right) \nu \cdot \frac{C_\infty}{C_{CP} - C_\infty} \quad (3-2)$$

Hier ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung zwischen Lösungsmittel und Molekülen sowie  $\nu$  und  $C_{CP}$  das molekulare Volumen beziehungsweise die Konzentration der Moleküle.  $C_\infty$  gibt die Sättigungskonzentration der Moleküle in der aufgeschwollenen Matrix an. In dieser Darstellungsweise wird die angeschwollene PMMA-Matrix als Lösungsmittel angesehen [174]. Bei gegebenem  $C_{CP}$

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Solvent vapor annealing

hängt also die Größe und damit die Anzahl der hergestellten Aggregate stark von  $C_{\infty}$ , also von der Qualität des Lösemittels ab. Der Parameter  $C_{\infty}$  kann verändert werden, indem der Stickstofffluss mit mehreren verschiedenen Lösungsmitteln angereichert wird. Entscheidend ist dabei, dass diese die PMMA-Schicht unterschiedlich gut lösen können. Alternativ hat eine Variation der Molekülkonzentration ebenso große Auswirkungen auf Anzahl und Größe der Aggregate.

Konkret wird die SVA realisiert, indem ein Bereich der Probe von etwa  $\sim 1 \text{ cm}^2$  in eine abgeschlossene Kammer eingebracht wird. Mit Hilfe eines Massenfluss-Reglers<sup>i</sup> wird Stickstoff durch zwei Glaszylinder geleitet, welche die Lösungsmittel Aceton und Chloroform beinhalten. Die Anpassung beider Flussraten durch die jeweiligen Behälter stellt das Verhältnis beider Lösungsmittel im Stickstoff und damit  $C_{\infty}$  direkt ein [174]. Im Anschluss wird der gesättigte Stickstoff mit konstanter Flussrate ( $10 \text{ sccm}^{\text{ii}}$ ) über die Probe geleitet. Diese Behandlung wird für 30 Minuten durchgeführt, bevor die Probe für weitere 15 Minuten durch Zufuhr von reinem Stickstoff ( $100 \text{ sccm}$ ) getrocknet wird.

#### Konfokaler Mikroskopieaufbau

Die hergestellten Proben können nun zur Messung auf ein invertiertes Mikroskop<sup>iii</sup> aufgesetzt werden. Eine schematische Darstellung des gesamten experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3-3 zu sehen. Als Anregungsquellen dienen zwei fasergekoppelte Diodenlaser<sup>iv</sup>, welche bei den Wellenlängen 405 nm und 485 nm arbeiten sowie ein durchstimmbarer Ti:Sa-Laser<sup>v</sup>, welcher bei Bedarf zur Frequenzverdopplung durch eine SHG-Einheit<sup>vi</sup> geführt werden kann. In diese ist weiterhin ein sogenannter Pulspicker<sup>vii</sup> integriert, mit welchem bei Bedarf die Repetitionsrate reduziert werden kann. Mittels eines Glan-Thompson-Prismas wird die Polarisation der Anregungsstrahlen aufgereinigt und linear polarisiert. Weiter stellen geeignete Verzögerungsplatten zirkulare Polarisation ein. Dies stellt eine gleiche Anregungswahrscheinlichkeiten für alle Moleküle, unabhängig von ihren Orientierungen in der PMMA-Matrix, sicher. Falls nicht anders angegeben, ist die Anregungspolarisation für alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen zirkular eingestellt. Alternativ kann die Polarisationsachse des Laserstrahls mittels eines elektro-optischen Modulators<sup>viii</sup> während der Messung rotiert werden. Der Strahl wird an einem Teleskop auf einen Durchmesser von etwa 1 cm aufgeweitet und in das Mikroskop eingekoppelt. Ein passend zur Anregungswellenlänge gewählter dichroitischer Spiegel reflektiert das Laserlicht in ein Ölimmersionsobjektiv<sup>ix</sup> mit hoher numerischer Apertur ( $\text{NA}=1,35$ ).

Das Objektiv steht über einen dünnen Ölfilm mit der Probe in Kontakt, wobei der Abstand zwischen dem Objektiv und der PMMA-Schicht so eingestellt werden kann, dass die Moleküle exakt in der Fokusebene liegen. Die Probe selbst ist auf einen Piezotisch<sup>x</sup> aufgesetzt, welcher eine präzise Abrasterung der Probe ermöglicht. Ist die Probe so positioniert, dass der Laserstrahl genau auf ein einzelnes Molekül trifft und dieses zur Fluoreszenz anregt, so kann ein Teil der Emission mit demselben

---

<sup>i</sup> Hersteller: MKS Instruments

<sup>ii</sup> Standard cubic centimeter per minute

<sup>iii</sup> Hersteller: Olympus (IX71)

<sup>iv</sup> Hersteller: Picoquant (LDH-C-405 und LDH-C-485)

<sup>v</sup> Hersteller: Spectra Physics (MaiTai BB)

<sup>vi</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Second harmonic generation - Hersteller: Newport (GWU-UHG-FS BB)

<sup>vii</sup> Hersteller: Newport (GWU-UHG-PSK)

<sup>viii</sup> Hersteller: Fast-Pulse Technology Inc. (3079-4PW)

<sup>ix</sup> Hersteller: Olympus (UPLSAPO 60OX NA=1,35)

<sup>x</sup> Hersteller: Physik Instrumente (P-527.3CL)



Objektiv aufgefangen werden und im Anschluss detektiert werden. Das im Vergleich zur Anregungswellenlänge rotverschobene Signal wird hierzu am dichroitischen Strahlteiler transmittiert. Eine Anordnung aus zwei Linsen und einer Lochblende blockiert den Großteil des Lichtes, welches nicht in der Fokusebene entstanden ist, wodurch eine drastische Erhöhung des Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisses erzielt wird. Passend gewählte Langpassfilter blockieren verbleibendes Laserlicht. Die gemessene Signalstärke wird nun gegen die Probenposition aufgetragen, woraus ein Bild des Probenausschnittes rekonstruiert werden kann. Das Ergebnis eines solchen Scans ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Die Bilder weisen eine Seitenlänge von 20  $\mu\text{m}$  auf. Zur Untersuchung der Emission eines einzelnen beugungsbegrenzten Punktes kann der Verschiebetisch das ausgewählte Molekül präzise innerhalb des Anregungsfokus positionieren.

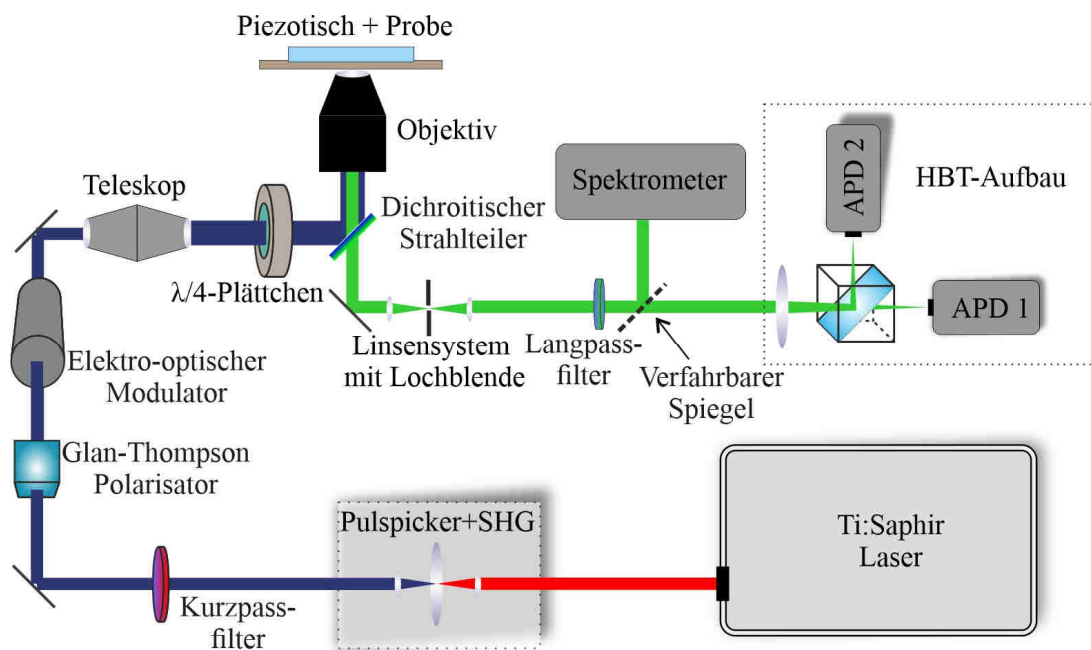


Abbildung 3-3 Experimenteller Aufbau zur konfokalen Einzelmolekülspektroskopie: Gezeigt sind die wichtigsten Komponenten des Aufbaus, wie Anregungsquelle, optische Elemente zur Einstellung von Strahldurchmesser und Polarisation sowie Mikroskopie- und Detektionsaufbauten. Zur näheren Erläuterung sei auf den Haupttext verwiesen.

Zunächst besteht die Möglichkeit das Emissionsspektrum aufzuzeichnen, indem die Fluoreszenz auf ein Spektrometer<sup>i</sup> gelenkt und das spektral aufgespaltene Signal mit einer CCD-Kamera<sup>ii</sup> detektiert wird. Weiterhin stehen verschiedene Einzelphotonenzählmodule<sup>iii</sup>, sogenannte APDs<sup>iv</sup> zur Verfügung, wobei die Fluoreszenz durch geeignete Linsen auf die aktive Fläche der APDs fokussiert wird. Typischerweise wird die PL von einem Detektorpaar aufgezeichnet, welches in einer sogenannten Hanbury Brown-Twiss-Geometrie (HBT) [175] angeordnet ist. Ein halbdurchlässiger Spiegel teilt dabei das

<sup>i</sup> Hersteller: Andor Technology (Shamrock 303i)

<sup>ii</sup> Hersteller: Andor (iDus DU401A-BV)

<sup>iii</sup> Hersteller: Picoquant ( $\pi$ -SPAD-20 und MPD-050-CTB)  
Hersteller: Laser Components (Count-T100)

<sup>iv</sup> Abkürzung aus dem Englischen: **A**valanche **p**hoto **d**iode

Signal gleichmäßig auf beide Detektionskanäle auf. Das Registrieren eines einzelnen Photons wird durch ein elektronisches Signal von der Messelektronik<sup>i</sup> erfasst und im Datenstrom hinterlegt.

Hierbei ist anzumerken, dass es bei den verwendeten Einzelphotonenzählmodulen zum sogenannten „Afterglowing“ kommen kann. Dabei emittieren die APDs nach der Detektion weitere Photonen, welche durch Reflexion an optischen Bauteilen im Detektionsstrahlengang am zweiten Photodetektor registriert werden können. Obwohl die Wahrscheinlichkeit hierfür zwar gering ist, tragen solche bedingten Koinzidenzen zu signifikanten Verfälschungen in Korrelationsexperimenten, welche in Abschnitt 3.3 näher behandelt werden, bei. Das Herausfiltern dieser „Afterglowing“-Photonen gelingt wegen ihrer geringen Photonenenergie ( $\lambda > 650$  nm) durch das Einbringen eines geeigneten Kurzpassfilters vor einer APD. Dies ist allerdings nur möglich, wenn das Emissionsspektrum des zu messenden Moleküls bei höheren Photonenenergien liegt. Ist diese Situation nicht gegeben, kann der „Cross-Talk“ beider APDs durch Benutzung einer einzelnen Linse unterdrückt werden, welche vor dem 50-50-Strahlteiler platziert ist und das Signal gleichzeitig auf beide Detektoren fokussiert. Da die APD eine Punktlichtquelle von „Afterglowing“-Photonen darstellt, wird in dieser Linsenkonfiguration ein signifikant verringerter Anteil ebendieser aufgesammelt. Für diese Detektionsgeometrie steht ein eigenes Detektorpaar (Laser Components: Count-T100) zur Verfügung.

#### 3.2.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

In diesem Abschnitt werden die Detektion der Einzelmolekülfluoreszenz sowie die Art der Datenaufzeichnung genauer behandelt. Das Messsignal wird unter Verwendung der sogenannten zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC<sup>ii</sup>) aufgenommen, welche schematisch in Abbildung 3-4 (a) illustriert ist. Zunächst wird vom Anregungslaser für jeden emittierten Puls ein Spannungssignal ausgegeben, welches ebenfalls in die Messelektronik eingespeist wird. Die Ankunftszeit jedes Photons kann somit auf den vorangegangenen Laserpuls referenziert werden, was durch Errechnen der Zeitdifferenz zwischen beiden Ereignissen geschieht. Diese Zeit, die zwischen dem Triggersignal des Anregungspulses und der Detektion des Photons vergeht, wird im Folgenden als Mikrozeit  $t_{\text{Mikro}}$  bezeichnet. Sie wird, wie Abbildung 3-4 (b) zeigt, für jedes gemessene Photon im Datenstrom hinterlegt. Zusätzlich wird für jedes Photon die sogenannte Makrozeit  $t_{\text{Makro}}$  gespeichert, welche der Nummer des vorangegangenen Laserpulses entspricht. Unter Berücksichtigung der Repetitionsrate des Anregungslasers kann somit die absolute Ankunftszeit jedes Photons rekonstruiert werden. Die Darstellung der PL-Intensität eines einzelnen Moleküls als Funktion der Messzeit erfolgt direkt durch Erstellen eines Histogramms über alle auftretenden Makrozeiten (vergleiche Abbildung 3-4 (c)). Ereignisse, welche sich in einer Änderung der Emissionsrate des Moleküls äußern, können bei hinreichend klein gewählten Intervallbreiten dieser Histogramme direkt sichtbar gemacht werden. Dazu gehören Effekte wie Blinken und irreversibles Photobleichen.

Der große Vorteil der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung besteht darin, dass bestimmte photophysikalische Kenngrößen wie zum Beispiel die Fluoreszenzlebensdauer auf einfache Art aus dem Datenstrom extrahiert werden können. Dies geschieht durch Erstellen eines Histogramms über alle Mikrozeiten der Photonen eines einzelnen Moleküls (vergleiche Abbildung 3-4 (d)). Das Diagramm gibt direkt über die Wahrscheinlichkeit Aufschluss, nach der Zeit  $t_{\text{Mikro}}$  Fluoreszenz zu detektieren.

---

<sup>i</sup> Hersteller: Picoquant (HydraHarp 400)

<sup>ii</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Time-correlated single photon counting

Durch Anpassung dieses Histogramms mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion kann die PL-Lebensdauer bestimmt werden. Bei diesem Vorgehen handelt es sich um die Anwendung eines sogenannten „tail-fit“, da bei der Kurvenanpassung nur der monoexponentiell abfallende Bereich berücksichtigt wird. Der frühe Bereich in dieser Kurve, welcher den abrupten Anstieg des Signals beinhaltet, wird ausgeschlossen. Jedoch sei an dieser Stelle auf folgende Problematik hingewiesen. Jedes Einzelphotonenzählmodul weist fundamentale Limitierungen auf, da die tatsächliche Ankunftszeit eines Photons über die Antwortfunktion des Messinstrumentes ( $IRF^i$ ) verfälscht wird. Eine endlich breite Antwortfunktion stellt eine Grenze im Hinblick auf die Zeitauflösung einer APD dar. Hiermit ist nicht nur der eigentliche durchschnittliche Fehler in der Photonenankunftszeit gemeint, sondern auch welche Zerfallskonstanten direkt durch exponentielle Anpassung extrahiert werden können.

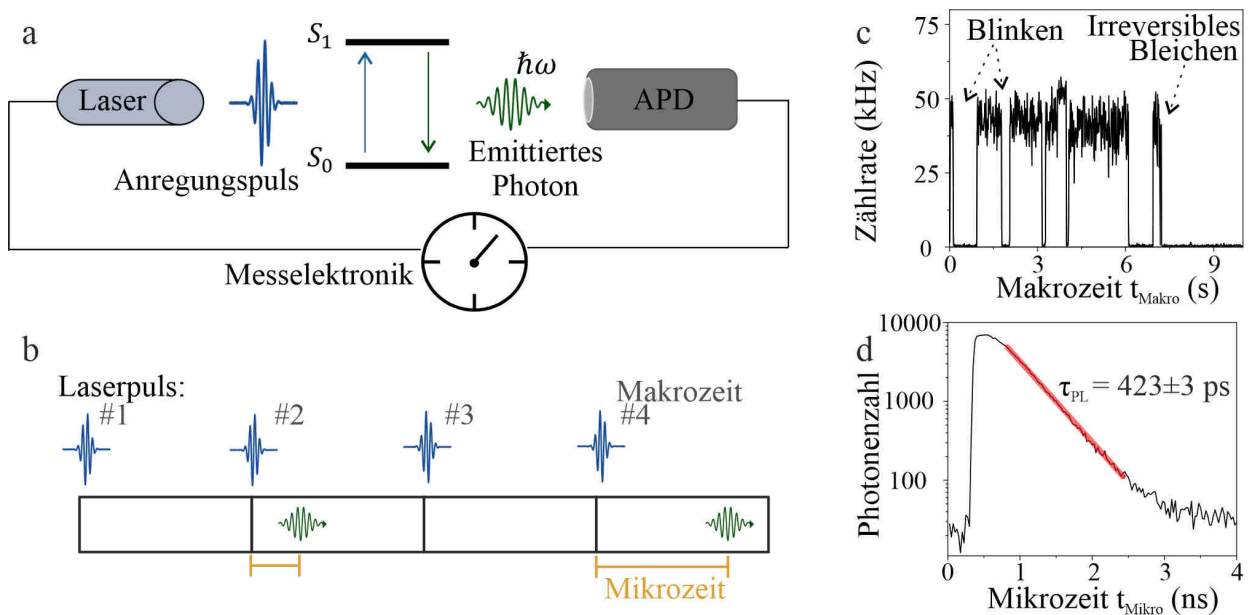


Abbildung 3-4 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung: (a) Die PL nach Anregung mit einem gepulsten Laser wird mit Einzelphotonendetektoren gemessen. (b) Dabei wird für jedes Photonevent die Nummer des vorhergehenden Anregungspulses (Makrozeit) sowie die Zeit zwischen Anregungspuls und Detektion (Mikrozeit) im Datenstrom hinterlegt. (c) Intensitätsspur eines einzelnen Moleküls. Durch Rekonstruktion der Ankunftszeiten  $t_{\text{Makro}}$  jedes Photons kann die PL-Intensität über die Zeit beobachtet werden. (d) Mikrozeithistogramm zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer mit monoexponentieller Anpassung (rote Linie). Die Daten in (c) und (d) wurden an dem Polymer PhLPPP gemessen

In Abbildung 3-5 (a) sind die gemessenen Antwortfunktionen der in dieser Arbeit verwendeten Detektortypen MPD-050-CTB,  $\pi$ -SPAD-20 und Count-T100 gezeichnet. Die Aufnahme erfolgte durch Einkoppeln des Strahles eines durchstimmbaren gepulsten fs-Lasers (Pulsbreite an der Probenposition: 215 fs bei 405 nm Wellenlänge) in das Mikroskop mittels eines 50:50-Strahlteilers. Anschließend wird der Strahl an der Probenposition an einem Spiegel reflektiert und direkt auf den jeweiligen Detektor

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Instrument response function

gelenkt. Die Wellenlänge des Lasers wurde bei der Messung der IRF auf verschiedene Werte gesetzt, welche in den für diese Arbeit relevanten Spektralbereichen liegen. Für einen perfekten Detektor folgt die Verteilung der Photonenankunftszeiten direkt dem gaußförmigen Intensitätsprofil des Laserpulses. Im realen Experiment entsteht die gemessene Kurve  $I(t_{\text{Mikro}})$  durch Faltung des realen Intensitätsverlaufes  $F(t_{\text{Mikro}})$  mit der Antwortfunktion  $D(t_{\text{Mikro}})$  des jeweiligen Detektors.

$$I(t_{\text{Mikro}}) = F(t_{\text{Mikro}}) \otimes D(t_{\text{Mikro}}) \quad (3-3)$$

Dieser Umstand ist bei der Analyse und der Interpretation der gemessenen Daten von entscheidender Bedeutung, insbesondere wenn die Zerfallskonstante  $\tau_{\text{PL}}$  auf derselben Zeitskala wie die Breite der IRF liegt. Um dies zu verdeutlichen wird die in Abbildung 3-5 (b) gezeigte IRF mit einem monoexponentiellen Zerfall mit Zerfallskonstante  $\tau_{\text{PL}}$  gefaltet und auf das Ergebnis ein „tail-fit“ angewandt. Die so extrahierten Zeiten  $\tau_{\text{Fit}}$  sind in Abbildung 3-5 (c) gegen die, in die Berechnung eingegebenen Werte von  $\tau_{\text{PL}}$  aufgetragen. Deutlich erkennbar ist, wie für lange Fluoreszenzlebensdauern ( $> 350$  ps) die extrahierten Zeiten nicht durch die IRF beeinflusst werden. Für kleine  $\tau_{\text{PL}}$  tritt jedoch der Einfluss der Antwortfunktion deutlich zutage, insofern sich die extrahierten Werte der Abklingkonstante  $\tau_{\text{Min}}$  der IRF annähern. Das gemessene Signal unterscheidet sich für kleine  $\tau_{\text{PL}}$  demnach kaum mehr von der IRF. Die charakteristische Kenngröße  $\tau_{\text{Min}}$  ist für alle in dieser Arbeit verwendeten Detektoren in Teilbild (a) angegeben.

Eine Alternative zu einem „tail-fit“ stellt die Rückfaltung dar [176]. Die experimentell bestimmte IRF wird mit einer theoretisch errechneten exponentiellen Zerfallskurve gefaltet und mit den gemessenen Daten verglichen. Durch iterative Variation der Parameter der theoretischen Kurve (Zerfallskonstante und Amplitude) wird versucht die Abweichung zum Experiment zu minimieren. Durch diese Methode gelingt es prinzipiell Fluoreszenzzerfälle aufzulösen, deren Zerfallskonstanten deutlich geringer sind, als die Breite der IRF des verwendeten Detektors. Allerdings ist hierzu eine möglichst exakte Kenntnis der Antwortfunktion erforderlich. Für die Detektorenfamilie der APDs stellt dies jedoch oft eine Herausforderung dar, weil ihre IRF im Allgemeinen stark von der Wellenlänge der gemessenen Photonen abhängt. Dieser Umstand ist Abbildung 3-5 (a) deutlich erkennbar, da die Antwortfunktion desselben Detektors für verschiedene Detektionswellenlängen signifikanten Veränderungen unterliegen. Zu Vergleichszwecken sind die gezeigten Kurven auf ihr Maximum normiert.

Wird die Breite der IRF bei dem halben Maximalwert (FWHM<sup>i</sup>) als Kenngröße herangezogen, so erhöht sich diese für den Typ MPD-050-CTB von 50 ps auf etwa 220 ps. Diese Problematik wird in der Literatur oft als „color effect“ bezeichnet [176]. Die starke Wellenlängenabhängigkeit der IRF macht es unabdingbar, die Antwortfunktion exakt im Spektralbereich des zu untersuchenden Moleküls aufzunehmen. Typischerweise wird hierzu das zu messende Molekül selbst oder ein Farbstoff mit vergleichbarem Emissionsspektrum verwendet und in eine Lösung gegeben. Im Anschluss können zusätzlich sogenannte Fluoreszenzlöcher eingebracht werden [177]. Diese Materialien können mit dem Analyt wechselwirken und einen starken nichtstrahlenden Zerfallsweg eröffnen. Dadurch nimmt die PL-Quantenausbeute des Moleküls und damit seine Fluoreszenzlebensdauer bis zu Werten von wenigen Pikosekunden ab [177].

---

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: **F**ull **w**idth at **h**alf **m**aximum

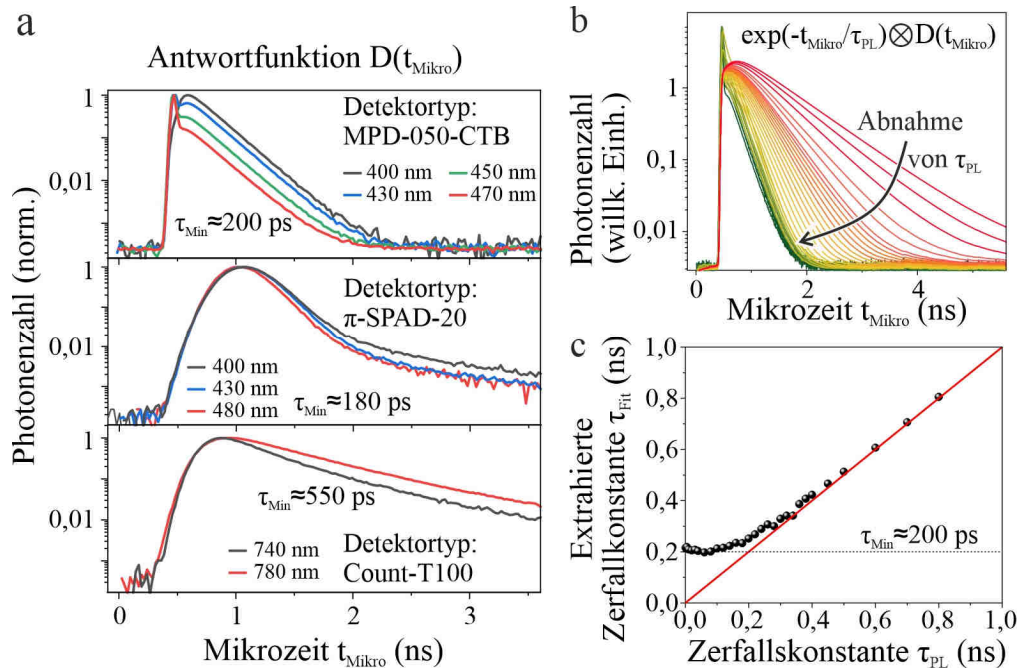


Abbildung 3-5 Zeitliches Auflösungsvermögen eines Einzelphotonendetektors: (a) Normierte Antwortfunktionen der Detektortypen MPD-050-CTB,  $\pi$ -SPAD-20 und Count-T100. Die verwendeten Detektionswellenlängen sind in den zugehörigen Graphen angegeben. (b) Faltung der Antwortfunktion des Detektors MPD-050-CTB gemessen bei 470 nm mit einem exponentiellen Zerfall. Die Zerfallskonstanten sind im Bereich zwischen 800 ps (rote Linien) und einer Pikosekunde (grüne Linien) gewählt. (c) Durch „tail-fits“ aus (b) extrahierte Zerfallskonstanten  $\tau_{\text{Fit}}$  als Funktion des tatsächlichen Wertes von  $\tau_{\text{PL}}$ . Die rote Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung eins.

Für Messungen im Ensemble stellt diese Herangehensweise in der Tat eine Möglichkeit dar, um Fluoreszenzzerfälle mit einer Auflösung von wenigen Pikosekunden zu quantifizieren. Bei der Untersuchung einzelner Moleküle mit extrem kurzer PL-Lebensdauer ist dieses Vorgehen mit einer erhöhten Messgenauigkeit verbunden. Zum einen ist die Signalstärke bei Photolumineszenzmessungen an einzelnen Molekülen limitiert. Weist das betrachtete Molekül eine extrem kurze Lebensdauer auf, so unterscheidet sich das Signal nur geringfügig von der IRF. Das Vermögen, diese geringen Unterschiede darstellen und zur Rückfaltung heranziehen zu können, hängt jedoch stark von der Signalqualität ab. Zum anderen kann das Emissionsspektrum von Molekül zu Molekül stark variieren [160, 178] und sich sogar für ein einzelnes Molekül über die Zeit verändern [179]. Hierdurch kann der „color effect“ eine präzise Rückfaltung erneut erschweren.

### 3.2.3 Polarisationsabhängige Einzelmolekülmessungen

Ausgedehnte Polymerketten können bei der Einbettung in die PMMA-Matrix verschiedenste Konformationen einnehmen. Sie liegen entweder in einer ausgestreckten oder auch in einer stark zusammengefalteten Form vor. Da diese unterschiedlichen Anordnungen eines Makromoleküls großen Einfluss auf dessen optische Eigenschaften haben [180, 181], werden in diesem Abschnitt polarisationsabhängige Messungen erläutert, mit deren Hilfe die Morphologie eines Moleküls untersucht

werden kann. Zunächst wird auf die Anisotropie der Absorption eingegangen. Das Übergangsdipolmoment eines Polymeres ist vorzugsweise entlang der Molekülachse orientiert [182]. Liegt eine Kette in einer ausgestreckten Konformation vor, so kann nur dann Absorption erfolgen, wenn der elektrische Feldvektor des Anregungslichtes eine parallele Komponente zu dieser Vorzugsrichtung aufweist (siehe Gleichung (2-16)). Ist der Laserstrahl senkrecht zur Molekülachse orientiert kann keine Absorption stattfinden. Im Experiment wird, wie in Abbildung 3-6 (a) gezeigt ist, die Polarisationsachse des linear polarisierten Anregungslasers kontinuierlich gedreht. Der Intensitätsverlauf  $I(\theta)$  des Moleküls als Funktion des Drehwinkels  $\theta$  der Anregungspolarisation unterliegt einer dazu periodischen Modulation.

$$I(\theta) = I_0(1 + M \cos 2(\theta - \phi)) \quad (3-4)$$

Der Phasenwinkel  $\phi$  gibt an, für welche Laserpolarisation die maximale PL-Intensität  $I_0$  gemessen wird [183]. Die Modulationstiefe  $M$  bezeichnet schließlich den Kontrast zwischen Maximum und Minimum von  $I(\theta)$ . Für ein linear ausgerichtetes Molekül wird eine hohe Modulationstiefe  $M \approx 1$  erwartet. Ungeordnete oder stark gefaltete Polymerketten absorbieren jedoch völlig isotrop, wodurch  $I(\theta)$  nur schwach von der Anregungspolarisation abhängt. Die Modulationstiefe ergibt sich für diesen Fall zu  $M \approx 0$ . Die Betrachtung des  $M$ -Wertes kann somit Aufschluss über Anisotropie und damit die Morphologie eines einzelnen Moleküls geben.

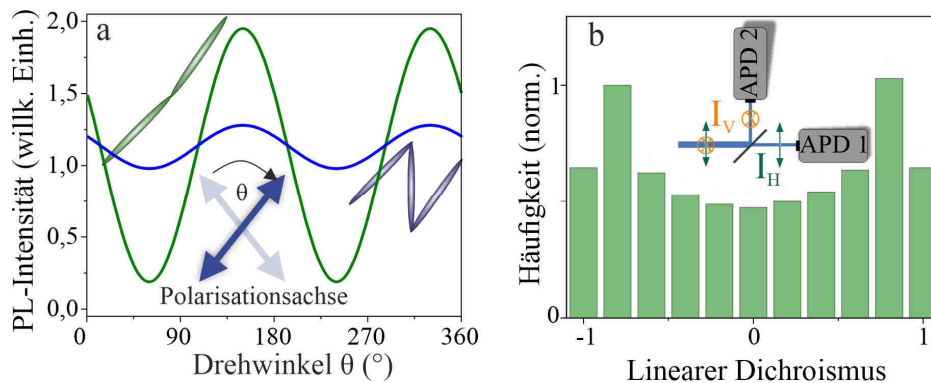


Abbildung 3-6 Polarisationsanisotropie einzelner Moleküle: (a) Modulationstiefe in Anregung- Die lineare Polarisationsachse des Anregungslasers wird um den Winkel  $\theta$  (Drehfrequenz 40 Hz) gedreht. Ausgestreckte (grün) oder gefaltete Moleküle (blau) weisen unterschiedliche Abhängigkeiten der PL-Intensität von der Polarisationsrichtung auf. Linear angeordnete (ungeordnete) Moleküle zeigen eine starke (schwache) Modulation. (b) Linearer Dichroismus in Emission (LD)- Der LD hängt von den vertikalen  $I_V$  und horizontalen  $I_H$  Polarisationskomponenten ab. Das Histogramm zeigt den zu erwartenden Verlauf für einen perfekten linearen Dipol mit zufälliger drei-dimensionaler Orientierung innerhalb des Films (vergleiche Referenz [168]).

Auch die Emissionspolarisation auf Einzelmolekülebene liefert Informationen über die Morphologie. Konkret wird diese durch Messung des sogenannten linearen Dichroismus  $LD$  in Emission untersucht. Mittels eines polarisationsabhängigen Strahlteilers wird die PL einzelner Moleküle in ihre beiden Polarisationskomponenten  $I_V$  und  $I_H$  aufgeteilt, um aus ihnen den  $LD$  zu errechnen:



$$LD = \frac{I_V - I_H}{I_V + I_H} \quad (3-5)$$

Der lineare Dichroismus kann also Werte zwischen Werten von -1 und 1 einnehmen. Da einzelne Moleküle im PMMA-Film in verschiedenen Richtungen orientiert sein können, hängt das gemessene Verhältnis von  $I_V$  und  $I_H$  eines einzelnen Moleküls neben seiner Morphologie auch von dieser zufälligen Orientierung relativ zur Achse des Strahlteilers ab. Konkrete Aussagen über die Emissionspolarisation können somit nicht an einem einzelnen Wert, sondern nur durch Betrachtung der Verteilung des  $LD$  über viele untersuchte Moleküle getroffen werden. Die erwartete Verteilung eines perfekten linearen Dipols unter Berücksichtigung der Sammeleffizienz des Objektivs ist in Abbildung 3-6 (b) gezeichnet (vergleiche hierzu Referenz [168]). Das Histogramm zeigt Häufungspunkte nahe  $\pm 1$ . Ist die Emissionspolarisation der Moleküle im Mittel jedoch isotrop, hätte dies ausschließlich Werte nahe  $LD = 0$  zur Folge.

### 3.2.4 Aufzeichnung und Analyse von Emissionsspektren

Durch das Einbringen eines verfahrbaren Spiegels in den Strahlengang, kann das Fluoreszenzsignal in ein Gitterspektrometer<sup>i</sup>, welches an eine CCD-Kamera<sup>ii</sup> gekoppelt ist, gelenkt werden. Für jedes Molekül wird somit der Intensitätsverlauf als Funktion der Wellenlänge  $I(\lambda)$  erhalten. Wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert ist, stellt die Linienbreite des 0-0-Übergangs eine wichtige Observable dar. Allerdings ist eine Angabe dieser Größe auf der Wellenlängenachse nur bedingt von Aussagekraft, da bei fester energetischer Breite der Spektralbereich des Moleküls Einfluss auf die Breite des Peaks als Funktion der Wellenlänge hat. Aus diesem Grund werden für eine detailliertere Analyse die erhaltenen PL-Spektren auf der Energieachse  $I(h\nu)$  gezeichnet.

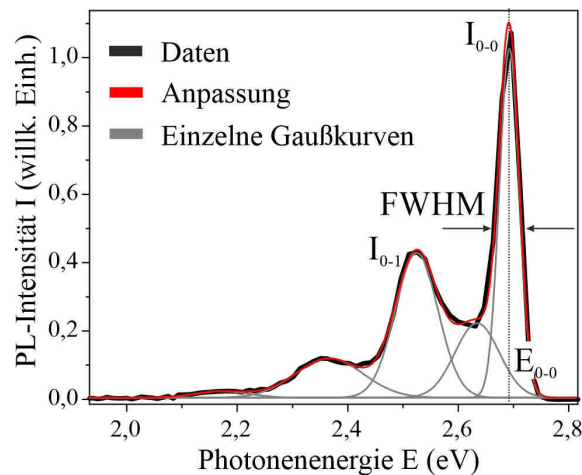


Abbildung 3-7 Analyse von PL-Spektren: Das gemessene PL-Spektrum eines einzelnen PhLPPP-Polymers (schwarze Kurve) wird mit einer Summe aus Gaußkurven angepasst (rot). Die Anpassungsfunktion des gezeigten Spektrums ist die Summe aus fünf einzelnen Gaußkurven (grau). Diese Analyse ermöglicht die Bestimmung der Parameter  $E_{0-0}$ ,  $I_{0-0}$ ,  $I_{0-1}$  und FWHM.

<sup>i</sup> Hersteller: Andor Technology (Typ: SR-303i-B)

Verwendetes Gitter: 150 l/mm

<sup>ii</sup> Hersteller: Andor Technology (Typ: DU401A-BV)

Die Umrechnung erfolgt durch folgenden Zusammenhang [184]:

$$I(h\nu) \propto \lambda^2 I(\lambda) \quad (3-6)$$

Durch Anpassung mehrerer Gaußkurven erfolgt, wie in Abbildung 3-7 skizziert ist, die Bestimmung der energetischen Position des 0-0-Übergangs  $E_{0-0}$ , dessen Linienbreite  $FWHM$  sowie des vibronische Peakverhältnisses  $I_{0-0}/I_{0-1}$ .

## 3.3 Korrelationsanalyse

Die naheliegendste Stärke der Einzelmolekülspektroskopie ist die Vermeidung von Mittelung. In Ensemblemessungen, wie beispielsweise in PL-Experimenten an einem dünnen Molekülfilm, können Parameter wie die PL-Lebensdauer, das Emissionsspektrum oder auch die Effizienz von Exziton-Exziton-Wechselwirkung gemessen werden [185, 186]. Jedoch ist der erhaltene Messwert trivialerweise ein Durchschnittswert und es gehen Informationen über Heterogenität oder sogar mögliche Subpopulationen innerhalb der Probe verloren. Bei der Messung von einzelnen Partikeln wird dieses Problem umgangen und es wird möglich, Korrelationen verschiedenster Parameter miteinander durchzuführen und dadurch neue Einblicke zu gewinnen.

Allerdings bietet die Einzelmolekülspektroskopie einen weiteren fundamentalen Vorteil gegenüber Ensemblemessungen. Erst die isolierte Betrachtung eines einzelnen fluoreszierenden Objektes ermöglicht es, den Quantencharakter der Lichtemission darzustellen. Es konnte gezeigt werden, wie sich die PL-Intensität [187] sowie das Emissionsspektrum [188] einzelner Moleküle in diskreten Sprüngen verändern können. Diese Beobachtungen lassen sich anhand eines simplen Drei-Niveau-Systems diskutieren. Ein Molekül wechselt unter Laseranregung zwischen einem Grundzustand und einem angeregten Zustand, wodurch ein Strom von einzelnen aufeinanderfolgenden Photonen emittiert werden kann. Wird dieser Zyklus gestört, etwa durch den Übergang in einen Dunkelzustand oder auch durch kleinste Veränderungen der Umgebung des Moleküls, so hat dies drastische Auswirkungen auf die Fluoreszenz.

Dieses Kapitel befasst sich mit der Frage, wie diese fundamentalen quantenmechanischen Prozesse in einem Molekül im Experiment dargestellt und analysiert werden können. Hierzu wird der emittierte Photonenstrom durch Korrelationsanalyse untersucht, indem das Signal mit einer zeitverschobenen Kopie seiner selbst verglichen wird. Durch dieses Vorgehen können Schwankungen in der PL-Intensität auf verschiedensten Zeitskalen quantifiziert werden.

### 3.3.1 Korrelationsanalyse des Photonenstroms einzelner Moleküle

Im Grunde genommen beruht die Korrelationsanalyse auf der Häufigkeitsverteilung einer einzigen Variablen. Diese zentrale Kenngröße ist die Zeit, die zwischen zwei detektierten Photonen vergeht. Diese Ankunftszeitdifferenz entspricht der in Abschnitt 2.3.2 eingeführten Korrelationszeit in der Korrelationsfunktion und wird dementsprechend mit  $\Delta\tau$  bezeichnet.



Da typischerweise Einzelphotonendetektoren für einen bestimmten Zeitraum nach einem Detektions-event kein weiteres Photon erfassen können<sup>i</sup>, ist die Verwendung einer zusätzlichen APD erforderlich, um auch geringe Ankunftszeitdifferenzen auflösen zu können. Mit einem 50-50-Strahlteiler wird das Fluoreszenzsignal gleichmäßig aufgespalten, um so an den Detektoren die Intensitätsverläufe  $I_1(t)$  und  $I_2(t)$  zu registrieren. Formal wird die Analyse des Photonstroms durch die Kreuzkorrelationsfunktion [189] zweiter Ordnung  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  beschrieben:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \langle I_2(t) \rangle} \quad (3-7)$$

Der erste Teil dieses Abschnitts behandelt die diffusionsbasierte Korrelationsanalyse. Im Anschluss wird auf die Untersuchung des PL-Signals von immobilisierten Molekülen eingegangen, wobei je nach betrachteter Korrelationszeit der Verlauf von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  über das Auftreten von Photon Bunching und Antibunching Aufschluss gibt.

#### Diffusionsbasierte Korrelationsspektroskopie

Als erstes wichtiges Anwendungsgebiet ist auch im Rahmen dieser Arbeit die diffusionsbasierte Korrelationsspektroskopie anzuführen. In dieser Art von Experiment wird die PL einer stark verdünnten Moleküllösung gemessen. Die einzelnen Moleküle in dieser Lösung tragen zur Emission bei, während sie durch das konfokale Anregungsvolumen diffundieren. Diese charakteristische Zeitspanne wird als Diffusionszeit  $\tau_{\text{Diff}}$  bezeichnet und liegt in Abhängigkeit der Diffusionskonstante und des verwendeten Objektivs im Bereich von Millisekunden [190, 191]. Der Vorteil besteht trotz dieses kurzen Beobachtungszeitraumes darin, dass das Messsignal über einen langen Zeitraum akkumuliert werden kann und dadurch Prozesse, die auf kürzeren Zeitskalen als  $\tau_{\text{Diff}}$  stattfinden mit hoher Genauigkeit aufgelöst werden können. Durch die Korrelationsanalyse werden die für diffusionsbasierte Messungen relevanten Parameter bestimmt. Dazu gehört die Diffusionszeit  $\tau_{\text{Diff}}$  sowie die Anzahl  $N_{\text{Diff}}$  an Molekülen, welche sich im Durchschnitt gleichzeitig im konfokalen Anregungsvolumen befinden. Die Korrelationsfunktion folgt dem Verlauf [83, 192]:

$$g_{\text{Diff}}^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{1}{N_{\text{Diff}}} \left( 1 + \frac{\Delta\tau}{\tau_{\text{Diff}}} \right)^{-1} \quad (3-8)$$

#### Korrelationsanalyse für kleine Korrelationszeiten - Photon Antibunching

In Abbildung 3-8 (a) ist exemplarisch dargestellt, wie der auf zwei Kanälen gemessene Photonstrom einzelner immobilisierter Moleküle im Hinblick auf die Ankunftszeitdifferenz  $\Delta\tau$  analysiert wird. Für alle Photonenpaare, welche auf verschiedenen Kanälen detektiert wurden, können ihre Ankunftszeitdifferenzen erfasst und aus ihnen das sogenannte Korrelationshistogramm (Abbildung 3-8 (b)) erstellt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Korrelationsmessungen werden ausschließlich mit gepulsten Lasersystemen durchgeführt. Insofern keine anderen Angaben explizit erwähnt sind, beträgt die

<sup>i</sup> Diese sogenannte Totzeit von APDs liegt typischerweise im Bereich von 100 Nanosekunden.

gewählte Repetitionsrate der Laser 80 MHz. Die Korrelationszeit  $\Delta\tau$  kann somit in Intervallen der inversen Repetitionsrate (12,5 ns) angegeben werden.

Anschaulich gesehen, gibt die Höhe des zentralen Balkens bei  $\Delta\tau = 0$  die Häufigkeit an, mit der nach einem Anregungspuls zwei Photonen gemessen werden können. Für einen Einzelphotonenemitter ist diese Wahrscheinlichkeit stark verringert. Die Anzahl der unabhängigen Emitter  $N$  innerhalb eines Moleküls steht in direktem Zusammenhang mit dem Verhältnis von zentralem Wert  $N_z$  zu dem lateralen Niveau  $N_l$  [163].

$$N = \left(1 - \frac{N_z}{N_l}\right)^{-1} \quad (3-9)$$

Im Falle von einem, zwei oder drei unabhängigen Emittlern beträgt das Verhältnis  $N_z/N_l = 0$ ,  $N_z/N_l = 1/2$  beziehungsweise  $N_z/N_l = 2/3$ . Diese Grenzwerte gelten nur unter der Voraussetzung von identischen PL-Intensitäten aller Emitter. Weiterhin ist bei der korrekten Interpretation von  $N_z/N_l$  zu berücksichtigen, ob die betrachteten Emitter ein Blinkverhalten aufzeigen. Durch unabhängig voneinander auftretende Übergänge in Dunkelzustände tragen im Mittel nicht alle Emitter gleichzeitig zur Emission bei, wodurch ein verringerter Wert von  $N_z/N_l$  gemessen wird [193]. Um zum Beispiel das Triplett-Blinken als Ursache solcher Verfälschungen zu vermeiden, werden alle in dieser Arbeit gezeigten Antibunchingmessungen bei Raumluft durchgeführt. Es ist insbesondere anzumerken, dass die gemessene Emitterzahl  $N$  nur bedingt an die reale Anzahl an Chromophoren gekoppelt ist. Auch wenn sich viele Exzitonen nach der Anregung auf einem Molekül befinden, kann dennoch Einzelphotonenemission beobachtet werden. Ausschlaggebend ist hierfür die Stärke der Exziton-Exziton-Wechselwirkung, genauer gesagt der Singulett-Singulett-Annihilation. Dieser Prozess reduziert die Anzahl der angeregten Zustände, welche nach einem Anregungspuls tatsächlich zur Lichtemission beitragen können.

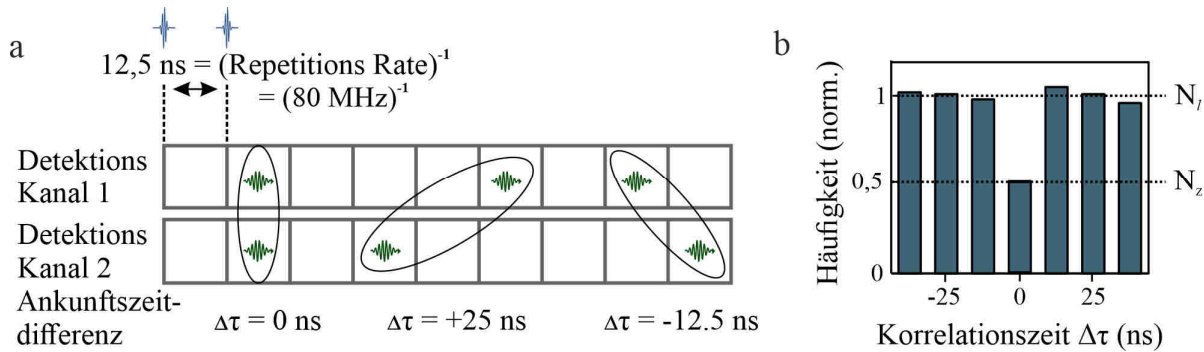


Abbildung 3-8 Datenanalyse in Antibunchingmessungen: (a) Die Fluoreszenz wird mit einem 50:50-Strahlteiler auf zwei Detektionskanäle aufgespalten und der Datenstrom auf Ereignisse, in denen zwei Photonen auf unterschiedlichen Kanälen detektiert werden, untersucht. Für jedes Photonenpaar wird die Ankunftszeitdifferenz  $\Delta\tau$  ermittelt. (b) Histogramm über alle Ankunftszeitdifferenzen  $\Delta\tau$ . Das Verhältnis zwischen zentralem und lateralem Niveau  $N_z$  und  $N_l$  gibt Aufschluss über die Zahl der Emitter  $N$ .

Bei der Auswertung und Interpretation der Daten ist weiterhin das Signal-Hintergrund-Verhältnis  $S/H$  zu berücksichtigen. Zum einen haben geringe Signalstärken, also niedrige Zählraten, eine deutlich

reduzierte Zahl an Koinzidenzen, die in das Antibunchinghistogramm eingehen, zur Folge. Das Histogramm gibt die Häufigkeit von Zwei-Photonen-Ereignissen an, welche somit in einem quadratischen Zusammenhang zur gemessenen Zählrate  $I$  stehen, also  $N_z/l \propto I^2$ . Zum anderen ist der zu erwartende Messwert von  $N_z/N_l$  selbst von  $S/H$  abhängig [163].

$$\left(\frac{N_z}{N_l}\right)_{\min}^{(N=1)} = \frac{\left(\frac{S}{H}\right)^{-2} + \left(\frac{S}{H}\right)^{-1}}{\left(\frac{S}{H}\right)^{-2} + \left(\frac{S}{H}\right)^{-1} + \frac{1}{4}} \quad (3-10)$$

$$\left(\frac{N_z}{N_l}\right)_{\min}^{(N=2)} = \frac{\left(\frac{S}{H}\right)^{-2} + \left(\frac{S}{H}\right)^{-1} + \frac{1}{8}}{\left(\frac{S}{H}\right)^{-2} + \left(\frac{S}{H}\right)^{-1} + \frac{1}{4}} \quad (3-11)$$

Das Verhältnis  $(N_z/N_l)_{\min}$  in den Gleichungen (3-10) und (3-11) bezeichnet den theoretischen Minimalwert bei gegebenem Signal-Hintergrund-Verhältnis für einen ( $N = 1$ ) beziehungsweise zwei unabhängige Emittoren ( $N = 2$ ) [163].

### Korrelationsanalyse für hohe Korrelationszeiten - Photon Bunching

Durch diskrete Übergänge in Dunkelzustände kann die PL-Intensität über endliche Zeitbereiche hinweg unterdrückt und somit ein Wechsel zwischen Aus- und An-Perioden herbeigeführt werden. Eine schematische Darstellung der gemessenen Signalstärken auf beiden Detektionskanälen ist in Abbildung 3-9 (a) und (b) gezeigt. Die zugehörige Korrelationskurve (Abbildung 3-9 (c)) zeigt eine deutliche Amplitude  $A$ , welche mit zunehmender Korrelationszeit  $\Delta t$  exponentiell abfällt.

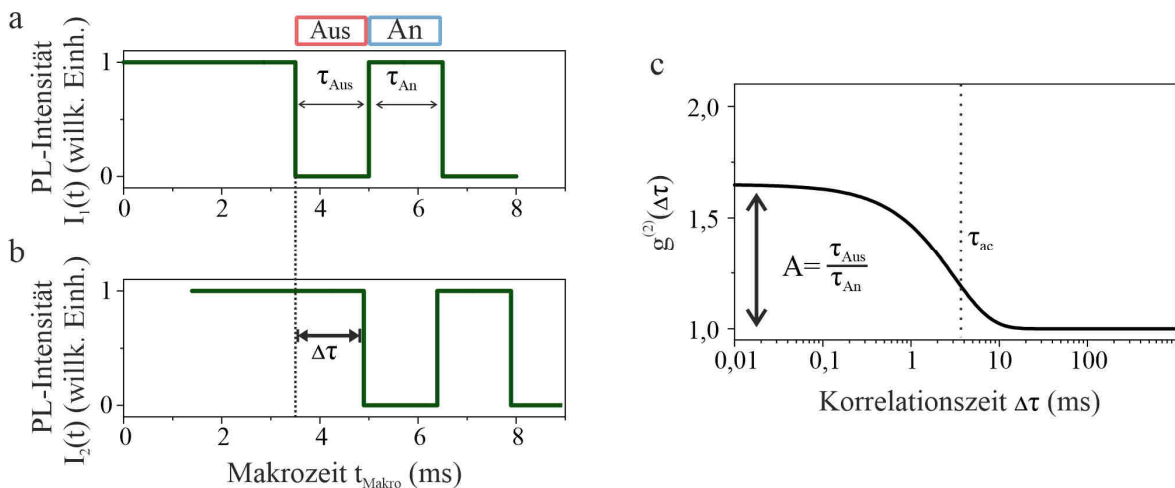


Abbildung 3-9 Korrelationsanalyse zur Quantifizierung von Dunkelzuständen: (a) und (b) zeigen schematische Intensitätsverläufe auf zwei Detektionskanälen mit Übergängen zwischen hellen und dunklen Perioden. (c) Durch Errechnung der Kreuzkorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  als Funktion der Korrelationszeit tritt die charakteristische Amplitude  $A$  auf.

Durch Anpassung von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  mit Gleichung (3-12) können die charakteristische Abklingzeit  $\tau_{ac}$  sowie die Amplitude  $A$  extrahiert werden [194].

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \left(1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac}}\right)\right) \quad (3-12)$$

Über diese Parameter können die Aus- und An-Zeiten  $\tau_{An}$  und  $\tau_{Aus}$  errechnet werden, wobei gilt [194]:

$$\tau_{Aus} = \tau_{ac} \cdot (1 + A) \quad (3-13)$$

$$\tau_{An} = \tau_{ac} \cdot \left(1 + \frac{1}{A}\right) \quad (3-14)$$

Durch Division der Gleichungen (3-13) und (3-14) wird die Korrelationsamplitude  $A$  direkt mit dem Verhältnis der An- und Aus-Zeiten verknüpft:

$$A = \frac{\tau_{Aus}}{\tau_{An}} \quad (3-15)$$

Bei gegebener Signal- ( $S$ ) und Hintergrundstärke ( $H$ ) kann für die gemessene Korrelationsamplitude  $A_{Mess}$  eine Hintergrundkorrektur durchgeführt werden gemäß [64]:

$$A_{Korr} = A_{Mess} \left(\frac{S}{S + H}\right)^{-2} \quad (3-16)$$

Des Weiteren können  $\tau_{An}$  und  $\tau_{Aus}$  durch zugehörige Übergangsraten  $k_V$  und  $k_R$  ausgedrückt werden. Im konkreten Beispiel eines Triplett-Dunkelzustandes entspricht  $k_V$  der effektiven „Vorwärtsrate“, also der Summe aller Raten, welche den Übergang in die Triplett-Mannigfaltigkeit begünstigen. Mit  $k_R$  hingegen ist die „Rückwärtsrate“ bezeichnet, mit welcher das Molekül wieder in die Singulett-Konfiguration zurückgeführt wird [64]. Die Gleichungen (3-17) und (3-18) setzen die bestimmten An- und Aus-Zeiten mit diesen wichtigen Übergangsraten in Verbindung .

$$k_V = \tau_{An}^{-1} = k_{Exc}k_{ISC}\tau_{PL} \quad (3-17)$$

$$k_R = \tau_{Aus}^{-1} = k'_{ISC} + k_{Exc}k_{ISC}\tau'_{PL} + k_{Exc}k_{STA}\tau_{PL} \cdot \eta \quad (3-18)$$

Die Anregungsrate eines Moleküls mit Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  unter Laseranregung mit der Photonenenergie  $h\nu$  und Anregungsleistungsdichte  $I_{Exc}$  ergibt sich zu  $k_{Exc} = I_{Exc} \cdot \sigma/h\nu$ . Weiterhin geben  $k_{ISC}$  und  $k'_{ISC}$  die Raten für Interkombination beziehungsweise für umgekehrte Interkombination an. Außerdem wird die Fluoreszenzlebensdauer für ein Molekül ohne ( $\tau_{PL}$ ) und ein Molekül mit ( $\tau'_{PL}$ ) bereits vorhandenen Triplett-Exziton angegeben. Der zweite Summand in Gleichung (3-18) beschreibt die leistungsabhängige Rückführung in die Singulett-Mannigfaltigkeit über Triplett-Triplett-Anihilation. Genauer gesagt beschreibt dieser Term, die Rate, mit der ein weiteres Triplett-Exziton durch Interkombination auf einem Molekül gebildet werden kann. Die eigentliche Rate für TTA ist hierbei

als hinreichend hoch angenommen [64]. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Rückführung in Singulett-Zustände aus höher angeregten Triplett-Niveaus  $T_n$  effizient erfolgen kann [195]. Dies kann durch den letzten leistungsabhängigen Term in Gleichung (3-18) berücksichtigt werden, wobei hier der Faktor  $\eta$  die eigentliche Effizienz des Übergangs in die Singulett-Mannigfaltigkeit aus  $T_n$  angibt.

### Verlauf der Korrelationsfunktion unter Einwirkung zweier Dunkelzustände

Im Allgemeinen können mehrere Dunkelzustände mit jeweils charakteristischen An- und Aus-Zeiten beobachtet werden. Für  $i$  unabhängig voneinander auftretende Dunkelzustände stellt sich die Korrelationsfunktion als Produkt der einzelnen Komponenten dar [192, 196, 197]:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \prod_i \left( 1 + A_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac,i}}\right) \right) \quad (3-19)$$

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Verlauf von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  eines einzelnen Moleküls, welches Übergänge in zwei verschiedene Dunkelzustände aufzeigt, von besonderer Wichtigkeit, weshalb dieser Fall im Folgenden näher diskutiert wird. Weiterhin sollen sich die Be- und Entvölkerungsraten beider Aus-Zustände deutlich voneinander unterscheiden ( $\tau_{ac,1} \ll \tau_{ac,2}$ ). Mit den zugehörigen Korrelationsamplituden  $A_1$  und  $A_2$  kann Gleichung (3-19) geschrieben werden als:

$$g^2(\Delta\tau) = 1 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac,1}}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac,2}}\right) + A_1 A_2 \cdot \exp\left(-\Delta\tau \left(\frac{1}{\tau_{ac,1}} + \frac{1}{\tau_{ac,2}}\right)\right) \quad (3-20)$$

$$\stackrel{\tau_{ac,2} \gg \tau_{ac,1}}{\approx} 1 + A_1(1 + A_2) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac,1}}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tau}{\tau_{ac,2}}\right) \quad (3-21)$$

Darin enthalten sind die exponentiellen Zerfälle der jeweiligen Korrelationsamplituden  $A_1$  und  $A_2$  mit ihren Zerfallszeiten  $\tau_{ac,1}$  und  $\tau_{ac,2}$  sowie ein Mischterm  $A_1 A_2$ , welcher gemäß der kurzen Abklingkonstante  $\tau_{ac,1}$  zerfällt. Zur weiteren Diskussion wird Gleichung (3-21) beispielhaft in Abbildung 3-10 gezeichnet.

Die wichtigen Werte von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  für kleine  $\Delta\tau_K$ , mittlere  $\Delta\tau_M$  und hohe  $\Delta\tau_H$  Korrelationszeiten sind hervorgehoben, wobei gilt:

$$\Delta\tau_K \ll \tau_{ac,1} \ll \Delta\tau_M \ll \tau_{ac,2} \ll \Delta\tau_H \quad (3-22)$$

Der multiplikative Zusammenhang zwischen den einzelnen Beiträgen  $i$  in Gleichung (3-19) führt zu einer Überhöhung der Amplitude auf kurzen Korrelationszeiten ( $\tau_{ac,1}$ ) von  $A_1$  auf  $A_1(1 + A_2)$ .

Mit einer Anpassung gemäß Gleichung (3-21) können die relevanten Parameter  $A_i$  und  $\tau_{ac,i}$  extrahiert werden. Allerdings ist dieses Vorgehen nicht in effizienter Weise auf umfangreiche Datensätze anzuwenden. Im Laufe dieser Arbeit werden statistische Analysen insbesondere der Korrelationsamplitude  $A_1$  anhand mehrerer 10000 einzelner Korrelationskurven durchgeführt. Zur einfachen Quantifizierung von  $A_1$  wird an dieser Stelle die sogenannte Bunchingamplitude  $B$  eingeführt. Diese errechnet sich aus

dem Verhältnis der Werte von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  bei kleinen  $g^{(2)}(\Delta\tau_K)$  und mittleren  $g^{(2)}(\Delta\tau_M)$  Korrelationszeiten und steht in direktem Zusammenhang zu  $A_1$ , gemäß:

$$B := \frac{g^{(2)}(\Delta\tau_K)}{g^{(2)}(\Delta\tau_M)} \approx \frac{(1 + A_1)(1 + A_2)}{(1 + A_2)} = 1 + A_1 \quad (3-23)$$

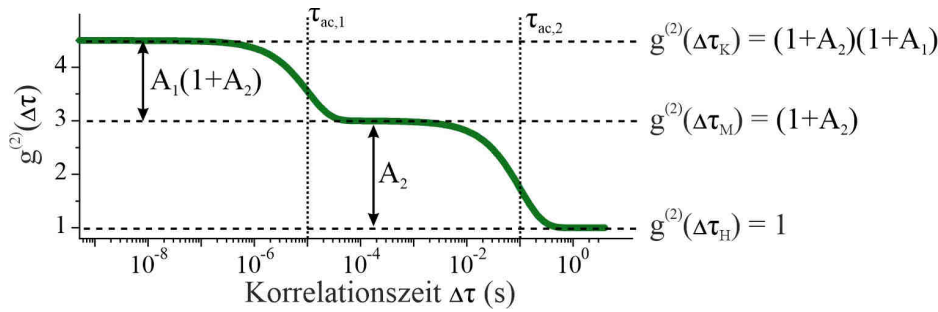


Abbildung 3-10 Verlauf der Korrelationsfunktion  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  unter Einwirkung zweier Dunkelzustände: Die zur Errechnung der Korrelationskurve (grün) gewählten Werte betragen  $A_1 = 0,5$ ,  $A_2 = 2$ ,  $\tau_{ac,1} = 10 \mu s$  und  $\tau_{ac,2} = 0,1 s$ . Gestrichelte Linien kennzeichnen Größe und Position der resultierenden Amplituden und deren Zerfallskonstanten sowie die Werte der Korrelationsfunktion bei kleinen  $\Delta\tau_K$ , mittleren  $\Delta\tau_M$  und hohen  $\Delta\tau_H$  Korrelationszeiten.

### 3.3.2 Mikrozeitaufgelöste Korrelationsanalyse

In Abschnitt 3.3.1 ist gezeigt, wie Photon Bunching und Antibunching in einzelnen Molekülen dargestellt und quantifiziert werden können. Von besonderem Interesse ist diese Analyse jedoch in multichromophoren Systemen. In diesem Fall hängt die Korrelationskurve stark von der Effizienz der Exziton-Exziton-Wechselwirkung ab. Eine Methode, diese Prozesse über die Zeit hin darzustellen, bietet die mikrozeitaufgelöste Korrelationsanalyse [65]. Die in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Korrelationshistogramme werden dabei in Abhängigkeit der Ankunftszeit der detektierten Photonen errechnet.

#### Mikrozeitaufgelöstes Photon Antibunching

Das Vorgehen zur Bestimmung der SSA-Rate  $k_{SSA}$  ist in Abbildung 3-11 dargestellt. Die Verteilung der Photonenankunftszeiten eines einzelnen Moleküls als Funktion der Mikrozeit fällt gemäß der Fluoreszenzlebensdauer exponentiell ab (Abbildung 3-11 (a)). Werden nun in Teilbild (b) selektiv Antibunchinghistogramme für Photonen mit kleiner (frühe Photonen), mittlerer oder großer (späte Photonen) Mikrozeit errechnet, so kann eine Abnahme von  $N_z/N_l$  beobachtet werden. Konkret wird beim mikrozeitgefilterten Antibunching aber nur nach der Ankunftszeit des ersten Photons gefiltert, da die Ankunftszeit des zweiten Photons unerheblich ist. Wenn eines der beiden vorhandenen Exziton auf dem Molekül bereits strahlend zerfallen ist, kann weiterhin auch keine Annihilation mehr

stattfinden. Je größer die Zeitspanne zwischen Anregung und der Detektion des ersten Photons ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Exziton-Exziton-Annihilation.

Die Bestimmung der SSA-Rate  $k_{SSA}$  erfolgt durch Berechnung der Korrelationshistogramme innerhalb festgelegter Mikrozeitintervalle. Der Verlauf der Anzahl an unabhängigen Emittoren  $N(t_{\text{Mikro}})$  als Funktion der Positionen der Mikrozeitfenster ist direkt von der auftretenden Annihilationsrate abhängig [65]:

$$N(t_{\text{Mikro}}) = \{N_{\infty} - \Delta N \cdot \exp(-k_{SSA}t_{\text{Mikro}})\}^{-1} \quad (3-24)$$

Die Größe  $(N_{\infty} - \Delta N)^{-1}$  gibt die Anzahl der zur Zeit  $t_{\text{Mikro}} = 0$  gemessenen Emittoren und  $N_{\infty}^{-1}$  den Endwert von  $N(t_{\text{Mikro}})$  an. Der Nullpunkt  $t_{\text{Mikro}} = 0$  entspricht im Experiment der Position des Maximums der IRF. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass das experimentell zugängliche Intervall von  $k_{SSA}$  durch zwei Faktoren limitiert wird. Zum einen stellt die endliche Zeitaufösung der verwendeten Einzelphotonendetektoren eine obere Schranke des experimentell zugänglichen Intervalls für  $k_{SSA}$  dar. Zum anderen können langsame Annihilationsprozesse nur dann vollständig abgebildet werden, falls die zugehörigen Raten  $k_{SSA}$  nicht deutlich kleiner als die radiative Rate  $k_{PL}$  sind.

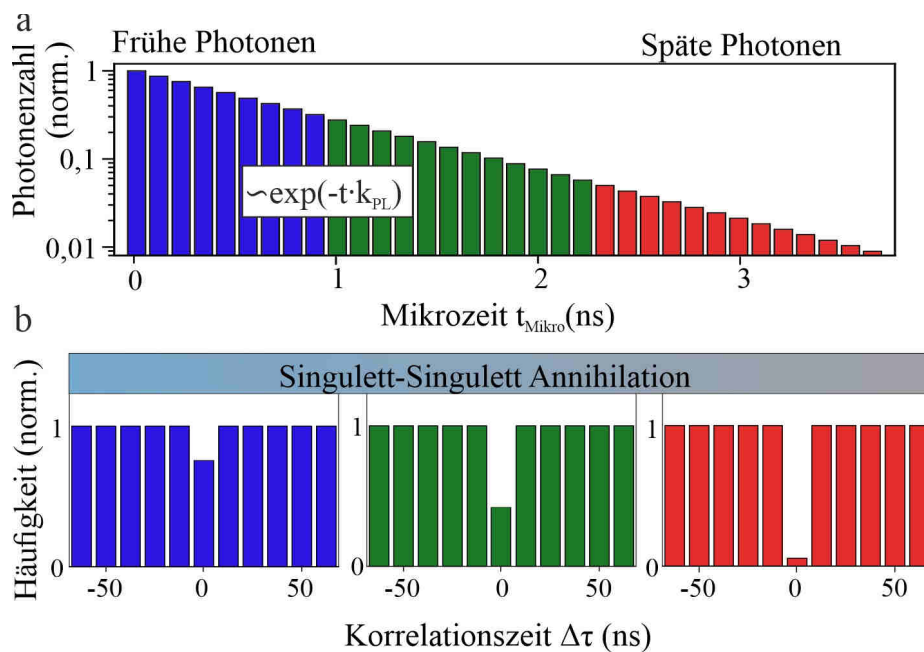


Abbildung 3-11 Mikrozeitaufgelöste Photonenzahl auf der Zeitskala von Nanosekunden: (a) Schematische Darstellung eines PL-Zerfalls mit Zerfallskonstante  $k_{PL}$ . (b) Antibunchinghistogramme errechnet für frühe (blau), mittlere (grün) und späte (rot) Photonenankunftszeiten. Für späte Photonen nimmt das Verhältnis  $N_z/N_l$  durch Singulett-Singulett-Annihilation ab.

Mikrozeitaufgelöstes Photon Bunching

Um die Annihilation zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Exziton zeitlich aufzulösen, kann eine analoge mikrozeitabhängige Datenanalyse durchgeführt werden. Die Berechnung von Korrelationshistogrammen für hohe Korrelationszeiten  $\Delta\tau$  (vergleiche Abbildung 3-9) als Funktion der Mikrozeit kann die STA über die Zeit darstellen [193], wie schematisch in Abbildung 3-12 gezeigt ist. Die zentrale Kenngröße ist die Bunchingamplitude  $A$ .

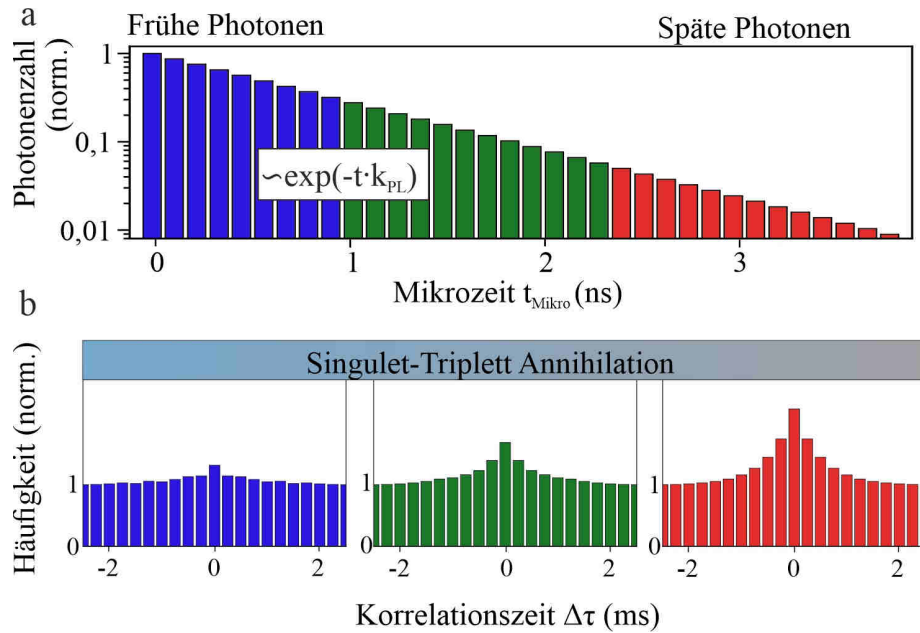


Abbildung 3-12 Mikrozeitaufgelöste Photonenzahl auf der Zeitskala von Millisekunden: (a) Schematische Darstellung eines PL-Zerfalls mit Zerfallskonstante  $k_{PL}$ . (b) Korrelationshistogramme errechnet für frühe (blau), mittlere (grün) und späte (rot) Photonenankunftszeiten. Für späte Photonen nimmt die charakteristische Bunchingamplitude  $A$  durch Singulett-Triplett-Annihilation zu.

Mit zunehmender Position des Mikrozeitfensters kommt es zu einer deutlichen Erhöhung von  $A$ , da die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass ein Singulett-Exziton während dieser Zeit durch STA nicht-strahlend in den Grundzustand überführt wurde. Zur genaueren Quantifizierung der zugehörigen Annihilationsrate  $k_{STA}$  wird die Bunchingamplitude  $A$  gegenüber der Position des Mikrozeitfensters aufgetragen. Ein Ausgangspunkt zur weiteren Analyse findet sich in Referenz [64], in der die Bunchingamplitude eines multichromophoren Systems beschrieben wird als:

$$A = \frac{\tau_{Aus}}{\tau_{An}} \left( \frac{1 - f}{1 + \frac{\tau_{Aus}}{\tau_{An}} f} \right)^2 \quad (3-25)$$

Der Korrekturfaktor  $f = F_1/F_2$  gibt das Verhältnis der PL-Intensitäten für die Fälle an, dass sich ein Triplett-Exziton auf dem Molekül befindet ( $F_1$ ) beziehungsweise keines vorhanden ist ( $F_2$ ). Ist die



Annihilationsrate  $k_{STA}$  groß gegenüber der Photolumineszenzrate  $k_{PL}$ , so geht die PL-Intensität durch Bildung eines Triplets vollständig zurück ( $F_1 \rightarrow 0$  und  $f \rightarrow 0$ ) und der Wert von  $A$  ist ausschließlich durch das Verhältnis von Aus- und An-Zeit bestimmt. Weiterhin kann das Intensitätsverhältnis  $f$  in zeitabhängiger Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} f(t_{\text{Mikro}}) &= \frac{F_1(t_{\text{Mikro}})}{F_2(t_{\text{Mikro}})} = \frac{I_0 \exp\{-(k_{PL} + k_{STA})t_{\text{Mikro}}\}}{I_0 \exp\{-k_{PL}t_{\text{Mikro}}\}} \\ &= \exp(-k_{STA} \cdot t_{\text{Mikro}}) \end{aligned} \quad (3-26)$$

Durch Einsetzen dieses Ergebnisses in (3-25) ergibt sich mit  $A_0 = \tau_{\text{Aus}}/\tau_{\text{An}}$ :

$$A(t_{\text{Mikro}}) = A_0 \left( \frac{1 - \exp(-k_{STA} \cdot t_{\text{Mikro}})}{1 + A_0 \cdot \exp(-k_{STA} \cdot t_{\text{Mikro}})} \right)^2 \quad (3-27)$$

Durch Anpassung der errechneten Bunchingamplitude  $A(t_{\text{Mikro}})$  in Abbildung 3-12 mit Gleichung (3-27) ist es nun möglich, die Annihilationsrate  $k_{STA}$  zu extrahieren. Erneut limitieren die endliche Zeitauflösung der Detektoren sowie die PL-Lebensdauer das experimentell zugängliche Intervall von  $k_{STA}$ . Die Gleichung (3-27) kann durch Addition eines Wertes von Eins in analoger Weise mit der in Gleichung (3-23) eingeführten Bunchingamplitude  $B$  ausgedrückt werden:

$$B(t_{\text{Mikro}}) = A(t_{\text{Mikro}}) + 1 \quad (3-28)$$

## 4 Leiterartige Polymere

Die immer zahlreicher werdenden Einsatzgebiete konjugierter Polymere erforderten in den vergangenen Jahrzehnten die Entwicklung und die Synthese neuer Molekülstrukturen, welche die an sie gestellten Anforderungen erfüllen. Besonderes Augenmerk soll im folgenden Kapitel auf eine bestimmte Klasse konjugierter Polymere liegen. Im Fokus stehen leiterartige Polymere. Die verzweigte Molekülstruktur dieser Materialsysteme unterstützt die Ausbildung einer starren Konformation der einzelnen Ketten, wodurch strukturelle Deformationen oder Verbiegungen deutlich unterdrückt werden [198]. Leiterartige Polymere zeichnen sich demnach durch ihre herausragende thermische, chemische und mechanische Stabilität aus [57]. In der Literatur wird aus diesen Eigenschaften auch auf eine erhöhte Exzitonenmobilität geschlossen [57]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine Untersuchung dieser Materialien auf Einzelmolekülebene durchgeführt werden, wobei besonders die Frage im Vordergrund steht, welche Auswirkungen die strukturelle Konformation einer Polymerkette auf die Photolumineszenz hat. Die, in diesem Kapitel gezeigten, Ergebnisse sind zum Teil in Referenz [66] veröffentlicht.

Im Folgenden werden experimentelle Ergebnisse zweier verschiedener Leiterpolymere vorgestellt. Die erste Probe ist das Phenyl-substituierte leiterartige Poly(para)phenylen (PhLPPP), dessen chemische Struktur in Abbildung 4-1 (a) gezeichnet ist. Dieses Materialsystem wurde von Scherf *et al.* erstmals synthetisiert und ist seither Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [58]. Die verzweigte Grundstruktur in PhLPPP sorgt für eine starre Orientierung und Planarisierung der Phenyleneinheiten zueinander. Das Molekulargewicht der untersuchten PhLPPP-Probe beträgt  $M_n = 14,7$  kDa und  $M_w = 19,6$  kDa (PDI = 1,33). Hierbei bezeichnen  $M_n$  und  $M_w$  das Zahlenmittel ( $M_n$ ) sowie das Massenmittel ( $M_w$ ) der Probe. Das Verhältnis  $M_w/M_n$  gibt den Polydispersitätsindex (PDI) an.

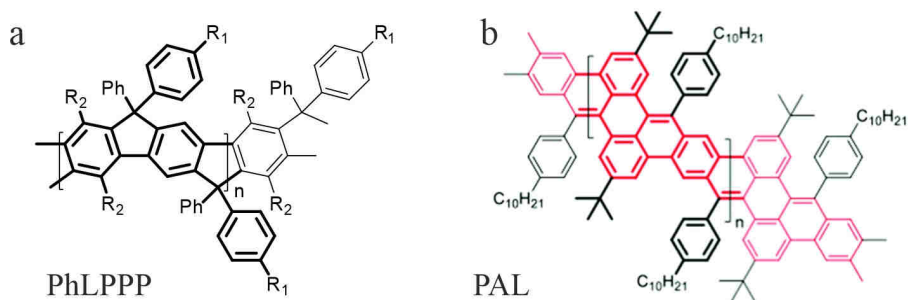


Abbildung 4-1 Strukturformeln der untersuchten Polymere: (a) Strukturformel des leiterartigen Poly(para-phenylen) PhLPPP ( $R_1$ : Decyl,  $R_2$ : Hexyl). (b) Strukturformel des polyacenartigen Leiterpolymers PAL. Das Polyacenerückgrat ist rot eingefärbt.

Weiterhin wird ein neuartiges Leiterpolymer betrachtet, welches aus einem linearen Band aus Benzolringen besteht und somit ein polyacenartiges Grundgerüst ausbildet (Abbildung 4-1 (b)). Demnach wird dieses Leiterpolymer im Folgenden als PAL bezeichnet. Für PAL beträgt das Molekulargewicht  $M_n = 11,9$  kDa und  $M_w = 20,0$  kDa (PDI = 1,68).

## 4.1 Charakterisierung der Modellsysteme in Lösung

Ein erster Vergleich beider Modellsysteme wird durch Messung der Absorptions- und Emissionsspektren in Toluol vollzogen, welche in Abbildung 4-2 (a) dargestellt sind. Die Aufnahme des Emissionsspektrums von PhLPPP erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 405 nm. PhLPPP (schwarze Kurven) zeigt eine ausgeprägte vibronische Struktur in Absorption und Emission, wobei die Maxima bei  $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}} = 458 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{PL}}^{\text{Max}} = 461 \text{ nm}$  liegen.

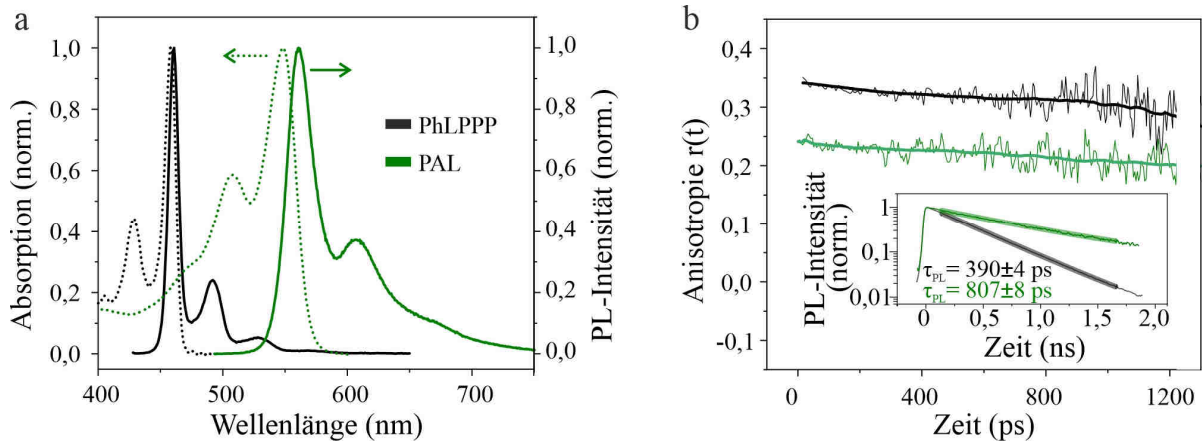


Abbildung 4-2 Charakterisierung der leitartigen Polymere in Lösung: (a) Für die Polymere PhLPPP (schwarz) und PAL (grün) in Toluol sind Absorptions- (gestrichelt) und PL-Spektren (durchgezogene Linien) dargestellt. Die Anregungswellenlänge beträgt 405 nm für PhLPPP und 488 nm für PAL. (b) Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie beider Proben. Dicke Linien sind durch Glättung der Rohdaten errechnet. Der PL-Zerfall in Lösung ist für beide Moleküle in klein dargestellt. Monoexponentielle Anpassungen (dick markierte Bereiche) ergeben Zerfallskonstanten von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{PhLPPP}} = 390 \pm 4 \text{ ps}$  sowie  $\tau_{\text{PL}}^{\text{PAL}} = 807 \pm 8 \text{ ps}$ .

Für PAL (grün) ist die vibronische Struktur im Vergleich zu PhLPPP weniger stark ausgeprägt. Zusätzlich finden Absorption und Emission von PAL bei geringeren Photonenenergien statt. Unter Anregung mit 488 nm zeigen die Spektren von PAL ihr Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{Max}} = 548 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{PL}}^{\text{Max}} = 562 \text{ nm}$ .

Zusätzlich wurde für beide Proben die Fluoreszenzanisotropie in zeitaufgelöster Form mit einem Streak-Kamera-System bestimmt. Die resultierenden Graphen  $r(t)$  sind in Abbildung 4-2 (b) gezeichnet. Als Startwert findet sich für PhLPPP  $r^{\text{PhLPPP}}(0) = 0,35$  und für PAL  $r^{\text{PAL}}(0) = 0,25$ . Im weiteren Verlauf zeigen beide Graphen einen geringfügigen Abfall der Anisotropie durch Rotationsdiffusion. Da beide Proben ähnliches Molekulargewicht aufweisen, findet diese auch auf der gleichen Zeitskala statt. Zugleich wurde bei der Bestimmung der Fluoreszenzanisotropie der PL-Zerfall selbst aufgezeichnet und in Abbildung 4-2 (b) eingezeichnet. Eine monoexponentielle Anpassung der Daten ergibt Fluoreszenzlebenszeiten von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{PhLPPP}} = 390 \pm 4 \text{ ps}$  sowie  $\tau_{\text{PL}}^{\text{PAL}} = 807 \pm 8 \text{ ps}$ .

### Diskussion

Die Ensemblespektren von PhLPPP in Lösung weisen zunächst eine deutliche und ausgeprägte vibronische Struktur auf, welche bis auf leichte Veränderung der Peakverhältnisse zwischen Absorption und PL spiegelsymmetrisch ist. Die Stokes-Verschiebung beträgt zirka 3 nm beziehungsweise  $\sim 18$  meV. Diese niedrige Reorganisationsenergie wurde bereits in früheren Veröffentlichungen mit der starren Leiterstruktur in Verbindung gebracht [59, 199].

Der Spektralbereich der Absorption und Emission von PAL ist im Vergleich zu PhLPPP deutlich rotverschoben. Dieser Unterschied steht trivialerweise mit der chemischen Struktur in Verbindung. Werden die Konjugationspfade für PAL betrachtet, so erinnert das  $\pi$ -konjugierte System eher an ein planares Poly(arylene-vinylene), dessen Emission in einem vergleichbaren Wellenlängenbereich liegt [200]. Ebenso ist eine deutlich höhere Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission von 13 nm beziehungsweise  $\sim 56$  meV erkennbar. Zusammen mit der höheren Linienbreite und der verringerten vibronischen Struktur in PAL kann darauf geschlossen werden, dass das Polyacetylenrückgrat einen erhöhten Grad an Flexibilität zulassen kann [66]. Dies steht ebenfalls mit der gemessenen Fluoreszenzanisotropie beider Proben im Einklang. Der Startwert  $r(0)$  von PAL ist im Vergleich von PhLPPP reduziert.

In Lösung weist die PL-Lebensdauer für PAL verglichen mit PhLPPP einen höheren Wert auf. Werden die durchschnittlichen gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten herangezogen, welche LPPP und PAL-Moleküle in verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen, so können aus den PL-Lebensdauern direkt die strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten errechnet werden. Für die Quantenausbeuten finden sich Werte von  $Q_{\text{LPPP}} = 0,85 - 0,96$  und  $Q_{\text{PAL}} = 0,27 - 0,55$  (vergleiche Referenz [66]). Mit den Gleichungen (2-3) und (2-4) ergeben sich die strahlenden Raten zu  $k_{\text{r}}^{\text{LPPP}} = 2,9 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$  beziehungsweise  $k_{\text{r}}^{\text{PAL}} = 0,5 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ . Die deutliche Verringerung von  $k_{\text{r}}$  für PAL kann mit einer reduzierten Stärke der intramolekularen J-Kopplung (vergleiche Abschnitt 2.2.3) in Verbindung stehen. Aufgrund der Rigidität ist diese in PhLPPP stärker ausgeprägt, wodurch die Oszillatorstärke signifikant erhöht ist. Eine detailliertere Untersuchung der intramolekularen J-Kopplung soll jedoch im Folgenden auf Einzelmolekülebene erfolgen. Die nichtstrahlende Zerfallsrate weist ein gegensätzliches Verhalten auf, mit Werten von  $k_{\text{nr}}^{\text{LPPP}} = 0,32 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$  sowie  $k_{\text{nr}}^{\text{PAL}} = 0,75 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ , was mit dem Energielückengesetz (siehe Gleichung (2-5)) und dem rotverschobenen Emissionsspektrum von PAL in Übereinstimmung steht.

## **4.2 Charakterisierung und Vergleich leiterartiger Polymere auf Einzelmolekülebene**

### 4.2.1 Anregungsmodulationstiefe

Die Ensemblesmessungen in Lösung zeigen erste Hinweise auf Unterschiede in der strukturellen Rigidität beider Polymere. Die Starrheit einer Polymerkette wirkt sich allerdings auch auf die Form aus, welche einzelne immobilisierte Moleküle in einer nichtfluoreszierenden Matrix einnehmen können. Um dieser Frage nachzugehen wurden einzelne PhLPPP- und PAL-Moleküle in PMMA immobilisiert und zunächst die Modulationstiefe in Anregung bestimmt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4-3 gezeigt.

Es wurden hierzu 458 PhLPPP (Teilbild (a)) und 166 PAL-Moleküle (Teilbild (b)) gemessen, wobei die Anregungswellenlängen erneut zu 405 nm beziehungsweise 488 nm gewählt wurden. Die Mittelwerte beider Verteilungen liegen mit  $M_{\text{Mittel}}^{\text{PhLPPP}} = 0,66$  und  $M_{\text{Mittel}}^{\text{PAL}} = 0,67$  nahe beieinander. Jedoch ist für PAL die Streuung der einzelnen Werte im Vergleich zu PhLPPP erhöht, was sich in einem Unterschied der Werte des Medians beider Verteilungen zeigt. Es finden sich  $M_{\text{Median}}^{\text{PhLPPP}} = 0,68$  sowie  $M_{\text{Median}}^{\text{PAL}} = 0,75$ .

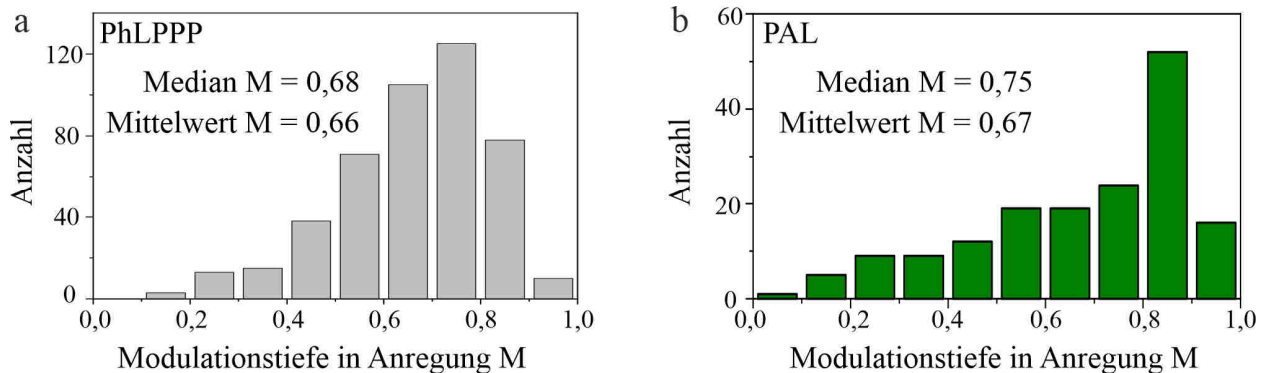


Abbildung 4-3 Modulationstiefe in Anregung: Verteilungen von  $M$  für 458 und 166 einzelne PhLPPP- (a) beziehungsweise PAL-Moleküle (b). Die Durchschnitts- sowie die Median-Werte sind in den zugehörigen Grafiken angegeben.

### Diskussion

Die Durchschnittswerte der Modulationstiefe in Anregung von PhLPPP und PAL unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Beide Molekülgruppen zeigen Häufungspunkte bei hohen Werten von  $M = 0,7 - 0,8$ , woraus für beide Proben auf eine annäherungsweise gerade Form im PMMA-Film geschlossen werden kann. Jedoch liegt in PAL eine höhere Streuung der  $M$ -Werte vor, wie an den Unterschieden zwischen Median und Mittelwert ersichtlich ist. Die Wahrscheinlichkeit einen geringen  $M$ -Wert ( $M < 0,4$ ) und damit ein gebogenes und ungeordnetes Molekül zu messen, ist in PAL geringfügig höher. Das rigide Leiterpolymer PhLPPP zeigt hingegen eine etwas engere Verteilung. Durch die Starrheit dieses Moleküls kommt es bei der Immobilisierung in der PMMA-Matrix zu keiner strukturellen Veränderung, wie zum Beispiel Knicke oder Verbiegungen.

Der  $M$ -Wert überprüft die langreichweitige Ordnung einer einzelnen immobilisierten Polymerkette, welche für PhLPPP und PAL nahezu identisch ist. Wie in Abschnitt 2.2.3 aufgezeigt ist, hängt die intramolekulare Kopplungsstärke aber von der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente benachbarter Monomere zueinander ab. Aus diesem Grund bietet die Betrachtung der Modulationstiefe nur bedingt Aufschluss über das Zusammenspiel aus Morphologie und intramolekularer Kopplungsstärke. Die Untersuchung ebendieser erfordert das Miteinbeziehen weiterer spektroskopischer Observablen, was in den folgenden Abschnitten nun durchgeführt werden soll.

## 4.2.2 Emissionsspektrum und Fluoreszenzlebensdauer

Zu diesem Zwecke wurden für 597 PhLPPP- und 336 PAL-Moleküle simultan ihr Emissionsspektrums sowie die PL-Lebensdauer mit einer Integrationszeit von fünf Sekunden gemessen. Aus jedem einzelnen PL-Spektrum wurde, wie in Kapitel 3.2.4 dargestellt ist, die Position des 0-0-Übergangs, seine Linienbreite und das vibronische Intensitätsverhältnis  $I_{0-1}/I_{0-0}$  extrahiert. Ein erster Vergleich beider Moleküle ist in Abbildung 4-4 zu sehen, in welcher die Energie des 0-0-Übergangs gegen die jeweilige PL-Lebensdauer aufgetragen ist.

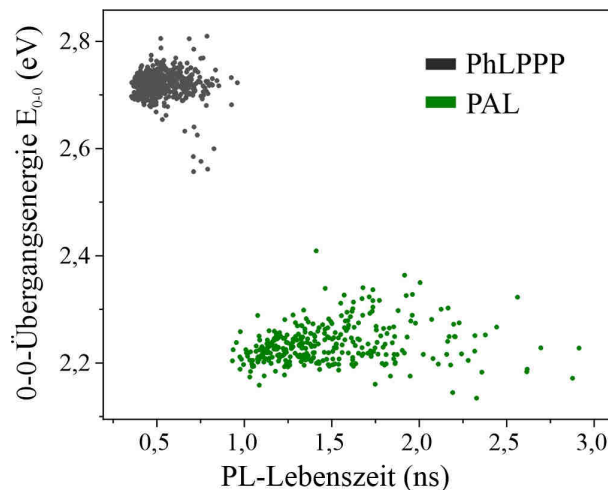


Abbildung 4-4 Korrelation der 0-0-Übergangsenergie  $E_{0-0}$  mit der Fluoreszenzlebenszeit  $\tau_{PL}$ : Für PhLPPP (schwarze Punkte) wurden 597 und für PAL (grüne Punkte) wurden 336 einzelne Moleküle gemessen. Die Integrationszeit jedes Datenpunktes beträgt 5 Sekunden. PhLPPP- (PAL-) Moleküle wurden bei einer Wellenlänge von 405(488) nm und einer Leistungsdichte von 400(300)  $Wcm^{-2}$  angeregt.

Neben der eindeutig erkennbaren Rotverschiebung weist PAL im Vergleich zu PhLPPP eine deutlich höhere Streuung in der PL-Lebensdauer auf. Die Mittelwerte der Lebensdauer ergeben sich zu  $\tau_{PL}^{PhLPPP} = 0,52 \pm 0,11$  ns sowie  $1,5 \pm 0,5$  ns. Als Fehler sind die Standardabweichungen beider Verteilungen angegeben. Ebenso ist die 0-0-Übergangsenergie von PAL deutlich stärker gestreut, wie an den Mittelwerten und den zugehörigen Standardabweichungen von  $E_{0-0}^{PhLPPP} = 2,72 \pm 0,02$  eV sowie  $E_{0-0}^{PAL} = 2,23 \pm 0,04$  eV erkennbar ist. In den zentralen Kenngrößen der PL-Lebensdauer und  $E_{0-0}$  liegt demnach eine deutlich erhöhte Inhomogenität für einzelne PAL-Moleküle im Vergleich zu LPPP vor. Um diesen Umstand genauer zu untersuchen, werden im Folgenden Korrelationen der eben genannten Größen mit den extrahierten Werten der Linienbreite des 0-0-Übergangs und des vibronischen Peakverhältnisses erstellt.

Zunächst wird in Abbildung 4-5 (a) die aufgenommene Statistik einzelner LPPP-Moleküle genauer betrachtet. Von zentraler Bedeutung ist die Korrelation zwischen der 0-0-Übergangsenergie  $E_{0-0}$  und der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{PL}$  (schwarze Punkte). Zur Verdeutlichung werden die Datenpunkte anhand ihrer PL-Lebensdauer sortiert und über je 50 Moleküle der gleitende Mittelwert (rote Linie) errechnet. Zwischen beiden Größen ist keinerlei signifikante Abhängigkeit voneinander erkennbar. Auch Moleküle mit hoher PL-Lebensdauer zeigen im Mittel die gleiche Übergangsenergie.

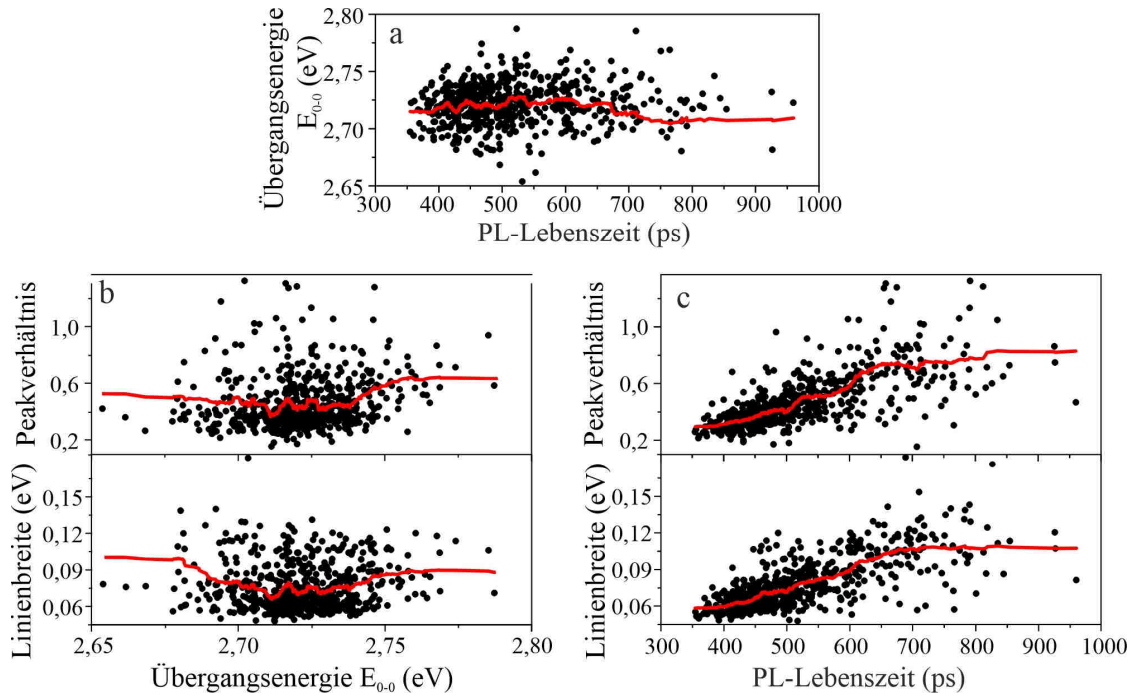


Abbildung 4-5 Analyse von Emissionsspektrum und Fluoreszenzlebensdauer einzelner PhLPPP-Moleküle: (a) Korrelation zwischen der 0-0-Übergangsenergie und der PL-Lebenszeit. (b) Abhängigkeit des vibronischen Peakverhältnisses und der Linienbreite des 0-0-Übergangs von  $E_{0-0}$ . (c) Abhängigkeit des vibronischen Peakverhältnisses und der Linienbreite von  $\tau_{PL}$ . Rote Linien zeigen den Verlauf des Mittelwertes errechnet über je 50 Datenpunkte.

Weiterhin werden die Linienbreite des 0-0-Übergangs sowie das vibronische Peakverhältnis in die Datenanalyse miteinbezogen. Für das Peakverhältnis findet sich ein Mittelwert von  $I_{0-1}/I_{0-0} = 0,47 \pm 0,21$  und für die Linienbreite  $FWHM = 0,07 \pm 0,02$  eV. Werden beide Größen in Abbildung 4-5 (b) als Funktion der Übergangsenergie gezeichnet, so ist keinerlei systematische Abhängigkeit zu  $E_{0-0}$  erkennbar. Diese Situation ist jedoch in Teilbild (c) anders. Mit zunehmender PL-Lebensdauer ist ein signifikanter Anstieg sowohl der Linienbreite als auch des Peakverhältnisses zu verzeichnen. Für Moleküle mit geringer Lebensdauer (350 – 450 ps) liegen Linienbreite und vibronisches Intensitätsverhältnis bei  $\sim 0,06$  eV beziehungsweise  $\sim 0,3$ , wogegen für hohe PL-Lebensdauer ( $\sim 700$  ps) diese Werte auf  $\sim 0,11$  eV und  $\sim 0,7$  zunehmen.

In gleicher Weise werden die Emissionsspektren von 336 einzelnen PAL-Molekülen ausgewertet. Zunächst ist festzustellen, dass zwischen der Übergangsenergie  $E_{0-0}$  und der PL-Lebensdauer eine schwach ausgeprägte Korrelation erkennbar ist (Abbildung 4-6 (a)). Für erhöhtes  $\tau_{PL}$  steigt die mittlere Übergangsenergie an. Im Vergleich zu LPPP ist zudem ein deutlicher Unterschied in der Abhängigkeit der Linienbreite und des vibronischen Intensitätsverhältnisses von der Übergangsenergie in Abbildung 4-6 (b) festzustellen. Die Mittelwerte und deren Standardabweichungen ergeben sich zu  $FWHM = 0,13 \pm 0,02$  eV sowie  $I_{0-1}/I_{0-0} = 0,55 \pm 0,34$ . Mit zunehmendem  $E_{0-0}$  steigen beide Kenngrößen signifikant an. Ebenso deutlich kann ein Anstieg beider Werte mit zunehmender PL-Lebensdauer in Abbildung 4-6 (c) verzeichnet werden.



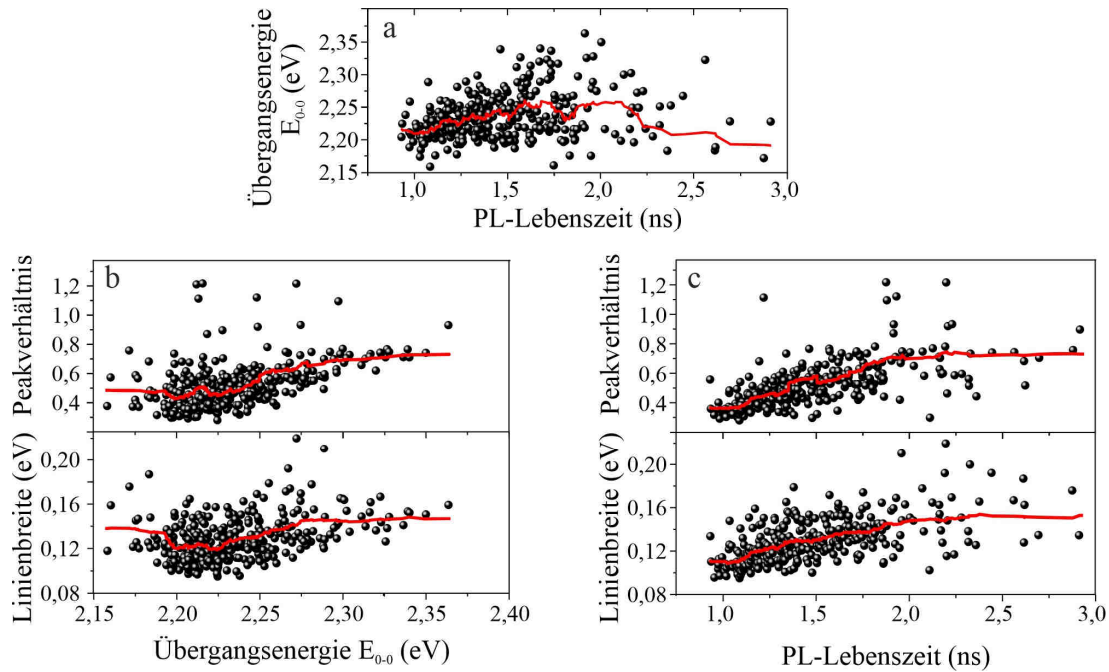


Abbildung 4-6 Analyse von Emissionsspektrum und Fluoreszenzlebenszeit einzelner PAL-Moleküle. (a) Korrelation zwischen der 0-0-Übergangsenergie und der PL-Lebenszeit. (b) Abhängigkeit des vibronischen Peakverhältnisses und der Linienbreite des 0-0-Übergangs von  $E_{0-0}$ . (c) Abhängigkeit des vibronischen Peakverhältnisses und der Linienbreite von  $\tau_{PL}$ . Rote Linien zeigen den Verlauf des Mittelwertes errechnet über je 50 Datenpunkte.

## Diskussion

Die Photolumineszenzspektren einzelner PhLPPP- und PAL-Moleküle wurden mit der zugehörigen Fluoreszenzlebensdauer aufgezeichnet, um Korrelationen zwischen den charakteristischen Kenngrößen zur weiteren Analyse zu erstellen. Ein erster großer Unterschied zwischen beiden Molekülgruppen ist in der erhöhten Streuung des rotverschobenen 0-0-Peaks für PAL zu sehen. Dessen Standardabweichung von  $\sigma_{E_{0-0}}^{PAL} = 0,04$  eV ist doppelt so hoch wie für PhLPPP  $\sigma_{E_{0-0}}^{PhLPPP} = 0,02$  eV. Einzelne PAL-Moleküle zeigen demnach einen signifikant höheren Grad an Inhomogenität bezüglich ihrer Übergangsenergie. Ein Hinweis auf die zugrundeliegende Ursache liefert die Korrelation der Linienbreiten und des vibronischen Intensitätsverhältnisses mit der Übergangsenergie in Abbildung 4-6 (b). Für PAL-Moleküle mit niedriger Übergangsenergie sind  $FWHM$  und  $I_{0-1}/I_{0-0}$  verringert. Diese Beobachtung kann im Rahmen der intramolekularen J-Kopplung erklärt werden. Moleküle, in welchen die Übergangsdipolmomente der Monomere entlang einer Linie ausgerichtet sind, weisen eine Rotverschiebung des 0-0-Übergangs auf. Diese Rotverschiebung in geordneten Molekülen geht einher mit einer Erhöhung der Oszillatorstärke, wodurch die Emission vorwiegend über den 0-0-Übergang erfolgt. Damit verbunden ist nach Abschnitt 2.2.3 eine Abnahme des vibronischen Verhältnisses sowie der Linienbreite mit  $E_{0-0}$ . In diesem Zusammenhang können die Datenpunkte mit geringer Übergangsenergie mit gerade ausgerichteten Molekülen assoziiert werden, in welchen sich die Dipolmomente einzelner Chromophore konstruktiv überlagern. Im Fall von PhLPPP kann eine solche



Abhängigkeit von  $FWHM$  und  $I_{0-0}/I_{0-1}$  nicht festgestellt werden (Abbildung 4-5 (b)). LPPP-Systeme sind bekannt für ihre extrem rigide und starre Molekülstruktur. Demnach besteht zwischen einzelnen Ketten kein signifikanter Unterschied bezüglich ihrer Form, was sich in der geringen Streuung der Übergangsenergien äußert.

Mit der zunehmenden Stärke der intramolekularen J-Kopplung ist eine erhöhte Oszillatorstärke verknüpft. Dies ist für PAL in Abbildung 4-6 (c) erkennbar, da Linienbreite und Peakverhältnis für geringe PL-Lebensdauern (hohe Kopplungsstärken) ebenfalls am niedrigsten sind. Für PhLPPP liefert eine analoge Analyse in Abbildung 4-5 (c) allerdings das gleiche Resultat. Dieser Umstand kann jedoch schwer durch unterschiedliche intramolekulare Kopplungsstärken erklärt werden, da in LPPP keine Abhängigkeit des  $FWHM$  und  $I_{0-1}/I_{0-0}$  von der Übergangsenergie erkennbar ist.

Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang stellt jedoch das Auftreten von Defektemission dar. Von Polymersystemen wie LPPP oder auch Polyfluoren wurde über die Formation sogenannter Ketodefekte in einer Vielzahl von Veröffentlichungen berichtet [201-204]. Diese Defekte führen zu einer ausgeprägten und breiten Emissionsbande im roten Spektralbereich. Auch in der hier betrachteten Probe ist dies zu beobachten.

In Abbildung 4-7 (a) ist die Intensitätspur eines PhLPPP-Moleküls gezeigt, in welcher bei einer Messzeit von sechs Sekunden eine deutliche Änderung der Emissionscharakteristik festgestellt werden kann. Die PL-Lebensdauer (rote Punkte) steigt hier von anfänglich 400-500 ps auf etwa 1,3 ns an. Zeitgleich sind in Teilbild (b) die in Intervallen zu je drei Sekunden aufgenommenen PL-Spektren des Moleküls aus (a) zu sehen. Die jeweiligen Bereiche sind entsprechend gekennzeichnet und farblich markiert. Deutlich ist erkennbar, wie sich bei einer Zeit von sechs Sekunden (Übergang II nach III) die charakteristische Emissionsbande des Ketodefektes im Spektralbereich zwischen 500 nm und 600 nm ausbildet. Dieser stellt einen Fallenzustand dar, welcher die Anregungsenergie der gesamten Polymerkette aufnehmen kann, was im Spektrum IV (orange Kurve) eindeutig anhand der Abnahme der 0-0-Intensität zu sehen ist. In der vorliegenden PhLPPP-Probe kann also eine dynamische Formation dieses Ketodefektes beobachtet werden, wobei die Häufigkeit, mit der diese stattfindet, deutlich variieren kann.

In Abbildung 4-7 (c) sind weitere Beispiele einzelner PhLPPP-Moleküle zu sehen, welche die charakteristische Defektemission zeigen. Diese Emissionsbande kann für einzelne Moleküle eine breite und unspezifische Form annehmen (blaue Kurve) oder aber sehr strukturiert sein mit Peaks bei etwa 500-520 nm sowie 550-570 nm (grüne und schwarze Kurve). Zusätzlich zeigen diese Bereiche eine signifikant erhöhte PL-Lebensdauer im Bereich von (0,7 und 1,5 ns). Die chemische Struktur des Ketodefektes ist ebenfalls gezeigt, welche durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an das Molekülrückgrat hervorgeht.

Wird die PL-Lebensdauer wie in Abbildung 4-5 über einen längeren Zeitraum von fünf Sekunden errechnet, so ist das Auftreten von Defektemission im gezeigten Datensatz wahrscheinlich. Eine Beschränkung des Analysebereichs auf die erste Sekunde nach Beginn jeder Messung verringert diese Wahrscheinlichkeit jedoch deutlich. Anhand der unterschiedlichen Histogramme der PL-Lebensdauer in Abbildung 4-7 (d), errechnet über Integrationszeiten von fünf Sekunden (grün) und einer Sekunde (schwarz), kann dies nachvollzogen werden. Das dynamische Auftreten des Ketodefektes führt also zu einem Verschiebung der PL-Lebensdauer hin zu höheren Werten.

Dieser Sachverhalt liefert weiterhin einen Anhaltspunkt, um die Korrelation zwischen  $FWHM$ ,  $I_{0-0}/I_{0-1}$  und der PL-Lebensdauer in Abbildung 4-5 (c) zu erklären. Je ausgeprägter die Defektemission in einem Molekül ist, desto höher ist die gemessene PL-Lebensdauer. Ebenso führt die Überlagerung der breiten Keto-Emission im roten Spektralbereich mit dem Molekülspektrum zu einer Verfälschung des vibronischen Intensitätsverhältnisses sowie der Linienbreite, wie es in Abbildung 4-5 (c) anhand des Anstieges beider Größen mit der PL-Lebensdauer zutage tritt. Da die Position des 0-0-Übergangs jedoch weitgehend unabhängig von der Defektemission ist, kann in Abbildung 4-5 (a) und (b) keine systematische Abhängigkeit von  $\tau_{PL}$ ,  $FWHM$  und  $I_{0-0}/I_{0-1}$  von der Übergangsenergie  $E_{0-0}$  festgestellt werden.

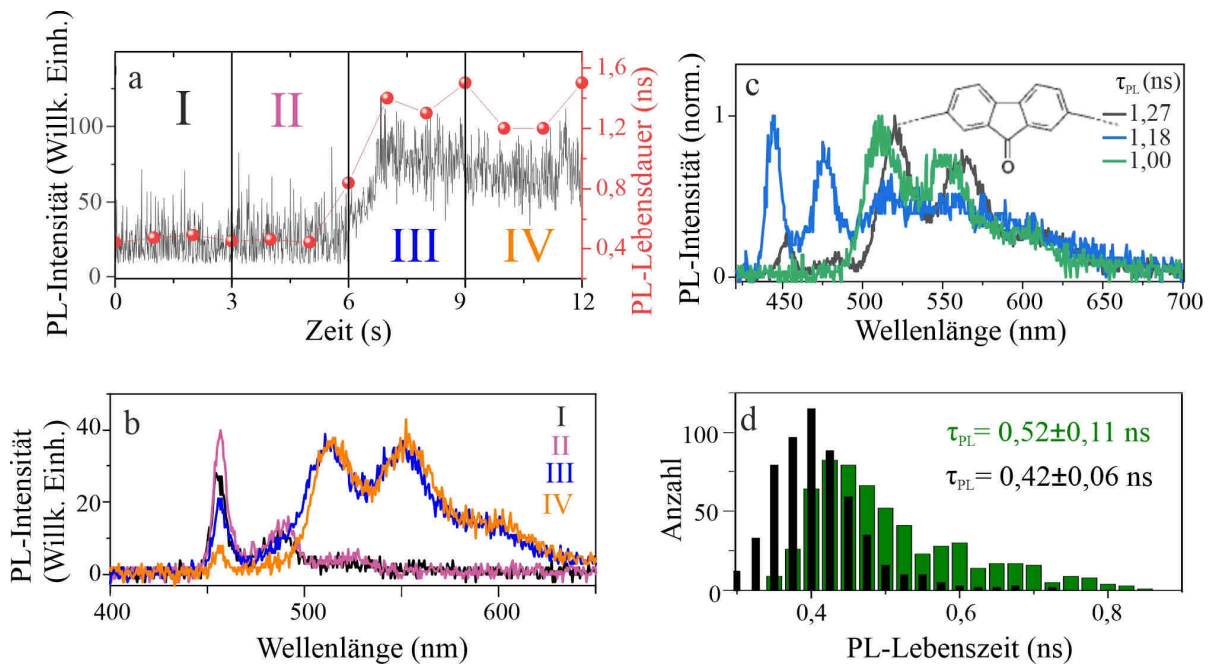


Abbildung 4-7 Ketodefektemission in PhLPPP: (a) Intensitätsspur (grau) eines PhLPPP-Moleküls mit in Intervallen zu einer Sekunde ermittelter PL-Lebensdauer (rote Punkte). (b) PL-Spektren des Moleküls aus (a) in Intervallen zu je drei Sekunden. Zugehörige Bereiche sind mit römischen Zahlen beschriftet und farblich gekennzeichnet. (c) PL-Spektren einzelner PhLPPP-Moleküle mit Defektemission und zugehöriger PL-Lebensdauer sowie die aus [205] entnommene chemische Struktur des Ketodefektes. (d) Histogramme der PL-Lebensdauer extrahiert aus dem Datensatz aus Abbildung 4-5, errechnet aus Photonen der ersten fünf (grün) oder der ersten Sekunde (schwarz) jeder Intensitätsspur mit zugehörigen Mittelwerten und Standardabweichungen.

### 4.2.3 Photon Antibunching in LPPP und PAL

Als letzter Punkt in diesem Kapitel wird die Frage nach der Effizienz der Exziton-Exziton-Wechselwirkung in den betrachteten Polymersystemen gestellt. Zu diesem Zwecke wurde die PL beider Moleküle in einer HBT-Detektionsgeometrie aufgezeichnet und aus dem erfassten Datenstrom die

Korrelationshistogramme errechnet. Wie in Kapitel 7 weiter ausgeführt wird, ist bei dieser Messung besonders für LPPP die Verwendung kurzer Anregungspulse wichtig. Für LPPP wurde deshalb das Antibunching mit dem MaiTai Laser bei 405 nm Anregungswellenlänge gemessen. Für PAL wurde eine gepulste Laserdiode als Anregungsquelle bei 488 nm gewählt. Insgesamt tragen in Abbildung 4-8 (a) 136 PhLPPP- sowie 45 einzelne PAL- Moleküle (b) zu den gemittelten Korrelationshistogrammen bei. Diese weisen ein Koinzidenzverhältnis von  $(N_z/N_l)_{\text{Mittel}}^{\text{PhLPPP}} = 0,04$  beziehungsweise von  $(N_z/N_l)_{\text{Mittel}}^{\text{PAL}} = 0,27$  auf. Um eine Aussage über die Verteilung des Korrelationsverhältnisses treffen zu können, sind in Abbildung 4-8 (c) und (d) Histogramme über die  $N_z/N_l$ -Verhältnisse einzelner Moleküle gezeigt. Für PhLPPP treten diese gehäuft bei kleinen Werten auf. Für PAL ist jedoch eine deutliche breitere Verteilung um den erhöhten Mittelwert von  $N_z/N_l = 0,27$  erkennbar. Im Extremfall finden sich Moleküle mit einem Verhältnis von  $N_z/N_l > 0,5$ .

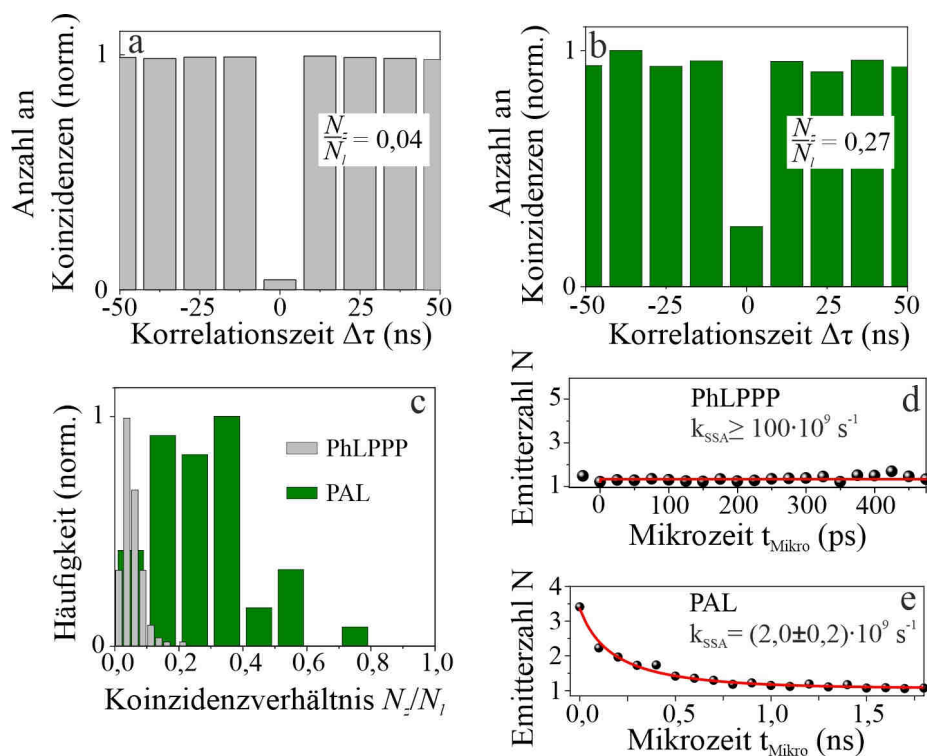


Abbildung 4-8 Photonkorrelation der leiterartigen Polymere PhLPPP und PAL: Gemittelte Korrelationshistogramme für 136 PhLPPP (a) und 45 PAL (b) Moleküle. Das Korrelationsverhältnis ist in den Histogrammen angegeben. (c) Verteilung der  $N_z/N_l$ -Werte für PhLPPP (grau) und PAL (grün). Aus der mikrozeitaufgelösten Photonkorrelation errechnete Emitterzahl  $N(t_{\text{Mikro}})$  als Funktion der Zeit für PhLPPP (d) und PAL (e). Durch Anpassung (rote Kurven) mit Gleichung (3-24) erhaltene Annihilationsraten sind in den zugehörigen Graphen angegeben.

Nach Abschnitt 3.3.2 hängt das gemessene Antibunchingverhältnis eines Moleküls davon ab, wie viele Emitter und dementsprechend Exzitonen ein Molekül zur gleichen Zeit aufweisen kann und wie hoch die Annihilationsrate im Vergleich zur Fluoreszenzrate ist. Um die vorliegenden Daten also richtig interpretieren zu können, wird der Photonenstrom mikrozeitaufgelöst ausgewertet und somit die

Emitterzahl  $N(t_{\text{Mikro}})$  als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls aufgetragen (Abbildung 4-8 (d) und (e)). Die Mikrozeit wird hierzu bei dem Maximum der IRF des verwendeten Detektors MPD-050-CTB auf einen Wert von Null gesetzt. Der Verlauf von  $N(t_{\text{Mikro}})$  für PhLPPP zeigt keinerlei Zeitabhängigkeit und liegt konstant bei  $N(t_{\text{Mikro}})_{\text{PhLPPP}} \sim 1$ , worauf bereits das geringe mikrozeitintegrierte Korrelationsverhältnis von  $(N_z/N_l)_{\text{Mittel}}^{\text{PhLPPP}} = 0,04$  hingedeutet hat. Für PAL ist der Startwert jedoch deutlich erhöht. Frühe Photonen zeigen, dass im Mittel etwa 3-4 Anregungen auf dem Polymer zur Emission beitragen. Mit fortschreitender Zeit fällt die Emitterzahl auf einen Wert von  $N(t_{\text{Mikro}}) \sim 1$ .

Zur Bestimmung der Annihilationsrate wurden beide Datensätze mit Gleichung (3-24) angepasst. Für PhLPPP ist keinerlei Zeitabhängigkeit festzustellen. Dies zeigt, dass die Annihilation signifikant schneller als der Fluoreszenzzerfall abläuft. Ein exakter Wert kann aus diesen Daten somit nicht gewonnen werden und es kann nur ein Wert von  $k_{\text{SSA}}^{\text{PhLPPP}} \geq 100 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$  als untere Schranke abgeschätzt werden. Die Annihilationsrate in PAL ist deutlich geringer bei einem Wert von  $k_{\text{SSA}}^{\text{PAL}} = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ .

### Diskussion

Die annähernd perfekte Einzelphotonenemission in PhLPPP spiegelt die effiziente Exziton-Exziton-Annihilation in diesem System wider. LPPP-Materialien zeichnen sich mit ihrer rigiden Struktur durch herausragende Ladungsträgermobilität entlang einer Polymerkette aus [206]. Auch für Exzitonen wurde in LPPP-Systemen effiziente Diffusion beobachtet [207] und festgestellt, dass entlang einzelner Ketten ein nicht zu vernachlässigender Grad an Ordnung vorliegen muss [208]. In PAL ist die Exziton-Exziton-Annihilation deutlich langsamer als in LPPP, wie an der signifikant geringeren Annihilationsrate zu sehen ist. Weiterhin ist auch im Bezug auf das Photon Antibunching ein hohes Maß an Inhomogenität zwischen einzelnen PAL-Molekülen festzustellen. Das Koinzidenzverhältnis variiert zwischen Werten von  $0 \leq (N_z/N_l)^{\text{PAL}} \leq 0,6$ . Es können also zwischen einem und drei unabhängigen Emittlern in einem Molekül vorliegen.

## 4.3 Zusammenfassung und Interpretation

Mit Hilfe von Ensemblemessungen in Lösung sowie Untersuchungen auf Einzelmolekülebene wurden die leiterartigen Polymersysteme PhLPPP und PAL charakterisiert. Beide Molekülgruppen zeigen sowohl in Absorption als auch in Emission eine ausgeprägte vibronische Struktur, wobei das Emissionsspektrum von PAL eine signifikante Rotverschiebung aufweist. Weiterhin ergaben polarisationsabhängige Messungen im Ensemble, dass besonders in LPPP eine geradlinige Orientierung der gesamten Polymerkette vorliegen muss. Dies spiegelt sich in dem hohen Anfangswert der zeitaufgelösten Fluoreszenzanisotropie wider. In Lösung ist für PAL ein etwas geringerer Anfangswert der Anisotropie festzustellen. Auf Einzelmolekülebene zeigen beide Molekülgruppen jedoch vergleichbare Werte in der Anregungsmodulationstiefe, wobei für PAL diese breiter gestreut und auch kleine  $M$ -Werte vertreten sind. Bei der Untersuchung der PL-Lebensdauer sowie des Emissionsspektrums einzelner Moleküle wurde deutlich, dass für PAL ein höherer Grad an Inhomogenität vorliegt als in LPPP. Die Streuung in der Lebenszeit und in der 0-0-Übergangsenergie kann mit der variablen Stärke der intramolekularen J-Kopplung in PAL verknüpft werden. Verdrehungen und kleine Biegungen entlang einer ansonsten gerade ausgerichteten Kette können die variable intramolekulare

Wechselwirkungsstärke begünstigen. Diese Aussage wird durch Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhärtet<sup>i</sup>, in welchen für PAL stabile Konfigurationen mit verdrehtem beziehungsweise nicht-planarisiertem Molekülrückgrat gefunden wurden [66]. Am Beispiel eines Tetramers ist in Abbildung 4-9 zu sehen, wie die chemische Struktur von PAL eine leicht gewellte Form zulassen kann.

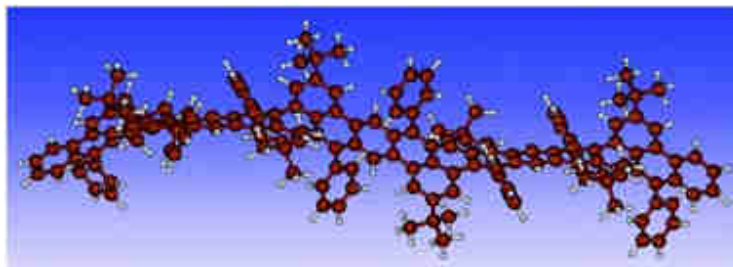


Abbildung 4-9 Mögliche Geometrie eines PAL-Tetramers: Die Geometrieoptimierung wurde mithilfe von Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Zu sehen ist, wie das Molekül eine gewellte Form mit leichten Verdrehungen einnehmen kann. Entnommen aus [66].

Dieses Verhalten konnte an PhLPPP anhand der engen Verteilungen der 0-0-Übergangsenergie nicht beobachtet werden. Auftretende Variationen der PL-Lebensdauer, des vibronischen Intensitätsverhältnisses sowie der Linienbreite des 0-0-Übergangs können einer dynamischen Formation des Ketodefektes zugeschrieben werden. Als Ergänzung zu den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Untersuchungen ist in Anhang A eine Übersicht der photophysikalischen Eigenschaften dieser Defektemission gezeigt. Um einen Einfluss der Defektemission auf die, im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten, Messungen an PhLPPP zu vermeiden, werden Zeitbereiche, in welchen der Keto-Defekt anhand einer erhöhten PL-Lebensdauer eindeutig nachgewiesen werden kann (vergleiche Abbildung 4-7 (a)), nicht für die Datenanalyse berücksichtigt.

Es ist nochmals hervorzuheben, dass im Mittel die Anregungsmodulationstiefe vergleichbar zu PAL ist, obwohl für LPPP keine Verteilung in der intramolekularen elektronischen Kopplung festzustellen ist (vergleiche Abbildung 4-5). Die Modulationstiefe in Anregung ist demnach nicht direkt mit der Stärke der intramolekularen J-Kopplung in Verbindung zu bringen. Der  $M$ -Wert überprüft lediglich die durchschnittliche Ausrichtung der gesamten Polymerkette. Wie in Abschnitt 2.2.3 dargestellt ist, bestimmt jedoch vorwiegend die relative Orientierung benachbarter Dipolmomente den Grad der elektronischen Kopplung zwischen diesen.

Für LPPP Strukturen wurde in der Literatur jedoch die Möglichkeit diskutiert, dass sich während der Synthese strukturelle Defekte ausbilden können, welche eine Unterbrechung der geradlinigen Ausrichtung zur Folge haben [209]. So können sich an solchen Stellen Knicke oder Verzweigungen ausbilden, durch welche ansonsten gerade und durchgängig  $\pi$ -konjugierte Segmente verbunden werden. Ist der Zwischenwinkel, den diese Segmente zueinander einschließen, von  $0^\circ$  verschieden, führt dies zu einer verringerten Modulationstiefe  $M$  in LPPP. In den einzelnen Segmenten sind die Monomere und deren Übergangsdipolmomente allerdings geradlinig zueinander angeordnet und es kann zwischen diesen effiziente J-Kopplung erfolgen. Die Stärke ebendieser unterliegt aufgrund der rigiden

<sup>i</sup> Die Berechnungen wurden von Dr. Hilke Bahmann (Universität des Saarlandes, Physical and Theoretical Chemistry) durchgeführt.

Struktur von LPPP jedoch keiner Streuung zwischen einzelnen Molekülen. Da die Molekülstruktur von PAL jedoch ein deutlich höheres Maß an Flexibilität aufzuweisen kann, variiert die Stärke der intramolekularen J-Kopplung zwischen einzelnen Molekülen stark. Diese Flexibilität hat jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausrichtung der Polymerkette als Ganzes (*M*-Wert).

Als letzter Punkt wurde die Stärke der Exziton-Exziton-Wechselwirkung in beiden Modellsystemen untersucht. Es konnte eine deutlich höhere SSA-Rate in PhLPPP festgestellt werden. Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit der, durch strukturelle Rigidität bedingten, höheren Exzitonendiffusivität in PhLPPP. Allerdings ist anzumerken, dass nicht nur die Beweglichkeit der Exzitonene alleine die Rate der EEA bestimmt. Wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt wurde, ist bei diesem Prozess sowohl die vorhergehende Diffusion, als auch der Transferschritt selbst entscheidend. Die Singulett-Singulett-Annihilation ist ein durch FRET getriebener Prozess, wodurch für den letzten Transferschritt auch weitere Parameter, wie etwa der spektrale Überlapp berücksichtigt werden müssen. Weiterhin ist die Energietransferrate abhängig von der Oszillatorstärke der beteiligten Übergänge [210]. Innerhalb einer Polymerkette ist der mittlere Abstand der beteiligten Annihilationspartner zueinander hinreichend gering, sodass auch direkte Annihilation ohne vorhergehende Diffusion denkbar ist. Aus diesen Gründen ist eine erhöhte Annihilationsrate zwar ein Hinweis, jedoch kein eindeutiger Nachweis für hohe Exzitonendiffusivitäten.

Auf den Prozess der Singulett-Triplett-Annihilation ist bis zu diesem Punkt noch nicht eingegangen worden. Wie zu Beginn dieser Arbeit erwähnt wurde, sind besonders in PhLPPP Triplett-Zustände und deren strahlender Zerfall von großer Bedeutung. Das eingebrachte Palladium ermöglicht die Phosphoreszenz in diesem Materialsystem. Die ausführliche Untersuchung dieses Aspektes in einzelnen LPPP-Molekülen soll in nachfolgendem Kapitel durchgeführt werden.

## 5 Dynamische Fluoreszenzlöschung in einzelnen Polymeren

Das leiterartige Polymer PhLPPP, welches in dieser Arbeit im Vordergrund steht, zeichnet sich in seiner Anwendung als phosphoreszierendes Emittermaterial in organischen Leuchtdioden aus. Durch Einbringen geringer Mengen des Elementes Palladium wird aufgrund der größeren Kernladungszahl lokal die Spin-Bahn-Kopplung erhöht. Triplett-Zustände erfahren hierdurch eine erhöhte strahlende Rekombinationsrate, wodurch Phosphoreszenz beobachtet werden kann. In diesem Kapitel sollen die bestehenden Studien zur Photophysik dieses Materialsystems insbesondere im Hinblick auf die Eigenschaften des Triplett-Zustandes auf Einzelmolekülebene ergänzt werden.

Das Palladium dient in erster Linie als Katalysator bei der Synthese der leiterartigen PPP, wobei als Folge sehr geringe Mengen kovalent an das Polymerrückgrat gebunden werden können [211]. Besonders effizient kann dies im hier untersuchten PhLPPP auftreten, da Pd eine hohe Affinität gegenüber Phenyllithium, einer für die Synthese relevanten Verbindung, aufweist [60]. So bestehen in dem Methyl-substituierten Gegenstück MeLPPP eine signifikant verringerte Pd-Konzentration. Bei dem Betrieb einer OLED mit PhLPPP als Emittermaterial ist die Phosphoreszenz an einem charakteristischem Emissionsmaximum bei etwa 2,1 eV erkennbar, wie es in Abbildung 5-1 dargestellt ist (entnommen aus Referenz [212]). Im nahezu Palladium-freien MeLPPP ist die Phosphoreszenz jedoch nicht zu beobachten.

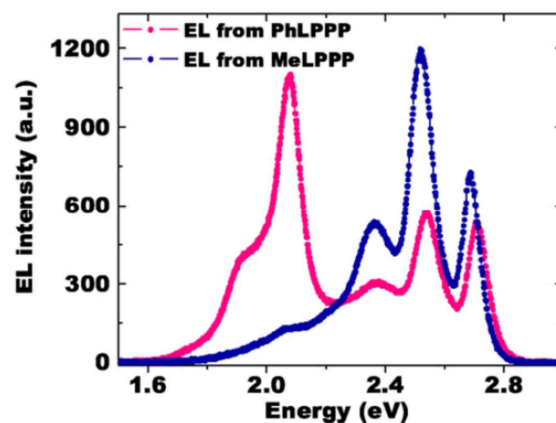


Abbildung 5-1 Elektrolumineszenz (EL) von Molekülfilmen der Polymere PhLPPP (pink) und MeLPPP (blau): Im Gegensatz zu PhLPPP ist die Phosphoreszenz ( $\sim 2,1$  eV) im Palladium-freien MeLPPP nicht zu erkennen. Entnommen aus [212].

Eine Abschätzung der Palladium Konzentration von etwa 80 ppm in PhLPPP [60] ergibt, dass im Mittel nur eines von 90 Polymerketten ein solches aufweist. Deshalb eröffnen sich zu diesem Thema eine Vielzahl an Fragestellungen.

Wie äußert sich der Triplett-Zustand von PhLPPP in PL-Experimenten auf Einzelmolekülebene? In diversen Polymersystemen wurde der Triplett-Zustand bereits als Ursache für effiziente Fluoreszenzlöschung herausgestellt. Im Folgenden werden demnach einzelne PhLPPP-Moleküle auf ihr



Blinkverhalten untersucht, um dieses in Bezug auf die Singulett-Triplett-Annihilation interpretieren zu können.

*Kann der Einfluss des eingebrachten Pd auch auf Einzelmolekülebene herausgearbeitet werden? Bei der Untersuchung des Triplett-Zustandes wäre eine Aufteilung in zwei Molekülgruppen zu erwarten. Einzelne Ketten mit und ohne eingebrachtes Pd. Wegen der geringen Konzentration ist zu diesem Zweck eine statistische Analyse erforderlich, um gegebenenfalls die zu erwartende bimodale Verteilung auflösen zu können.*

*Gibt es weitere Ursachen für Fluoreszenzlöschung in einzelnen PhLPPP-Molekülen? Hierbei soll die Formation von Polaronen und deren Wechselwirkung mit exzitonischen Zuständen genauer betrachtet werden.*

*Was sind die Zeitskalen auf denen sich eben genannte Prozesse abspielen und sind Änderungen in einem einzelnen Molekül über die Zeit hinweg sichtbar? In diesem Zusammenhang werden die Be- und Entvölkerungsraten der jeweiligen Dunkelzustände ermittelt und deren Dynamiken innerhalb eines einzelnen Moleküls nachvollzogen. Die experimentellen Ergebnisse dieses Kapitels sind zum Teil in Referenz [69] veröffentlicht.*

### 5.1 Statische Photonenkorrelation einzelner PhLPPP-Moleküle

Als Ausgangspunkt werden die Korrelationskurven für einzelne PhLPPP-Moleküle errechnet und ein Vergleich zwischen ihnen durchgeführt. In Abbildung 5-2 (a) sind zwei Intensitätsspuren gezeigt, wobei die Probe während der Messung entweder einer Stickstoffatmosphäre (oben) oder Raumluft (unten) ausgesetzt wurde. Die Anregungswellenlänge und Leistungsdichte wurden erneut zu 405 nm bei 400 Wcm<sup>-2</sup> gewählt. Auf der Zeitskala von Sekunden ist in beiden Beispielen ein deutliches Blinkverhalten erkennbar. Die Emission wechselt reversibel zwischen der maximalen Emissionsrate  $I_{\text{Max}}$  (gestrichelte Linie) und dem Hintergrundniveau. Wird aus den gezeigten Photonenströmen die Korrelationsfunktion  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  errechnet (siehe Abbildung 5-2 (c)), so äußert sich dieses Verhalten in einem signifikanten Abfall bei Korrelationszeiten  $\sim 100$  ms.

Eine vergrößerte Darstellung der Intensitätsverläufe über einen Zeitraum von 200 ms in Teilbild (b) zeigt weiterhin, dass unter Stickstoffatmosphäre ein schneller Wechsel zwischen Aus- und An-Zuständen vorliegt. Die PL-Intensität ist in Intervallen von 1 ms angegeben, wodurch diese Intensitätsschwankungen direkt sichtbar werden. Auf kürzerer Zeitskala ( $\Delta\tau < 1$  ms) ist somit eine weitere Korrelationsamplitude deutlich erkennbar. Unter Raumluft zeigt das betrachtete Molekül jedoch ein nahezu konstantes Emissionsverhalten über den verkleinerten Zeitausschnitt hinweg.

Der gesamte Verlauf von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  macht deutlich, dass Übergänge in zweierlei Dunkelzustände erfolgen können, wobei die Be- und Entvölkerungsraten dieser Zustände auf unterschiedlichen Zeitskalen erfolgen (1 s – 100  $\mu$ s). Wie in den folgenden Abschnitten ausgeführt wird, können die betrachteten Dunkelzustände mit der Formation von Polaronen (langlebige Komponente) sowie mit Übergängen in die Triplett-Konfiguration (kurzlebige Komponente) in Verbindung gebracht werden. Letztere Aussage wird durch die gezeigte Messung unter Raumluft bekräftigt, da der enthaltene molekulare Sauerstoff die Triplett-Zustände effizient entvölkern kann. Die resultierende Korrelationskurve



unter Luft (siehe Abbildung 5-2 (c)) ist somit im Zeitbereich  $\Delta\tau < 1$  ms flach und es kann nur die Korrelationsamplitude bei  $\Delta\tau \sim 0,5$  s beobachtet werden, welche durch Singulett-Polaron-Annihilation bedingt wird.

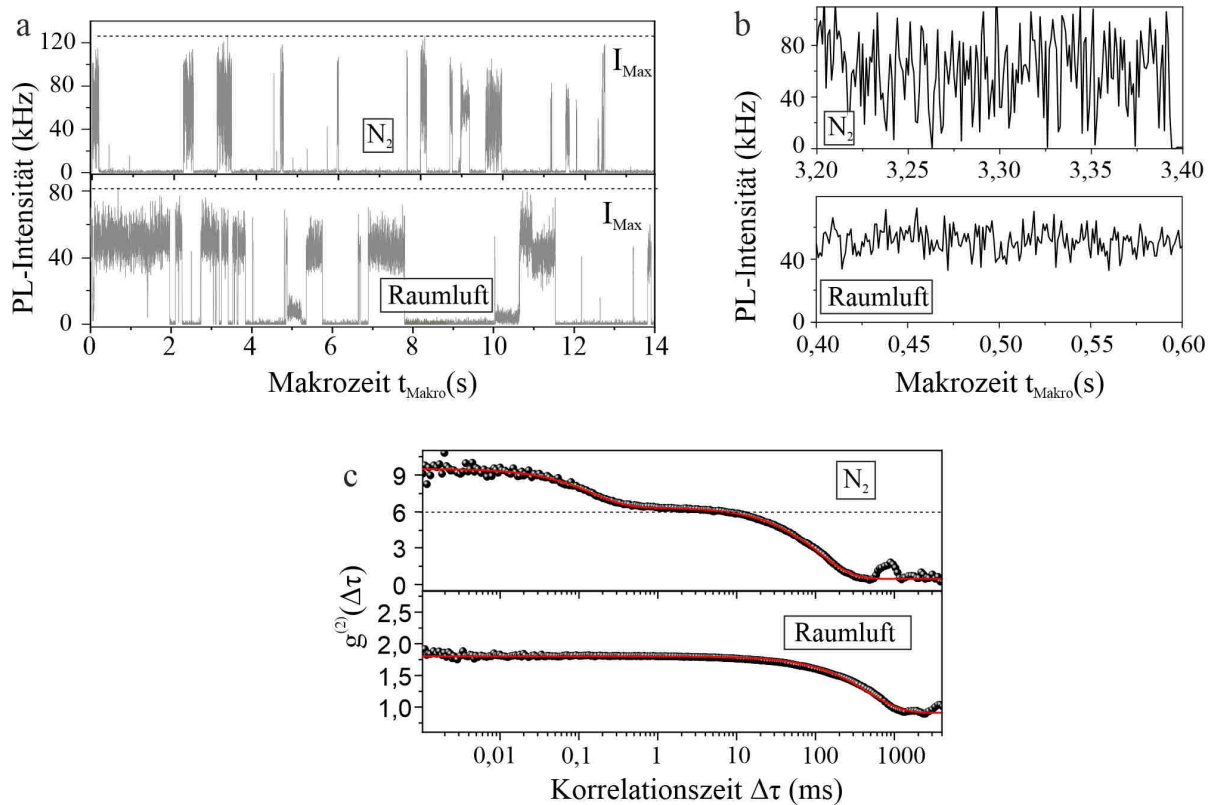


Abbildung 5-2 Korrelationsanalyse einzelner PhLPPP-Moleküle: (a) Intensitätsverlauf zweier PhLPPP-Moleküle in Intervallen von 1 ms, gemessen unter Stickstoffatmosphäre (oben) und Raumluft (unten). (b) Ausschnitte über eine Messzeit von je 200 ms. Die Intensität mit Maximalwert  $I_{Max}$  geht auf verschiedenen Zeitskalen auf das Hintergrundniveau zurück, was anhand der charakteristischen Bunchingamplituden in den Korrelationskurven (c) erkennbar ist. Unter  $N_2$  kann diese gemäß Gleichung (3-21) zweifach-exponentiell angepasst werden (rot). Unter Raumluft zeigen einzelne LPPP-Moleküle lediglich eine monoexponentiell abfallende Korrelationsfunktion. Die Amplitude zu kürzeren Zeiten ist hier nicht mehr sichtbar.

Zur Analyse beider Dunkelzustände unter Stickstoffatmosphäre kann die Korrelationsfunktion mit einem biexponentiellen Abfall gemäß Gleichung (3-21) angepasst werden (vergleiche Abbildung 5-2 (c)). Aus den extrahierten Werten der Bunchingamplituden  $A_i$  und den zugehörigen Abklingzeiten  $\tau_{ac,i}$  können, wie in Abschnitt 3.3.1 ausgeführt ist, die An- und Aus-Zeiten der betreffenden Dunkelzustände errechnet werden. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 5-3 gezeigt, welche Histogramme der ermittelten Übergangszeiten für Triplett-Exzitonen (a) und Polaronen (b) für 99 einzelne PhLPPP-Moleküle enthält. Die Median-Werte der Aus-Zeiten beider Verteilungen betragen  $\tau_{Aus}^T = 0,3$  ms sowie  $\tau_{Aus}^P = 1,2$  s. Weiterhin ergeben sich die jeweiligen An-Zeiten zu  $\tau_{An}^T = 0,5$  ms sowie  $\tau_{An}^P = 0,5$  s. Bei dieser Analyse ist jedoch auf einen Aspekt hinzuweisen. Wegen der langen

An- und Aus-Zeiten im Sekundenbereich können aufgrund der endlichen Beobachtungszeit eines einzelnen Moleküls (10 - 20 s) nur wenige dieser Zyklen aufgenommen werden. Dies führt zu einer signifikanten Messunsicherheit bei der Bestimmung der relevanten Zeitkonstanten. Somit ist in Teilbild (b) die obere Schranke bei 2 Sekunden (vertikale Linie) markiert, bis zu dieser die Zeiten verlässlich bestimmt werden können.

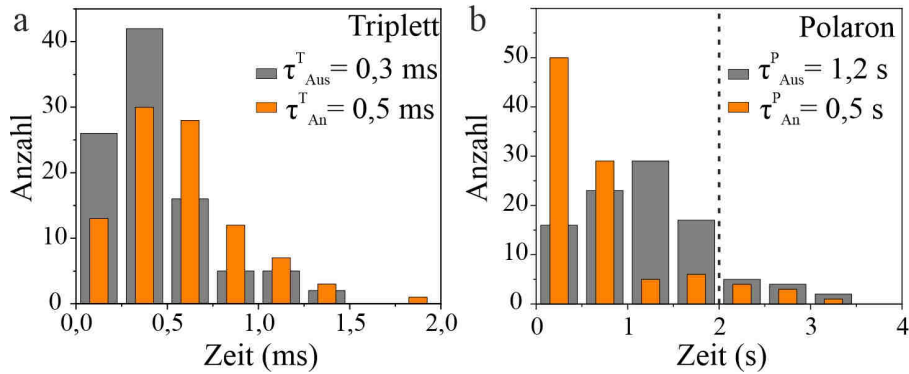


Abbildung 5-3 Charakterisierung beider Dunkelzustände in PhLPPP: Verteilungen der charakteristischen An-Zeiten (orange) und Aus-Zeiten (grau) von Triplet-Exzitonen (a) und Polaronen (b) für 99 einzelne PhLPPP-Moleküle. Die Median-Werte ergeben sich zu  $\tau_{An}^T = 0,5 \text{ ms}$ ,  $\tau_{Aus}^T = 0,3 \text{ ms}$ ,  $\tau_{An}^P = 0,5 \text{ s}$  und  $\tau_{Aus}^P = 1,2 \text{ s}$ .

Wie bereits angesprochen liegt die Pd-Konzentration in der vorliegenden Probe bei etwa 80 ppm. Wird dies in Relation zum Molekulargewicht der Probe gesetzt ( $M_n = 14,7 \text{ kDa}$  und  $M_w = 19,6 \text{ kDa}$ ) so ergibt sich eine mittlere Dichte von einem Pd-Atom pro 90 einzelnen Molekülen. Um zu untersuchen, ob und inwiefern dies Einfluss auf den  $T_1$ -Zustand hat, wird eine große Anzahl an LPPP-Molekülen gemessen und im Hinblick auf das Triplet-Blinken analysiert.

Dazu wird die Photonenkorrelation auf das Auftreten von Photon Bunching für kleine Korrelationszeiten untersucht. Ein solches Korrelationshistogramm ist in Abbildung 5-4 (a) für positive und negative Korrelationszeiten zu sehen. Das Histogramm ist bis zu Werten von  $\Delta\tau_{\min/\max} = \pm 1,2 \text{ ms}$  errechnet. Als Kenngröße für den Triplet-Dunkelzustand dient zunächst die Korrelationsamplitude  $B$ , welche das Verhältnis des zentralen Wertes bei  $C(\Delta\tau = 0)$  und den äußeren Korrelationswerten bei  $\Delta\tau_{\max} = \pm 1,2 \text{ ms}$  angibt (vergleiche Gleichung (3-23)).

Ist diese Kenngröße bei  $B = 1$ , so liegt auf der betrachteten Zeitskala kein Photon Bunching und damit kein Übergang in einen Dunkelzustand vor. Ein Wert von  $B > 1$  weist jedoch auf den Übergang in einen Dunkelzustand hin, dessen Übergangszeiten auf der Zeitskala der betrachteten Photonenkorrelation liegen. Dies setzt voraus, dass die gewählte Intervallbreite des Korrelationshistogramms auf einer linearen Skala in  $\Delta\tau$  klein gegenüber der Zerfallszeit der Korrelationsamplitude ist. In Abbildung 5-4 (b) ist die Verteilung der Korrelationsamplitude  $B$  für insgesamt 1533 einzelne PhLPPP-Moleküle zu sehen. Der Durchschnittswert der Korrelationsamplitude liegt bei  $B = 1,28$  wobei sich die Werte der einzelnen Moleküle zwischen  $1 < B < 2$  verteilen. Besonders hervorzuheben ist, dass weniger als 1% aller Moleküle keine signifikante Amplitude aufzeigen. Aus dem gleichen Datensatz werden weiterhin die Werte der An- und Aus-Zeiten errechnet. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 5-4 (c) in einem doppelt logarithmischen Diagramm gezeichnet. Beide Observablen weisen

Unterschiede von mehreren Größenordnungen zwischen einzelnen Molekülen auf. Zudem ist eine eindeutige Korrelation beider Zeiten zueinander ersichtlich, da mit einer erhöhten An-Zeit auch eine größere Aus-Zeit einhergeht. Allerdings ist auch anzumerken, dass diese vermeintlich große Streuung durch relativ gesehen wenige Datenpunkte hervorgerufen wird. Um dies zu verdeutlichen sind in das Diagramm vertikale Hilfslinien eingezeichnet, zwischen denen exakt 50 % aller Datenpunkte zu finden sind. Die Hälfte aller gemessenen Moleküle zeigt also eine Aus-Zeit im Bereich zwischen  $219 \mu\text{s} < \tau_{\text{Aus}}^T < 545 \mu\text{s}$ .

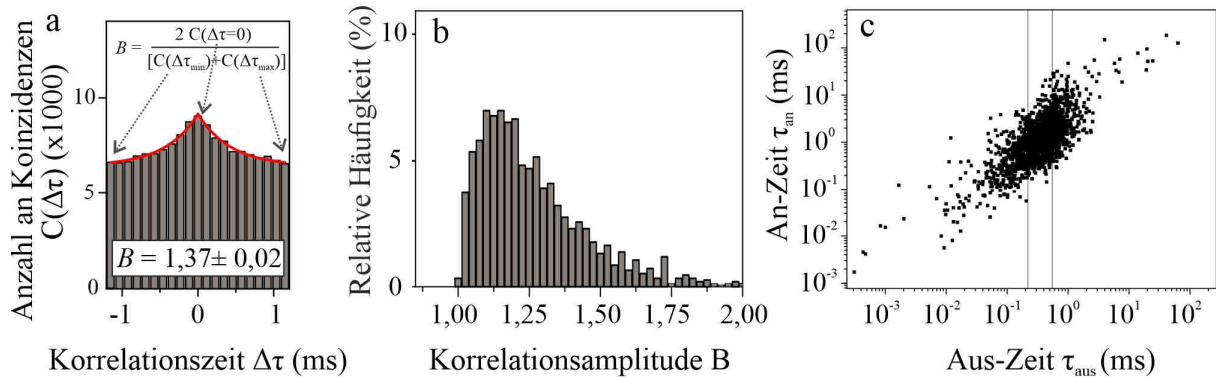


Abbildung 5-4 Statistische Analyse des Triplett-Zustandes in PhLPPP: (a) Bestimmung der Korrelationsamplitude  $B$  für Korrelationszeiten  $-1,2 \text{ ms} < \Delta\tau < 1,2 \text{ ms}$ . (b) Verteilung von  $B$  für 1533 einzelne PhLPPP-Moleküle. (c) Korrelation der extrahierten An- und Aus-Zeiten aufgetragen in einer doppelt logarithmischen Darstellung. Vertikale Hilfslinien schließen 50% aller Datenpunkte ein.

Um genauere Aussagen über die Ursache der eben ausgeführten Korrelation zwischen An- und Aus-Zeit treffen zu können, wird ein weiterer Parameter in der Analyse mitberücksichtigt. Wie in Abschnitt 3.3.1 aufgezeigt ist, hängt die An-Zeit direkt von der Anregungsrate im Experiment ab. Diese kann in der Messung je nach Größe und Absorptionsquerschnitt des Moleküls sowie nach der exakten Positionierung des Anregungsfokus gegenüber dem Molekül stark variieren. Eine Möglichkeit dies zu quantifizieren, ist die Emissionsrate jedes Moleküls in die Datenauswertung miteinzubeziehen.

Für jedes der gemessenen Moleküle wird daher die maximale Emissionsrate  $I_{\text{Max}}$  errechnet. Hierzu wird jede Intensitätsspur in Intervallen von 1 ms angegeben und das Intervall mit der höchsten Anzahl an detektierten Photonen bestimmt. Entscheidend ist, dass die Intervallbreite auf vergleichbarer Größenordnung wie die An-Zeit liegt. Dies stellt sicher, dass stets ein Intervall gefunden werden kann, in welchem kein Übergang in den Triplett-Zustand stattfindet. Die Werte von  $I_{\text{Max}}$  werden hierdurch nicht vom Rückgang der PL-Intensität durch STA beeinflusst und geben somit direkt über die Anregungsrate des jeweiligen Moleküls Aufschluss.

Die Verteilung von  $I_{\text{Max}}$  ist in Abbildung 5-5 (a) zu sehen. Im Mittel zeigen die hier gemessenen PhLPPP-Moleküle eine Emissionsrate von  $I_{\text{Max}} = 110 \text{ kHz}$  bei der gewählten Anregungsleistungsdichte von  $400 \text{ Wcm}^{-2}$  und  $405 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge.

Weiterhin werden nun die zuvor bestimmten An- (b) und Aus-Zeiten (c) gegen die Fluoreszenzintensität aufgetragen. In jedem der Datenpunkte wird über eine vergleichbare Anzahl an Molekülen

## 5 Dynamische Fluoreszenzlöschung in einzelnen Polymeren

gemittelt. Sowohl die An- als auch die Aus-Zeit hängen eindeutig von der PL-Intensität ab. Moleküle mit zunehmenden  $I_{\text{Max}}$  zeigen einen signifikanten Abfall der An-Zeit von 4,8 ms auf 0,5 ms sowie von 500  $\mu\text{s}$  auf etwa 210  $\mu\text{s}$  für die Aus-Zeit. Zugleich sind in beide Graphen die inversen Werte beider Zeiten eingetragen (rote Datenpunkte), welche gemäß den Gleichungen (3-17) und (3-18) die Be- und Entvölkerungsraten des betrachteten Dunkelzustandes angeben.

Der Verlauf der Vorwärtsrate  $k_V$ , also die Rate mit der Triplet-Zustände bevölkert werden, kann im Bereich  $I_{\text{Max}} < 220$  kHz in guter Näherung mit einer Ursprungsgerade (durchgezogene Linie) angepasst werden. Auch  $k_R = \tau_{\text{Aus}}^{-1}$  unterliegt einer linearen Abhängigkeit von  $I_{\text{Max}}$ . Die lineare Anpassung der inversen Aus-Zeit liefert jedoch einen endlichen Wert von  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$  für  $I_{\text{Max}} = 0$ .

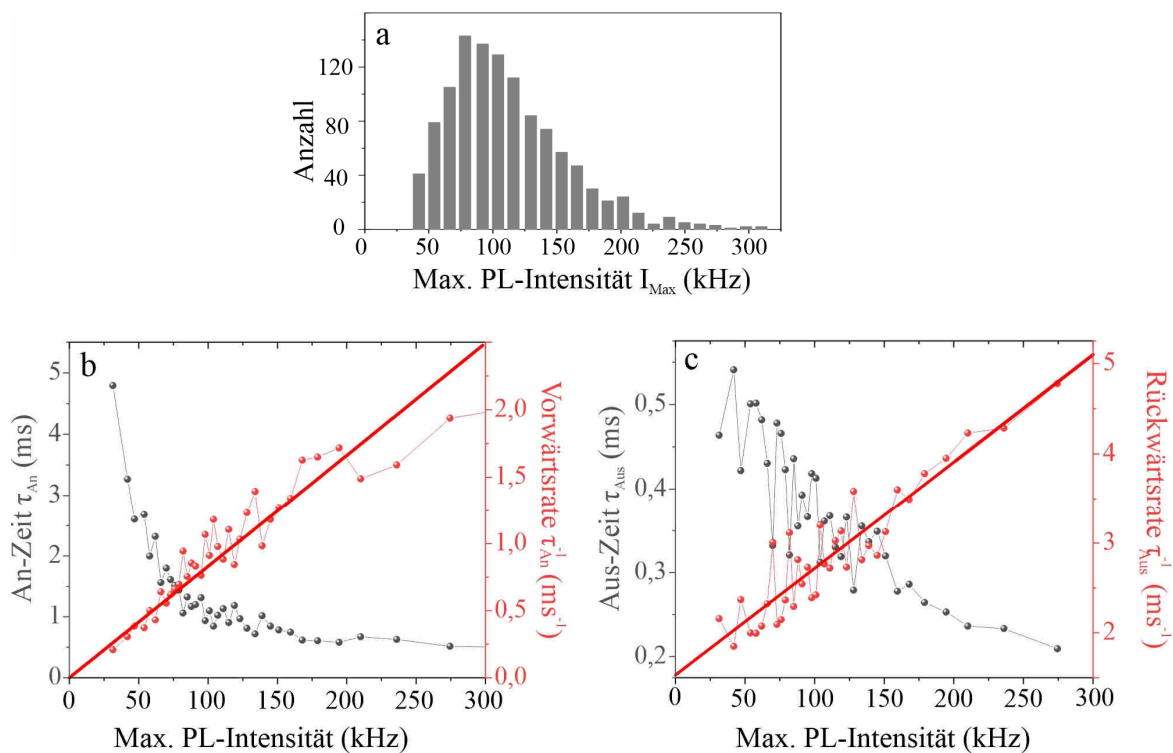


Abbildung 5-5 Intensitätsabhängigkeit der An- und Aus-Zeiten des Triplet-Zustandes in PhLPPP: (a) Histogramm der maximalen Fluoreszenzintensität  $I_{\text{Max}}$  mit einem Mittelwert von 110 kHz. Abhängigkeit der An-Zeit  $\tau_{\text{An}}$  (b) sowie der Aus-Zeit (c) von der PL-Intensität (graue Punkte). Überlagert sind die errechneten Übergangsraten  $\tau_{\text{An}}^{-1}$  sowie  $\tau_{\text{Aus}}^{-1}$  (rote Punkte) mit linearen Anpassungen (durchgezogene Linien). Die lineare Anpassung in (b) erfolgte mit festgesetztem Schnittpunkt der y-Achse bei  $\tau_{\text{An}}^{-1} = 0$ . Für (c) wurde diese Einschränkung aufgehoben.

### Diskussion

Die zeitliche Dynamik der PL-Intensität einzelner PhLPPP-Moleküle wurde mittels Photonenkorrelationsanalyse untersucht. In dem betrachteten Polymer finden Übergänge in zwei verschiedene Dunkelzustände statt. Da sich die Be- und Entvölkerungsraten ebendieser stark voneinander

unterscheiden können, sind die Signaturen beider Dunkelzustände in der Korrelationsfunktion eindeutig trennbar. Die zugehörigen Korrelationsamplituden fallen bei Korrelationszeiten von 0,1-1 ms beziehungsweise 0,1-1 s ab. Das Fehlen der Komponente auf kleinen Korrelationszeiten unter Raumluft zeigt, dass diese durch den Übergang in den Triplett-Zustand hervorgerufen wird. Der in der Luft enthaltene molekulare Sauerstoff fungiert als effizienter Quencher für Triplett-Exzitonen, wodurch deren Lebenszeit stark verringert wird [143, 144]. Die Fluoreszenzlöschung auf der Zeitskala von Sekunden kann mit der Ausbildung von Polaronen in Verbindung gebracht werden, was bereits in Einzelmolekülexperimenten an verschiedensten Materialsystemen beobachtet werden konnte [213-215]. Die durchschnittlichen Lebenszeiten beider Dunkelzustände in einzelnen PhLPPP-Ketten finden sich zu  $\tau_T = 0,3$  ms und  $\tau_P = 1,2$  s. Die Triplett-Lebensdauer von einzelnen LPPP-Molekülen in Lösung wurde zu Werten von  $\tau_T \geq 170$   $\mu$ s bestimmt [216], was in guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Ergebnissen steht.

Eine statistische Analyse wies die Fluoreszenzlöschung durch Singulett-Triplett-Annihilation in allen betrachteten PhLPPP-Molekülen nach. Weniger als 1 % der Moleküle zeigten eine vernachlässigbar kleine Korrelationsamplitude  $B \sim 1$  (vergleiche Abbildung 5-4 (b)). Eine der zentralen Fragestellungen bestand darin, den Einfluss des Pd auf den Triplett-Zustand zu untersuchen. Dieses könnte eine mögliche Erklärung für das Fehlen der Korrelationsamplitude in  $<1$  % den Molekülen darstellen. Denkbar wäre, dass diese wenigen Ketten ein Pd-Atom tragen und damit die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung generierte  $T_1$ -Exzitonen effizient in den Grundzustand  $S_0$  zurückführt. Die geringe Pd-Konzentration von einem Atom pro 90 Polymeren stünde mit dieser Beobachtung im Einklang. Jedoch ergaben Kontrollmessungen an dem Methyl-substituiertem LPPP-Derivat MeLPPP [60], welches eine deutlich geringere Pd Konzentration ( $< 2$  ppm) aufweist, vergleichbare Resultate (vergleiche Anhang B). Auch in MeLPPP zeigte ein geringer Anteil der Moleküle keine nachweisbare Bunchingamplitude  $B$ , wodurch eine eindeutige Assoziation von Molekülen mit  $B = 1$  mit Pd-tragenden Ketten in PhLPPP nicht möglich ist.

Allerdings ist die Betrachtung der Bunchingamplitude alleine unzureichend. Diese dient lediglich als Indikator, um das Vorhandensein eines Dunkelzustandes darzustellen. Die physikalisch relevanten Größen sind die errechneten Be- und Entvölkerungsraten. Die Verteilung dieser Zeiten (vergleiche Abbildung 5-4 (c)) weist große Unterschiede zwischen einzelnen Molekülen nach, da sowohl die An- als auch die Aus-Zeiten über mehrere Größenordnungen variieren können. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses ist die Betrachtung der Fluoreszenzintensität hilfreich. Werden An- und Aus-Zeiten in Abhängigkeit der Emissionsrate  $I_{\text{Max}}$  angegeben (vergleiche Abbildung 5-5) ist eine eindeutige Abnahme beider Größen mit zunehmender Helligkeit der Moleküle festzustellen.

Die Abhängigkeit der An-Zeit von der Emissionsrate, und damit der Anregungsrate<sup>i</sup>, ist in trivialer Weise erklärbar. Je stärker ein Molekül angeregt wird, desto öfter befindet es sich im angeregten Zustand  $S_1$ . Bei gegebener Interkombinationsrate steigt somit die Wahrscheinlichkeit für Spinumkehr pro Zeiteinheit an. Die Bevölkerungsrate von  $T_1$  steht nach Gleichung (3-17) in einem linearen Zusammenhang mit der PL-Intensität. Der Verlauf von  $k_V$  als Funktion der PL-Intensität kann damit übereinstimmend mit einer Ursprungsgeraden angepasst werden (Abbildung 5-5 (b)).

---

<sup>i</sup> Hier sei vorausgesetzt, dass Moleküle mit unterschiedlich hoher PL-Intensität eine vergleichbar hohe Quantenausbeute aufweisen.

Weiterhin wurde festgestellt, dass ebenfalls die Triplett-Lebensdauer von  $I_{\text{Max}}$  abhängt, wobei hier eine lineare Anpassung von  $k_{\text{R}}(I_{\text{Max}})$  einen endlichen Wert für  $k_{\text{R}} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$  bei  $I_{\text{Max}} = 0$  ergibt. Die Rückwärtsrate setzt sich demnach aus einer konstanten und einer leistungsabhängigen Komponente zusammen. Der leistungsunabhängige Term entspricht der intrinsischen Rate für Interkombination von  $T_1 \rightarrow S_0$ . Für die leistungsabhängige Komponente sind prinzipiell zwei mögliche Mechanismen als Ursache denkbar.

Die erste beinhaltet die Rückführung des Moleküls in den Grundzustand durch Triplett-Triplett-Annihilation. Wird ein zweites Triplett-Exziton auf der Polymerkette gebildet, so können diese wechselwirken und das Molekül insgesamt in die Singulett-Konfiguration zurückführen. Dabei hängt die Generationsrate des zusätzlichen Triplett-Exzitons erneut von der Anregungsrate ab. Bei hohen Anregungsraten würde die Wahrscheinlichkeit für TTA zunehmen und die Triplett-Lebensdauer verringern. Jedoch wird dieser Entvölkerungsweg des Triplets von der Stärke der Singulett-Triplett-Annihilation beschränkt. Falls bereits ein  $T_1$ -Zustand auf der Polymerkette vorhanden ist, reduziert dieser durch STA drastisch die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes. Dies wiederum führt zu einer signifikanten verringerten Wahrscheinlichkeit, dass weitere Triplett-Exzitonen durch Interkombination gebildet werden können. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt, dass in einzelnen LPPP-Molekülen die Rate für STA die Fluoreszenzrate deutlich übersteigt, wodurch der Entvölkerungsweg durch TTA hier ausgeschlossen werden kann.

Die zweite Möglichkeit, um die mit zunehmender Anregungsrate erhöhte Rückwärtsrate erklären zu können, bietet die STA selbst. Bei diesem Prozess geben Singulett-Exzitonen ihre Energie an den  $T_1$ -Zustand ab, wodurch dieser in höhere Zustände  $T_n$  angehoben wird [38]. Wie bereits Experimente aus dem Jahr 2000 zeigten, ist die Interkombinationsrate ausgehend von einem  $T_n$ -Zustand deutlich höher als von  $T_1$  [217, 218]. Mit zunehmender Anregungsrate steigt die Anzahl an STA-Ereignissen pro Zeiteinheit und somit die Häufigkeit, mit der ein angeregter Triplett-Zustand  $T_n$  vorliegt an. Insgesamt wird hierdurch die Übergangsrate in die Singulett-Mannigfaltigkeit erhöht und die Lebenszeit des Triplett-Exzitons reduziert.

Die gemessenen An- beziehungsweise Aus-Zeiten einzelner PhLPPP-Moleküle sind also direkt von den experimentellen Gegebenheiten, wie etwa der Anregungsrate, abhängig. Die Anregungswahrscheinlichkeit wurde durch Betrachtung der Emissionsrate quantifiziert und kann sich im gezeigten Datensatz stark von Molekül zu Molekül unterscheiden (siehe Abbildung 5-5 (a)), was wiederum zu der Streuung der gemessenen An- und Aus-Zeiten beiträgt.

Dieser Umstand erschwert es jedoch, die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten im Hinblick auf den Einfluss des eingebrachten Palladiums interpretieren zu können. Für die hier gezeigte Statistik ist keine Subpopulation an Molekülen mit Pd in signifikanter Weise nachweisbar. Wie eingangs erwähnt, wird in der Literatur jedoch die strahlende Entvölkerung der Triplett-Exzitonen in PhLPPP durch das Pd als diffusionsgetriebener Prozess beschrieben [30, 219, 220]. Die Lokalisation der Exzitonen, welche hierbei also eine große Rolle spielt, kann in  $\pi$ -konjugierten Systemen über die Zeit variieren [221]. Somit wäre auch in PhLPPP innerhalb eines einzelnen Moleküls eine dynamische Wechselwirkung mit dem Pd denkbar. Dieser Überlegung widmet sich demnach der nächste Abschnitt, in welchem die Photonenkorrelation einzelner LPPP-Moleküle auf zeitliche Variationen hin untersucht werden soll.



## 5.2 Makrozeitaufgelöste Photonenkorrelation einzelner PhLPPP-Moleküle

Im vorhergehenden Abschnitt wurden Unterschiede zwischen einzelnen Molekülen mit besonderem Augenmerk auf die Be- und Entvölkerungsraten des Triplett-Zustandes herausgearbeitet. Weiterhin stellt sich jedoch die Frage, ob dynamische Änderungen dieser Raten in einzelnen Molekülen beobachtet werden können. Das zugrundeliegende Vorgehen zur Klärung dieser Fragestellung ist in Abbildung 5-6 (a) veranschaulicht. Die Intensitätsspur eines einzelnen PhLPPP-Moleküls, gemessen unter Stickstoffatmosphäre, wird in Intervalle von 100 ms Breite aufgeteilt und analog zu Abbildung 5-4 (a) die Korrelationsamplitude  $B$  für jeden dieser Bereiche errechnet. Die resultierende Funktion  $B(t_{\text{Makro}})$  in Teilbild (b) gibt darüber Aufschluss, wie die Stärke der Fluoreszenzlöschung durch Triplets über die Zeit variieren kann.

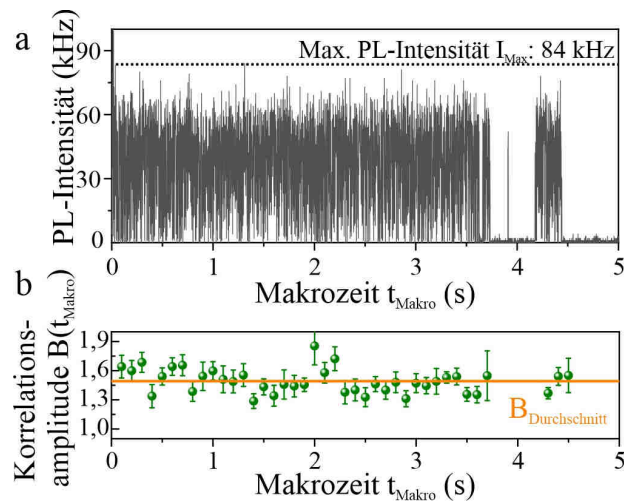


Abbildung 5-6 Triplet-Signaturen als Funktion der Makrozeit: (a) Intensitätsverlauf eines PhLPPP-Moleküls unter Stickstoffatmosphäre mit einer Zeitauflösung von 1 ms (graue Linie) und markierter maximaler Zählrate  $I_{\text{Max}}$ . (b) Zeitverlauf der Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Punkte) errechnet in Intervallen von 100 ms aus (a) mit Mittelwert  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Linie).

Für das gezeigte Beispielmolekül findet sich eine mittlere Korrelationsamplitude von  $B_{\text{Durchschnitt}} = 1,49$  (orange Linie). Die zeitaufgelösten Werte von  $B(t_{\text{Makro}})$  streuen jedoch zwischen  $1,3 < B(t_{\text{Makro}}) < 1,7$ , wobei der mittlere Fehler der einzelnen Datenpunkte  $\pm 0,1$  beträgt. Der Verlauf von  $B(t_{\text{Makro}})$  unterliegt unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit leichten Schwankungen. Über den gesamten Messzeitraum von fünf Sekunden ist jedoch das charakteristische Triplet-Blinken durchgängig erkennbar. In etwa 80% der untersuchten Moleküle wurde dieses Verhalten beobachtet.

Allerdings kann die Fluoreszenzlöschung durch Triplets in einzelnen PhLPPP Molekülen auch deutlich stärkeren Dynamiken unterliegen, was im Folgenden anhand eines weiteren Beispielmoleküls näher erörtert wird. In Abbildung 5-6 (a) ist erneut die PL-Intensität eines einzelnen LPPP-Moleküls als Funktion der Zeit gezeichnet, wobei die Spur in Abhängigkeit des Blinkverhaltens in drei Bereiche (I-III) unterteilt werden kann. Bei der gewählten Zeitauflösung von einer Millisekunde (graue Kurve)

ist im Teilbereich I der wiederholte Wechsel zwischen Aus- und An-Zuständen im Bereich zwischen 0 s und 1,7 s direkt erkennbar. Auch die Korrelationsamplitude (Abbildung 5-7 (b)) liegt in diesem Zeitbereich im Mittel bei einem Wert von  $\sim 1,3$ . Bei einer Messzeit von 1,7 Sekunden (Teilbereich II) verschwinden die vorher verzeichneten Intensitätsschwankungen jedoch sprunghaft. Die Emission erfolgt bei einer konstanten Rate von 60 kHz. Ab einer Messzeit von zirka 2,5 Sekunden (Teilbereich III) stellt sich das ursprüngliche Emissionsverhalten wieder ein.

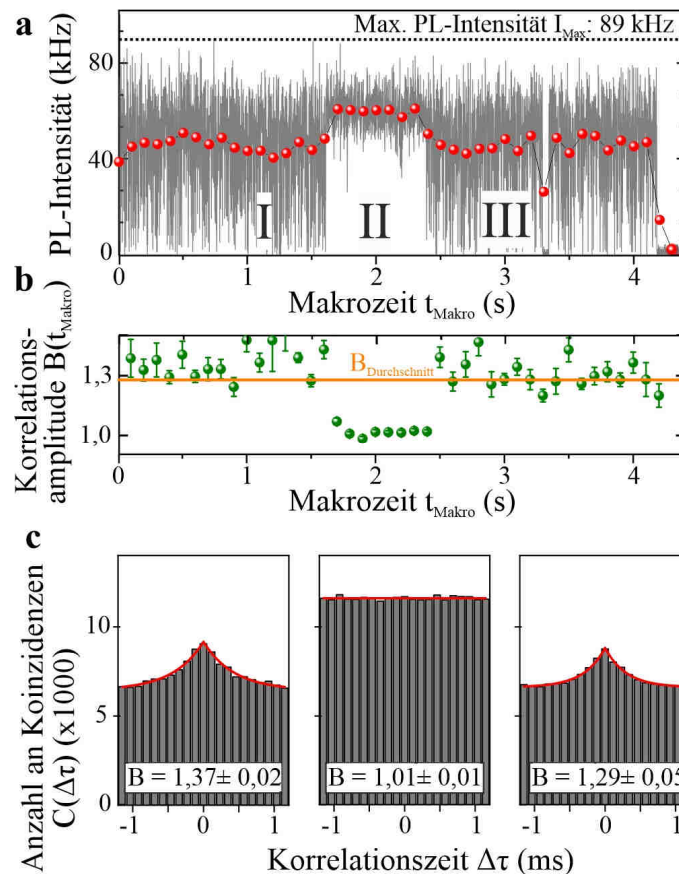


Abbildung 5-7 Veränderung der Triplet-Signaturen als Funktion der Makrozeit: (a) Zeitspur eines PhLPPP-Moleküls unter Stickstoffatmosphäre mit einer Zeitauflösung von 1 ms (graue Linie) und 100 ms (rote Punkte). Die gestrichelte Linie markiert die maximale Zählrate  $I_{\text{Max}}$ . In Abhängigkeit des Blinkverhaltens wurde die Spur in Bereiche I, II und III aufgeteilt. (b) Verlauf der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Punkte), errechnet aus (a) mit eingezeichnetem Mittelwert  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Linie). (c) Korrelationshistogramme, errechnet aus den drei Bereichen I-III (links nach rechts). Rote Kurven entsprechen monoexponentiellen Anpassungen. Errechnete Werte der Korrelationsamplitude  $B$  sind in den Histogrammen angegeben.

Wird die PL-Intensität über längere Zeitintervalle von 100 ms (Teilbild (a), rote Punkte) aufsummiert, so nimmt diese beim Übergang von I→II signifikant von 44 kHz auf 60 kHz zu. In Teilbereichen III geht die Intensität wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Die Veränderung des Blinkverhaltens kann



ebenfalls in Teilbild (b) anhand der zeitaufgelösten Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  nachvollzogen werden. Die Abschnitte I und III zeigen eine von Eins verschiedene Korrelationsamplitude, mit Werten zwischen  $1,2 < B(t_{\text{Makro}}) < 1,5$ . Im Teilbereich II ist die Signatur des Triplett-Dunkelzustandes gänzlich verschwunden und die makrozeitaufgelöste Korrelationsamplitude geht auf  $B(t_{\text{Makro}}) \approx 1$  zurück.

Für die gesamte Spur findet sich ein Durchschnittswert der Korrelationsamplitude von  $B_{\text{Durchschnitt}} = 1,28$ . Der dynamische Wechsel im Blinkverhalten kann erneut verdeutlicht werden, indem die Korrelationshistogramme der gezeigten Teilbereiche direkt in Abbildung 5-7 (c) gegenübergestellt werden. Das Photon Bunching (links) geht in Bereich II (Mitte) verloren und das Korrelationshistogramm ist flach. Aus den monoexponentiellen Anpassungen (rote Kurven) der Histogramme können die Bunchingamplituden extrahiert werden. Die gewonnenen Werte betragen für von links nach rechts  $B = 1,37 \pm 0,02$ ,  $B = 1,01 \pm 0,01$  sowie  $B = 1,29 \pm 0,05$ . Weiterhin ist festzuhalten, dass dieser Prozess reversibel ist und somit die Bunchingsignatur im Bereich III wieder vollständig hergestellt wird.

### Diskussion

Die Berechnung der Photonenkorrelation als Funktion der Makrozeit stellte unterschiedliche Dynamiken in einzelnen PhLPPP-Molekülen heraus. In einem Großteil der Moleküle (~80%) erfolgt die Be- und Entvölkerung des Dunkelzustandes mit zeitlich nahezu konstanten Raten (vergleiche Abbildung 5-6). Es wurde in diesen Molekülen jedoch eine Streuung von  $B(t_{\text{Makro}})$  um den jeweiligen Mittelwert  $B_{\text{Durchschnitt}} > 1$  beobachtet. Diese Variation kann auf drei Ursachen zurückgeführt werden. Zunächst wurden die Datenpunkte von  $B(t_{\text{Makro}})$  über einen kleinen Zeitbereich von 100 ms errechnet. Dadurch tragen nur endlich viele Photonen zum Korrelationshistogramm bei, was einen erhöhten Fehler in der Bestimmung von  $B(t_{\text{Makro}})$  mit sich bringt. Neben der geringeren Photonenzahl muss wegen dem endlichen Beobachtungszeitraum von  $B(t_{\text{Makro}})$  ein weiterer Punkt betrachtet werden. Die charakteristischen An- und Aus-Zeiten liegen nach Abschnitt 5.1 auf der Größenordnung von etwa ~ 0,5 ms. Somit ist die Anzahl der An-Aus-Zyklen, die das Molekül in 100 ms durchlaufen kann, trivialerweise beschränkt. Besonders für Moleküle mit großen  $\tau_{\text{An}}$  und/oder  $\tau_{\text{Aus}}$  bringt der endliche Beobachtungszeitraum einen statistischen Fehler mit sich. Zuletzt ist es auch nicht ausgeschlossen, dass die Streuung von  $B(t_{\text{Makro}})$  durch tatsächliche Variationen zum Beispiel der Triplett-Lebensdauer verursacht wird. So wurde in einer Studie der Arbeitsgruppe von N.F. van Hulst gezeigt, dass die Triplett-Lebensdauer eines einzelnen DiIC<sub>18</sub> Moleküls signifikanten Schwankungen unterliegt [222]. Dieses Verhalten wurde auf lokale Veränderungen der Sauerstoffkonzentration zurückgeführt, was auch bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen möglich wäre [145].

Anhand der Photonenkorrelation einzelner PhLPPP-Moleküle konnte weiterhin eine völlige Unterdrückung der Fluoreszenzlöschung durch Triplett-Exzitonen nachgewiesen werden (vergleiche Abbildung 5-7). Das charakteristische Photon Bunching kann über Zeiträume von Sekunden gänzlich unterdrückt sein, was auch direkt am veränderten Blinkverhalten der Intensitätsspuren von etwa 20% der gemessenen Moleküle zu sehen ist. Als mögliche Ursachen seien an dieser Stelle zwei Mechanismen vorgeschlagen, welche in den folgenden Abschnitten anhand weiterer Messungen diskutiert werden. Zum einen könnte die beobachtete Triplettedynamik durch ein Zusammenspiel aus Exzitonenlokalisierung und dem eingebrachten Palladium erklärt werden, wie es in Abbildung 5-8 (a) skizziert ist. Moleküle ohne Pd weisen zeitlich konstante Be- und Entvölkerung von Triplett-Exzitonen auf

(vergleiche Abbildung 5-6), was wiederum ein gleichförmiges Blinkverhalten durch STA zur Folge hat. Falls jedoch ein Palladiumatom vorhanden ist, wäre es denkbar, dass die Stärke der strahlenden Entvölkerung durch das Pd von der Lokalisierung der Triplett-Exzitonen abhängt.

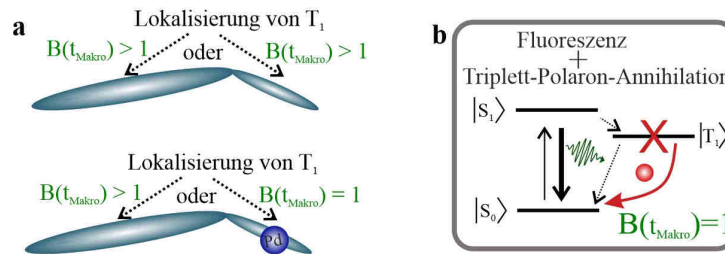


Abbildung 5-8 Mögliche Mechanismen der beobachteten Triplettdynamik: (a) Moleküle ohne Pd Atom (oben) zeigen unabhängig von der Lokalisierung des Triplett-Exzitons Photon Bunching ( $B(t_{\text{Makro}}) > 1$ ). Moleküle mit Pd zeigen je nach Lokalisierung von  $T_1$  Bunching ( $B(t_{\text{Makro}}) > 1$ ) oder effiziente Triplet-Entvölkerung ( $B(t_{\text{Makro}}) = 1$ ). (b) Die Formation von Polaronen (roter Punkt) führt zur effizienten Löschung von  $T_1$  ohne den Fluoreszenzzyklus  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$  zu beeinflussen.

Ist der Abstand zwischen dem Triplett und der Palladium-Stelle hinreichend groß, beeinflusst die lokal erhöhte Spin-Bahn-Wechselwirkung den Triplett-Zustand nicht und es kann in Analogie zu Molekülen ohne Pd das Triplett-Blinken (Bereich I) beobachtet werden. Lokalisiert das Triplett nahe einer Pd-Stelle, so wird dieses effizient in den Grundzustand überführt und die STA wird unterdrückt (Bereich II). Reufer *et al.* nahmen für den Interaktionsradius der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen Pd und Triplett-Exzitonen einen Wert von 0,5 nm an [61]. Falls in Abhängigkeit der Lokalisation des Triplett dieser Interaktionsradius nicht immer unterschritten werden kann, würde dies eine Erklärung der beobachteten Dynamiken darstellen.

Als zweiter Mechanismus wäre ein Löschprozess durch Polaronen denkbar (Abbildung 5-8 (b)), in welchem effizienter Energietransfer der Triplett-Exzitonen hin zu langlebigen Polaronen stattfindet [32, 156]. Der beobachtete Zeitraum von Sekunden, über den die STA unterdrückt ist (Bereich II), stimmt in erster Näherung mit der gemessenen Polaron-Lebenszeit (Abbildung 5-3 (b)) überein. In diesem Fall wäre in den Bereichen II ebenfalls eine Wechselwirkung der Polaronen mit angeregten Singulett-Zuständen zu erwarten. Anhand der bisher vorgestellten Analysen konnte eine signifikante Beeinflussung des Fluoreszenzzyklus in Bereichen II durch Singulett-Polaron-Annihilation jedoch nicht herausgestellt werden. Eine genauere Untersuchung dieser Fragestellung soll daher in den folgenden Abschnitten durchgeführt werden.

Eine digitale Änderung des Blinkverhaltens dieser Art konnte bislang auf Einzelmolekülebene in keinem anderen Materialsystem beobachtet werden. Aus diesem Grunde widmen sich nachfolgende Abschnitte der genaueren Untersuchung dieses Phänomens. Dabei wird dieses zunächst anhand größerer Molekülstatistiken quantifiziert und durch Betrachtung weiterer spektroskopischer Observablen wie der PL-Intensität, der PL-Lebensdauer und der Emissionspolarisation untersucht. Weiterhin werden Messungen an anderen Molekülsystemen zu Vergleichszwecken vorgestellt. Zum einen wird hierdurch ausgeschlossen, dass die digitale Veränderung des Dunkelzustandes durch Variationen in der Sauerstoffkonzentration verursacht wird. Zum anderen betonen Vergleichsmessungen die Einzigartigkeit der hier in leiterartigen PPP beobachteten Dynamik und helfen diese einordnen zu können.

## 5.3 Molekülstatistik

Das digitale Wechseln zwischen Bereichen I und II in einzelnen PhLPPP-Molekülen kann anhand der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  nachvollzogen werden. Die Singulett-Triplett-Annihilation bedingt das charakteristische Photon Bunching mit  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$ . Findet keine Fluoreszenzlöschung durch Triplets statt, so gilt  $B(t_{\text{Makro}}) = 1$ . In einem Histogramm ist also eine bimodale Verteilung für  $B(t_{\text{Makro}})$  zu erwarten. Die statistische Untersuchung der beobachteten selektiven Löschung von Triplets erfolgt anhand des in Kapitel 5.1 vorgestellten Datensatzes. Zunächst ist hierzu erneut das Histogramm über die durchschnittliche Korrelationsamplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  von 1533 PhLPPP-Molekülen in Abbildung 5-9 (a) gezeigt (orange Balken).

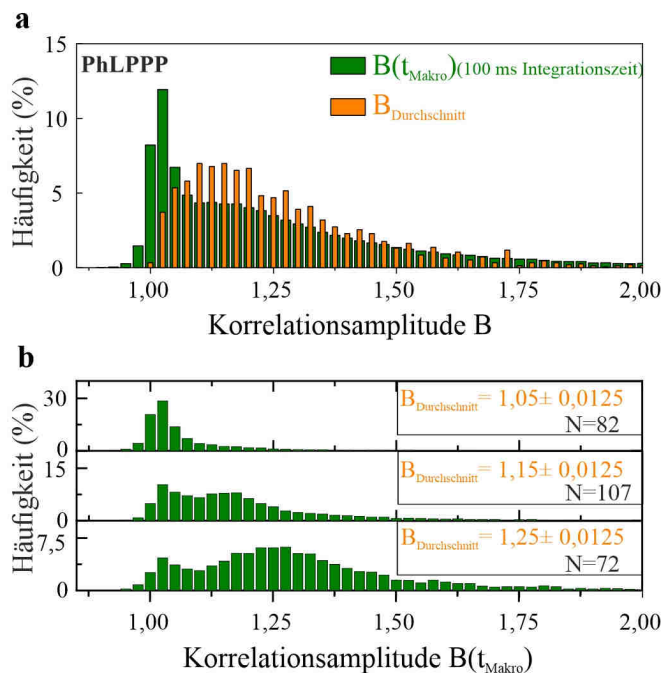


Abbildung 5-9 Statistische Analyse der makrozeitabhängigen Triplett-Dynamik: (a) Verteilung der Korrelationsamplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Balken) errechnet über die gesamten Intensitätsspuren von 1533 einzelnen PhLPPP-Molekülen unter  $N_2$ -Atmosphäre. Verteilung der über 100 ms errechneten zeitabhängigen Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Balken). Beide Histogramme wurden auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte (orange: 1533 – grün: 76532) normiert. (b) Verteilungen von  $B(t_{\text{Makro}})$  von PhLPPP-Molekülen mit aufsteigendem  $B_{\text{Durchschnitt}}$ . Die Intervalle von  $B_{\text{Durchschnitt}}$  sowie die Anzahl  $N$  an Molekülen sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben.

Die Werte  $B_{\text{Durchschnitt}}$  sind je über die vollständige Intensitätsspur eines Moleküls errechnet. Da hierdurch über eventuell auftretende Bereiche I und II gemittelt wird, finden sich nur Werte  $B_{\text{Durchschnitt}} > 1$ . Die Länge beider Abschnitte I und II erstreckt sich auf der Zeitskala von Sekunden. Wird nun die Korrelationsamplitude über kürzere Intervalle von je 100 ms Breite errechnet, so werden beide Bereiche durch  $B(t_{\text{Makro}})$  mit ausreichender Genauigkeit abgetastet.

Das Histogramm über alle errechneten  $B(t_{\text{Makro}})$ -Werte (grüne Balken) ist ebenfalls in Abbildung 5-9 (a) gezeichnet. Beide Histogramme wurden zu Vergleichszwecken auf die Gesamtzahl der enthaltenen Datenpunkte normiert. Für  $B_{\text{Durchschnitt}}$  entspricht diese der Anzahl an gemessenen Molekülen und beträgt 1533. In die Verteilung der zeitaufgelösten Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  gehen insgesamt 76532 Datenpunkte ein.

Die Reduktion der Integrationszeit auf 100 ms bewirkt eine andere Verteilung der Korrelationsamplitude. Ein deutlicher Peak bei  $B(t_{\text{Makro}}) \sim 1$  ist erkennbar. Weiterhin sind hohe Werte mit  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$  ebenso vertreten. Es liegt also eine bimodale Verteilung zwischen Bereichen I und II vor. Zur Erhöhung des Kontrastes werden in Abbildung 5-9 (b) Histogramme über  $B(t_{\text{Makro}})$  betrachtet, welche aus Molekülen mit kleinen (Oben), mittleren (Mitte) und hohen (Unten) Durchschnittswerten  $B_{\text{Durchschnitt}}$  errechnet wurden. Für kleine Werte der Durchschnittsamplitude ist lediglich ein einzelner Häufungspunkt nahe  $B \sim 1$  festzustellen. Steigt  $B_{\text{Durchschnitt}}$  an, so ist die bimodale Verteilung immer stärker ausgeprägt und es können besonders im letzteren dargestellten Histogramm Bereiche (I und II) eindeutig voneinander abgegrenzt werden. Eine detaillierte Darstellung der Abhängigkeit von  $B(t_{\text{Makro}})$  von der durchschnittlichen Korrelationsamplitude ist in Anhang C abgebildet.

Dieses Verhalten konnte bislang in keinem anderen System auf Einzelmolekülebene beobachtet werden, was im Folgenden veranschaulicht wird. Hierzu dient eine Vergleichsmessung, durchgeführt an einem kommerziell erhältlichen Farbstoff. Es wurden die Intensitätsspuren von 684 einzelnen Bodipy<sup>i</sup>-Farbstoffmolekülen in PMMA einer analogen Analyse unterzogen. Anregungswellenlänge und Leistungsdichte betragen 488 nm mit  $800 \text{ Wcm}^{-2}$ .

Wegen der hohen Triplet-Lebensdauer dieser Farbstoffe von  $\tau_{\text{T}}^{\text{Bodipy}} = 16 \text{ ms}$  [221] wurden die Korrelationshistogramme bis zu Korrelationszeiten von  $\Delta\tau_{\text{max}} = \pm 2,5 \text{ ms}$  errechnet. Weiterhin wurde die Integrationszeit zu Bestimmung von  $B(t_{\text{Makro}})$  auf 500 ms erhöht. Dieser Wert ist groß genug, damit eine ausreichende Anzahl an Photonenpaaren zur Korrelationsanalyse beiträgt und klein genug, um Triplet-Dynamiken auf der Zeitskala von Sekunden abtasten zu können.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-10 (a) gezeichnet. Für einzelne Bodipy Moleküle unterscheiden sich die Histogramme der Korrelationsamplituden  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange) und  $B(t_{\text{Makro}})$  (grün) nicht signifikant. Es ist lediglich eine geringfügig verbreiterte Verteilung der Bunchingamplituden  $B(t_{\text{Makro}})$  mit verkleinerter Integrationszeit festzustellen. Auch eine gezielte Betrachtung von Molekülen mit zunehmenden  $B_{\text{Durchschnitt}}$  in Abbildung 5-10 (b) deckt keine bimodale Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  auf.

---

<sup>i</sup> Abkürzung: 4,4-difluoro-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene  
Hersteller: Sigma Aldrich- BODIPY 493/503

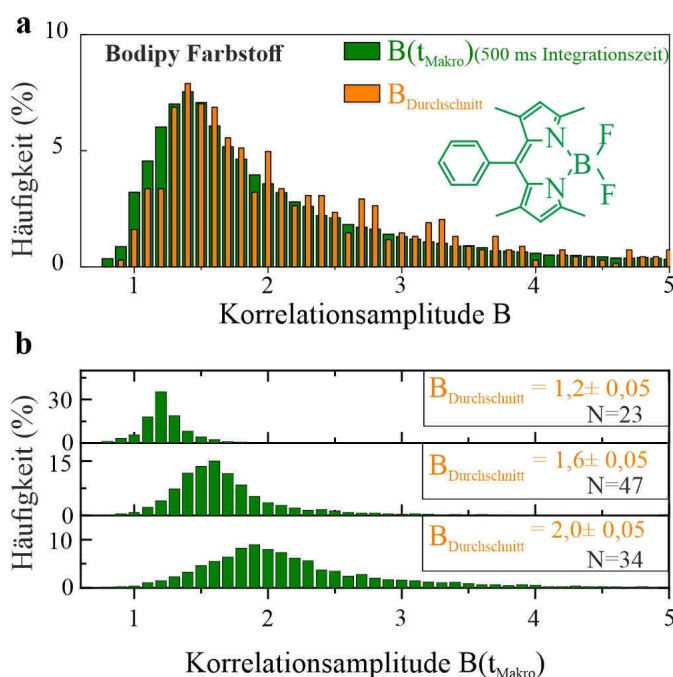


Abbildung 5-10 Statistische Analyse der makrozeitabhängigen Triplet-Dynamiken in einzelnen Bodipy-Molekülen: (a) Verteilung der durchschnittlichen Korrelationsamplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Balken) errechnet über die gesamten Intensitätsspuren von 684 einzelnen Bodipy-Molekülen unter  $N_2$ -Atmosphäre. Die chemische Struktur des Farbstoffes ist ebenfalls gezeigt. Verteilung der über 500 ms errechneten zeitabhängigen Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Balken). Beide Histogramme wurden auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte (orange: 684 – grün: 88900) normiert. (b) Verteilungen von  $B(t_{\text{Makro}})$  von Bodipy Molekülen mit aufsteigendem  $B_{\text{Durchschnitt}}$ . Die Intervalle von  $B_{\text{Durchschnitt}}$  sowie die Anzahl  $N$  der gewählten Moleküle sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben.

Wie im vorherigen Abschnitt ausgeführt ist, wäre die beobachtete selektive Triplet-Löschung in PhL-PPP durch das eingebrachte Palladium erklärbar. Eine einfache Methode, diese Hypothese zu überprüfen, ist die Untersuchung von PPP-Derivaten mit geringeren Pd-Konzentrationen. Hierzu wurde zum einen erneut das leiterartige Polymer MeLPPP sowie ein leiterartiges PPP-Oligomer [223] mit exakt 11 Wiederholeinheiten unter Stickstoffatmosphäre vermessen.

In Abbildung 5-11 sind Beispiele von Intensitätsspuren beider Proben (graue Linien) gezeichnet. Weiterhin ist der Verlauf der Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Punkte) überlagert. In den mit roten Pfeilen markierten Bereichen ist erkennbar, dass auch hier wie in PhLPPP reversibles und selektives Löschen der Triplet-Exzitonen beobachtet werden kann. Während dieser Zeiten geht sowohl die Blinkdynamik als auch die Korrelationsamplitude deutlich zurück. Dies bestätigt zusammen mit einer statistischen Analyse an MeLPPP in Anhang B, dass in LPPP-Derivaten die selektive Unterdrückung der STA nicht von der jeweiligen Pd-Konzentration abhängt.

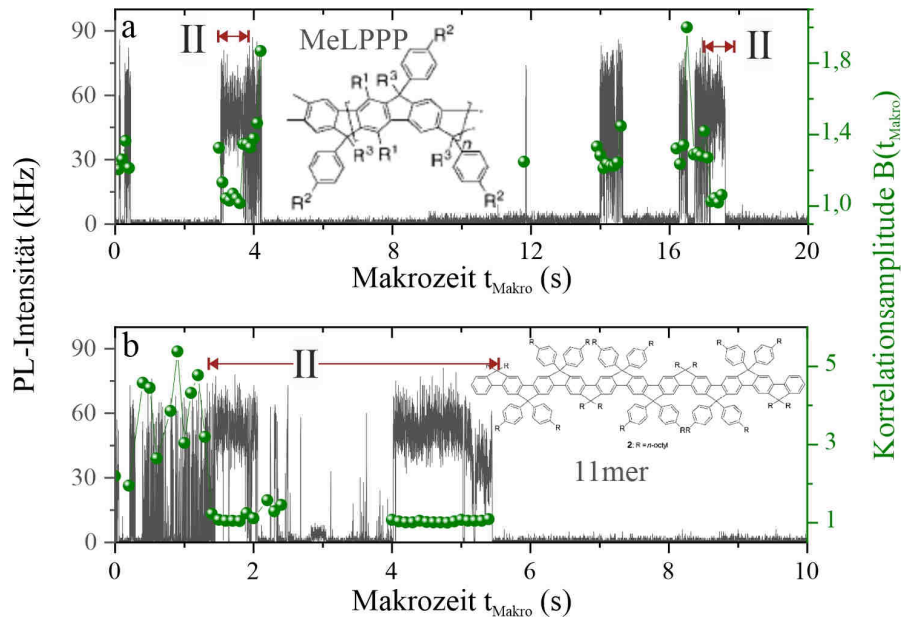


Abbildung 5-11 Selektives Triplet-Löschung in weiteren LPPP Systemen: Intensitätsverläufe (graue Linien) und zeitabhängige Korrelationsamplituden  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Punkte) des Polymers MeLPPP (a) sowie des leiterartigen Undecamers (b) unter  $N_2$ -Atmosphäre. Die Strukturformeln der Proben sind in den entsprechenden Graphen gezeichnet und wurden aus [223] entnommen. Die Intensitäten sind in Intervallen zu 1 ms angegeben. Auftretende Bereiche II sind mit horizontalen Pfeilen gekennzeichnet.

## Diskussion

Die statistische Analyse einzelner PhLPPP-Moleküle im Hinblick auf die, durch Triplet-Exzitonen induzierte, Fluoreszenzlöschung stellte die starke Dynamik ebendieser anhand der zeitaufgelösten Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  heraus. Obwohl das Triplet-Blinken in jedem einzelnen Molekül beobachtet werden konnte, stellte eine Verringerung der Integrationszeit eine bimodale Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  heraus (vergleiche Abbildung 5-9 (a)). Es treten während der Messung eines Moleküls in statistisch signifikanter Häufigkeit Bereiche II mit  $B(t_{\text{Makro}}) \sim 1$  auf. Eine Vergleichsmessung an einzelnen Farbstoffmolekülen (vergleiche Abbildung 5-10) schloss als Ursache dieser Schwankungen eine zeitliche Variation der lokalen Sauerstoffkonzentration aus. Zudem konnte durch Betrachtung weiterer LPPP-Derivate (vergleiche Abbildung 5-11) kein Einfluss des eingebrachten Palladiums auf dieses Phänomen festgestellt werden. In Abschnitt 5.2 ist ausgeführt, dass die Wechselwirkung zwischen Triplet-Exzitonen und Polaronen ebenfalls eine mögliche Ursache hierfür wäre. Die, durch Interkombination bevölkerten,  $T_1$ -Zustände geben bei diesem Prozess ihre Energie an diese photogenerierten Ladungen ab, was als Triplet-Polaron-Annihilation (TPA) bezeichnet wird.

Jedoch ist anzumerken, dass selbiger Prozess auch für angeregte Singulett-Zustände möglich ist und, wie in Abschnitt 5.1 nachgewiesen wurde, auch in PhLPPP mit hoher Effizienz stattfinden kann. Polaronen eröffnen durch die Singulett-Polaron-Annihilation (SPA) einen strahlungslosen Zerfallsweg für  $S_1$ -Zustände. Es stellt sich also die Frage, weshalb in Bereichen II also überhaupt Photolumineszenz beobachtet werden kann. Eine mögliche Erklärung liefert die Lokalisation der Polaronen im



Zusammenspiel mit den unterschiedlichen Diffusionslängen  $L_D^S$  und  $L_D^T$  von Singulett- und Triplett-Exzitonen [224], was schematisch in Abbildung 5-12 dargestellt ist.

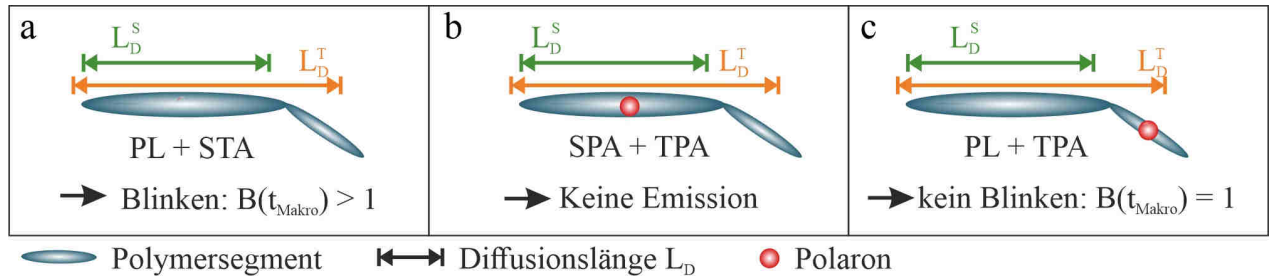


Abbildung 5-12 Beitrag von Exzitonenlokalisierung und Diffusion zur selektiven TPA: Dargestellt sind Diffusionslängen (Pfeile) von Singulett- (grün) und Triplett-Exzitonen (rot) und Möglichkeiten der Lokalisation von Polaronen (rote Kugel). Ohne vorhandenes Polaron (a) findet Blinken, hervorgerufen durch STA, statt und es gilt:  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$ . Liegt das Polaron innerhalb von  $L_D^S$  und  $L_D^T$  werden beide Arten von Exzitonen durch SPA und TPA gelöscht (keine PL). Lokalisiert das Polaron außerhalb von  $L_D^S$  (c) kommt es nur zu TPA. Die PL zeigt kein Blinkverhalten mit  $B(t_{\text{Makro}}) = 1$ .

Ohne vorhandenes Polaron (a) unterdrücken gebildete  $T_1$ -Exzitonen durch STA die Fluoreszenz. Es kann das charakteristische Blinkverhalten in Bereichen I anhand  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$  beobachtet werden. Entsteht ein Polaron auf dem Polymer so bestimmt unter anderem die Diffusionslänge  $L_D$ , ob ein Exziton den Interaktionsradius für Exziton-Polaron-Annihilation unterschreiten kann. Wie in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt wurde, ist die Diffusionslänge von Triplett-Exzitonen typischerweise deutlich höher als für Singulett. Für PhLPPP fanden sich Werte für  $L_D^T$  im Mikrometerbereich [123]. Entscheidend für das hier vorliegende Experiment ist, dass dieser Wert deutlich größer ist, als die Ausdehnung eines einzelnen Polymers, welche nach [225] zu 16,5 nm abgeschätzt werden kann. Das  $T_1$ -Exziton kann somit innerhalb seiner Lebenszeit unabhängig von der Lokalisation des Polarons stets den Interaktionsradius für TPA unterschreiten. Für Singulett-Exzitonen wurde deren 1D-Diffusionslänge zu  $L_D^S = 14$  nm gemessen [123]. Dieser Wert liegt im selben Bereich wie die durchschnittliche Polymerlänge der hier verwendeten PhLPPP-Probe.

Es wäre also denkbar, dass ein Polaron innerhalb (Abbildung 5-12 (b)) oder außerhalb (c) der Singulett-Diffusionslänge lokalisiert. Die PL würde in diesen Fällen entweder unterdrückt werden oder es findet aber keine SPA statt. Da die TPA unabhängig davon stattfinden kann, führt letzteres zu einer konstanten Emissionsrate, welche nicht durch STA unterbrochen wird ( $B(t_{\text{Makro}}) = 1$ ).

Im folgenden Abschnitt werden hierzu weitere spektroskopische Observablen untersucht. Anhand der Fluoreszenzlebensdauer wird herausgearbeitet, ob angeregte Singulett-Zustände in der Tat keine SPA in Bereichen II erfahren. Weiterhin wird überprüft, ob die unterschiedliche Lokalisation des Polarons Auswirkungen auf die Emissionspolarisation des Moleküls hat.

Zuletzt wird die Stärke der selektiven TPA unter Berücksichtigung der PL-Intensität weiter quantifiziert. Eine hohe Anregungsrate führt ebenfalls zu einer erhöhten Entstehungsrate von Polaronen. Demnach ist ein Anstieg der Häufigkeit von Bereichen II mit zunehmender Anregungsrate zu erwarten. Dieses Verhalten wäre ebenfalls mit der Molekülgröße verknüpft. In großen Polymerketten ist das

in Abbildung 5-12 skizzierte Szenario deutlich wahrscheinlicher, da ein Polaron mehr Möglichkeiten hat, außerhalb der Diffusionslänge von Singulett-Exzitonen zu lokalisieren. Längere Polymerketten weisen durch ihren hohen Absorptionsquerschnitt im Experiment eine größere Anregungsrate auf, was ebenfalls ein häufigeres Auftreten von Bereichen II mit zunehmendem  $I_{\text{Max}}$  als Folge hätte.

## 5.4 Analyse der selektiven Exziton-Polaron-Annihilation in LPPP

Zunächst wird auf die Frage eingegangen, ob und inwiefern in den Bereichen II neben der auftretenden TPA auch angeregte Singulett-Zustände durch das Polaron beeinflusst werden. Findet SPA statt, so stellt diese eine zusätzliche nichtstrahlende Zerfallsrate dar, womit nach Gleichung (2-3) eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer verknüpft ist. Um dies zu überprüfen wurden 334 einzelne PhLPPP-Moleküle, für welche eindeutig ein Wechsel zwischen Bereichen I und II nachgewiesen werden kann, auf Variationen in der PL-Lebensdauer untersucht. Das Vorgehen ist in Abbildung 5-13 (a) anhand der Beispielspur aus Abbildung 5-7 gezeigt.

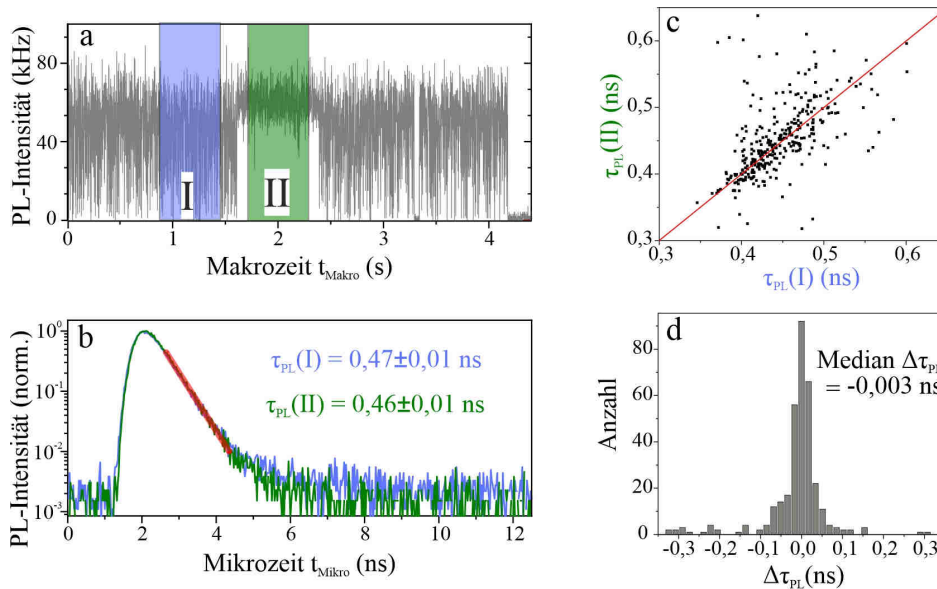


Abbildung 5-13 Vergleich der PL-Lebensdauern zwischen Bereichen I und II: (a) Intensitätsspur eines einzelnen PhLPPP-Moleküls in Intervallen zu 1 ms mit Bereichen I und II. Aus den eingefärbten Intervallen werden die PL-Zerfallskurven (b) errechnet und  $\tau_{\text{PL}}$  durch monoexponentielle Anpassung (rote Linien) bestimmt. (c) Streudiagramm der, für Bereiche I und II ermittelten, Lebensdauern  $\tau_{\text{PL}}(\text{I})$  und  $\tau_{\text{PL}}(\text{II})$  für 332 einzelne PhLPPP-Moleküle mit eingezeichneter Ursprungsgerade mit Steigung 1 (rote Linie). (d) Histogramm über die aus (c) errechnete Lebenszeitdifferenz  $\Delta\tau_{\text{PL}} := \tau_{\text{PL}}(\text{I}) - \tau_{\text{PL}}(\text{II})$ . Der Median beträgt  $\Delta\tau_{\text{PL}} = -0,003$  ns.

Für die Bereiche I und II wurde je das zugehörige Mikrozeithistogramm (b) errechnet. Aus den Fluoreszenzzerfällen, welche entsprechend eingefärbt sind, können nun durch monoexponentielle Anpassungen (rote Linien) die Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{PL}}(\text{I})$  und  $\tau_{\text{PL}}(\text{II})$  beider Bereiche extrahiert werden. In Teilbild (c) sind beide Größen im Bereich zwischen 300 und 650 ps gegeneinander aufgetragen. Die rote Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung Eins und gibt somit den Bereich an, in



dem beide Werte identisch sind. Neben einer gewissen Streuung um die Ursprungsgerade ist kein signifikanter Trend erkennbar. Dies kann genauer anhand eines Histogramms über die Lebenszeitdifferenz  $\Delta\tau_{\text{PL}} := \tau_{\text{PL}}(\text{I}) - \tau_{\text{PL}}(\text{II})$  in Teilbild (d) analysiert werden. Die Verteilung ist symmetrisch um Null und weist ihren Median bei  $\Delta\tau_{\text{PL}} = -0,003$  ns auf. Im Rahmen des Messfehlers sind also beide Werte identisch.

Das in Abschnitt 5.3 vorgeschlagene Modell basiert auf der Annahme einer unterschiedlichen Lokalisierung des Polarons für Bereiche I und II. Wie in mehreren Studien gezeigt wurde, kann die Exziton-Polaron-Annihilation auch anhand der Emissionspolarisation festgemacht werden [181, 226, 227]. Diese verändert sich, wenn das Polaron an unterschiedlichen Stellen lokalisiert und die Fluoreszenz in seiner direkten Umgebung unterdrückt.

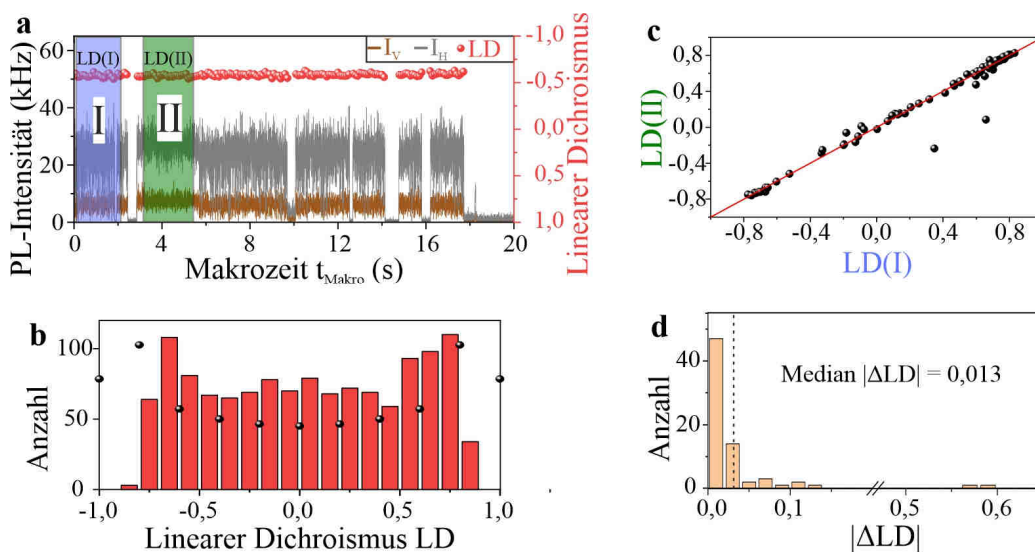


Abbildung 5-14 Vergleich der Emissionspolarisation zwischen Bereichen I und II: (a) Intensitätsspur eines einzelnen PhLPPP-Moleküls in Intervallen zu 1 ms mit Bereichen I und II mit aufgespaltener vertikaler (braun) und horizontaler (grau) Polarisationskomponente. Überlagert ist der Verlauf des linearen Dichroismus (rote Punkte). Bereiche I (blau) und II (grün) sind markiert. (b) Histogramm des LD Wertes für 1287 einzelne PhLPPP-Ketten (rot) sowie errechnete Verteilung eines idealen Dipols (schwarze Punkte). (c) Streudiagramm der aus Bereichen I und II ermittelten LD Werte  $LD(\text{I})$  und  $LD(\text{II})$  für 72 einzelne PhLPPP-Moleküle mit eingezeichneter Ursprungsgerade mit Steigung 1 (rote Linie). (d) Histogramm über den, aus (c) errechneten, Betrag der LD Differenz  $|\Delta LD| := |LD(\text{I}) - LD(\text{II})|$ . Der Median beträgt  $|\Delta LD| = 0,013$ . Die vertikale gestrichelte Linie gibt die Messunsicherheit an, unter welcher  $LD(\text{I})$  und  $LD(\text{II})$  als identisch angesehen werden können.

Die Emissionspolarisation einzelner PhLPPP-Moleküle wurde untersucht, indem die PL mithilfe eines polarisierenden Strahlteilers in ihre vertikale und horizontale Polarisationskomponente aufgeteilt und auf je einen Einzelphotonendetektor gelenkt wurde. Das Messprinzip und eine Beispielspur, gemessen unter Stickstoffatmosphäre, sind in Abbildung 5-14 (a) dargestellt.

Nach Gleichung (3-5) lässt sich aus dem Intensitätsverhältnis beider Kanäle (grün und grau) der lineare Dichroismus ( $LD$ ) über die gesamte Spur errechnen. Das Histogramm über diese Werte (Abbildung 5-14 (b)- rote Balken) gibt Aufschluss über den Grad der linear polarisierten Emission von PhLPPP. Die Verteilung weist Häufungspunkte bei  $LD = \pm 0,75$  auf. Zu Vergleichszwecken ist das zu erwartende Ergebnis eines perfekten linearen Emitters (schwarze Punkte) ebenfalls eingezeichnet (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Zur weiteren Analyse wird für 72 einzelne Moleküle der  $LD$  aus Zeitintervallen mit ( $LD(I)$ ) und ohne ( $LD(II)$ ) signifikantes Triplett-Blinken ermittelt. Beide Größen (schwarze Punkte) sind nun zusammen mit einer Ursprungsgeraden mit Steigung 1 (rote Linie) in Abbildung 5-14 (c) gegeneinander aufgetragen. Beinahe alle Datenpunkte zeigen keinerlei Unterschiede in der Emissionspolarisation zwischen den Bereichen I und II. Die  $LD$ -Werte beider Bereiche liegen nahe beieinander. Weiterhin wird für jedes der ausgewerteten Moleküle die absolute Abweichung  $|\Delta LD| := |LD(I) - LD(II)|$  errechnet. Das Histogramm über  $|\Delta LD|$  in Teilbild (d) bestätigt, dass für 90% aller Moleküle der lineare Dichroismus in beiden Bereichen im Rahmen der Messunsicherheit (gestrichelte Linie) identisch ist. Es finden sich nur wenige Datenpunkte, für welche eine signifikante Veränderung der Emissionspolarisation festzustellen ist ( $|\Delta LD| \sim 0,1$ ).

Als letzten Punkt wird die, in Kapitel 5.3 angesprochene, Intensitätsabhängigkeit der selektiven Exziton-Polaron-Annihilation behandelt. Es wird untersucht, ob die Wahrscheinlichkeit, Bereiche II beobachten zu können, von der Anregungsrate oder aber der Molekülgröße abhängig ist. Da beide Parameter in direktem Zusammenhang zur gemessenen PL-Intensität  $I_{Max}$  stehen, wird der in Abbildung 5-9 vorgestellte Datensatz in drei Gruppen von geringer ( $I_{Max} < 86$  kHz), mittlerer ( $86 \text{ kHz} < I_{Max} < 122$  kHz) und hoher PL-Intensität ( $I_{Max} > 125$  kHz) aufgeteilt. Für diese Gruppen kann die Verteilung der zeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{Makro})$  in Abbildung 5-15 separat untersucht werden.

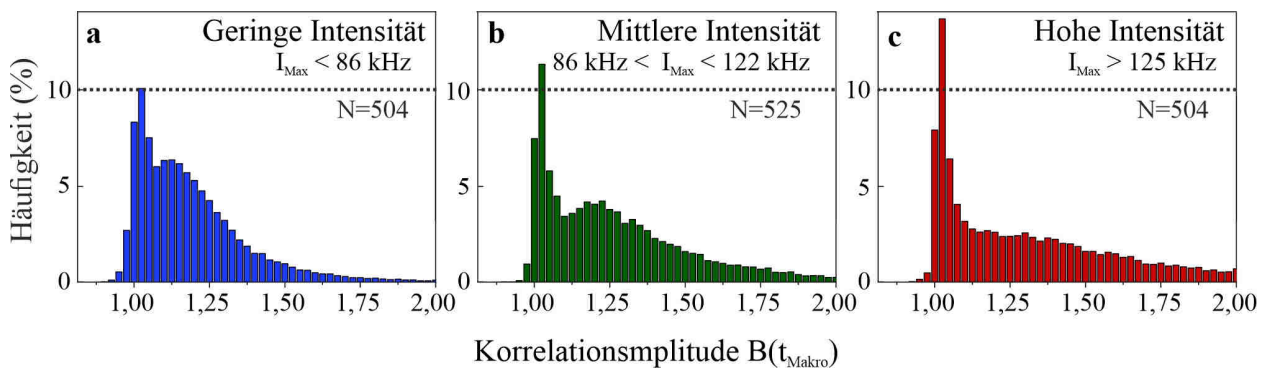


Abbildung 5-15 Intensitätsabhängige Verteilungen von  $B(t_{Makro})$ : Histogramme der zeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{Makro})$  errechnet für drei Molekülgruppen mit geringer (a), mittlerer (b) und hoher (c) maximaler PL-Intensität  $I_{Max}$ , normiert auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte. Die Anzahl  $N$  der ausgewerteten Moleküle sowie die verwendeten Intensitätsbereiche sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben. Die horizontale Hilfslinie (gestrichelt) gibt einen Häufigkeitswert von 10 Prozent an.

Die Histogramme sind erneut zu Vergleichszwecken auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte normiert. Für alle drei Intensitätsgruppen ist die bimodale Verteilung erkennbar. Alle Histogramme

zeigen einen Peak bei  $B(t_{\text{Makro}}) \sim 1$ , dessen Höhe mit zunehmender Zählrate signifikant ansteigt. Zur Verdeutlichung ist bei einem Häufigkeitswert von 10 Prozent eine gestrichelte Hilfslinie eingezeichnet. Weiterhin verändert sich mit  $I_{\text{Max}}$  auch die zweite Subpopulation von Korrelationswerten mit  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$ . Die Position des Maximums von  $B(t_{\text{Makro}})$  aus Bereichen I steigt mit höherer Zählrate von 1,125 über 1,200 auf 1,350 an. Die Abhängigkeit von  $B(t_{\text{Makro}})$  von  $I_{\text{Max}}$  ist im Detail in Anhang C gezeigt.

### Diskussion

Die PL-Lebensdauer und die Emissionspolarisation wurden auf Signaturen von SPA in den Bereichen II untersucht. Je nach Lokalisierung des Polarons wäre Fluoreszenzlöschung zumindest innerhalb desselben Polymersegmentes und damit eine Änderung der Emissionspolarisation des Moleküls insgesamt zu erwarten. Auch für benachbarte Segmente wäre ein gewisser Beitrag des Polarons zur nichtstrahlenden Zerfallsrate plausibel. Dies gilt insbesondere, da die SPA in der Literatur als ein durch FRET getriebener Prozess beschrieben wird und damit einen langreichweitigen Annihilationsprozess darstellt [151]. Jedoch belegten bereits die Intensitätsverläufe (vergleiche Abbildung 5-9), dass in Bereichen II die SPA im Vergleich zur Fluoreszenzrate klein sein muss. Eine detaillierte Untersuchung der PL-Lebensdauer (Abbildung 5-13) und der Emissionspolarisation (Abbildung 5-14) bekräftigte diese Aussage, da keinerlei systematischer Unterschied der betrachteten Observablen zwischen Bereichen I oder II vorliegt.

Die Wahrscheinlichkeit, selektive TPA beobachten zu können, ist in Molekülen mit hoher Emissionsrate (Abbildung 5-15) signifikant erhöht. Mit zunehmender Anregungsrate ist zum einen eine erhöhte Generationsrate von Polaronen verbunden. Dies erhöht einerseits die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Polaron innerhalb der Diffusionslänge von Singulett-Exzitonen lokalisiert und somit SPA auftreten kann. Da in diesem Fall die Emission des Moleküls vollständig unterbrochen wird, können während dieses Zeitraumes keine Werte  $B(t_{\text{Makro}})$  erhoben werden. Mit einer erhöhten Entstehungsrate von Polaronen nimmt somit die Häufigkeit von Bereichen II und damit von Werten  $B(t_{\text{Makro}}) = 1$  im Vergleich  $B(t_{\text{Makro}}) > 1$  zu. Zusätzlich ist PL-Intensität mit der Molekülgröße verknüpft. In einer Subpopulation mit hohem Molekulargewicht (und demnach hohem Absorptionsquerschnitt) ist eine Lokalisierung des Polarons außerhalb der Singulett-Diffusionslänge wahrscheinlicher.

## **5.5 Zusammenfassung und Interpretation**

Kapitel 5 dieser Arbeit behandelte die Untersuchung und Quantifizierung der Fluoreszenzlöschung im Polymersystem PhLPPP auf Einzelmolekülebene. Durch Korrelationsanalyse wurden zyklische Übergänge in zwei verschiedene Dunkelzustände nachgewiesen. Diese konnten aufgrund ihrer unterschiedlichen Be- und Entvölkerungsraten in der Korrelationsfunktion eindeutig voneinander getrennt werden. Die Abhängigkeit des kurzlebigen Dunkelzustandes von der Sauerstoffkonzentration der Umgebung zeigt die Entstehung von Triplett-Exzitonen an. Der Aus-Zustand auf der Zeitskala von Sekunden kann mit der Bildung langlebiger Polaronen assoziiert werden.

Die Motivation der hier vorgestellten Messungen war, den Einfluss des eingebrachten Pd herauszuarbeiten. Eine statistische Analyse zeigte jedoch keine signifikante Subpopulation an, welche Palladium

tragenden Molekülen zugeordnet werden kann. Dafür können zwei mögliche Ursachen angeführt werden. Zum einen ist die Konzentration an Pd sehr gering ( $\sim 1$  Pd Atom/90 PhLPPP-Moleküle). Dies alleine erschwert eine statistisch signifikante Auflösung dieser Subpopulation. Zum anderen muss ein möglicher Einfluss des Pd auf Singulett-Exzitonen miteinbezogen werden. Die lokal erhöhte Spin-Bahn-Kopplung führt innerhalb eines Moleküls mit Pd zu einer effizienten Überführung optischer Anregungen in die Triplett-Konfiguration. Je nach Quantenausbeute für Phosphoreszenz werden die so entstandenen Triplett-Exzitonen gemäß ihrer Lebensdauer  $\tau_T$  strahlend in den Grundzustand überführt. Ein solches Molekül kann keine weitere Anregungsenergie aufnehmen, solange bereits ein  $T_1$ -Zustand vorliegt. Dies wurde bereits anhand des Auftretens von Photon Antibunching auf der Zeitskala von Mikrosekunden in phosphoreszierenden Materialien gezeigt [228, 229]. Naturgemäß stellt dieser Umstand eine obere Grenze der Photonenzählraten dar, welche entsprechend der inversen Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau_T^{-1}$  abgeschätzt werden kann. Wird als eine durchschnittliche Triplett-Lebensdauer für einzelne LPPP-Moleküle von 0,5 ms eingesetzt, so ist eine maximal erreichbare Zählrate von etwa 2 kHz denkbar. Da die Detektionseffizienz des hier verwendeten experimentellen Aufbaus bei etwa 10% [71] liegt, wäre in diesem Szenario die zu erwartende Zählrate von 200 Hz deutlich unterhalb des Rauschlevels von 330 Hz. Eine Detektion dieser Phosphoreszenz wäre demnach nur schwer zu ermöglichen. Natürlich stellt diese Überlegung lediglich eine untere Grenze der zu erwartenden Signalstärke dar. Die tatsächliche Triplett-Lebensdauer in Molekülen mit Pd würde durch dieses stark verringert werden, was wiederum zu einer höheren Emissionsrate führt. Eine Abschätzung der Triplett-Lebensdauer in solchen Molekülen gestaltet sich jedoch schwierig. Als Anhaltspunkte dienen lediglich Ensemblemessungen zur Phosphoreszenzlebensdauer in PhLPPP. Filmmessungen bei Raumtemperatur ergaben eine Zerfallskonstante auf der Größenordnung von  $\sim 10$  ms [126]. Jedoch ist dieser Wert nicht unmittelbar auf die hier vorgestellten Untersuchungen übertragbar, da die zur Phosphoreszenz beitragende Exzitonendiffusion im Film von der eigentlichen Rekombination nicht eindeutig trennbar ist. Auch auf Einzelmolekülebene können Exzitonlokalisierung und Diffusion die Emissionseigenschaften signifikant beeinflussen. Aus diesem Grund wurden in einem nächsten Schritt die Signaturen des Triplett-Zustandes in der Photonenkorrelation über die Zeit hinweg untersucht. Die Analyse der zeitabhängigen Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  deckte sprunghafte Veränderungen in der Fluoreszenzlöschung durch Triplets auf. Über Intervalle von Sekunden hinweg wird das Triplett-Bunching unterdrückt. Vergleichsmessungen mit weiteren LPPP-Proben schlossen das Pd als zugrundeliegende Ursache aus. Der hier beobachtete Effekt kann jedoch mit dem Prozess der Exziton-Löschung durch Polaronen in Verbindung gebracht werden. Langlebige Ladungen können, wie zahlreiche Studien zeigten, sowohl  $S_1$ - als auch  $T_1$ -Zustände effizient entvölkern [32, 64, 146, 151, 156, 230]. Beides kann auch in den hier gezeigten Daten zu PhLPPP nachvollzogen werden. Die Einzigartigkeit der hier vorgelegten Ergebnisse liegt in dem digitalen Wechsel zu Bereichen II, in denen Triplett-Signaturen in der Korrelationsfunktion ohne gleichzeitige Beeinflussung der Fluoreszenz völlig unterdrückt werden können.

Bereits im Jahr 2005 zeigte die Gruppe von Paul Barbara durch gezielte Injektion von Loch-Polaronen in einzelne MEH-PPV Ketten, dass die Rate für TPA höher sein kann als für SPA [64]. In PhLPPP trifft dies ebenfalls in den Bereichen II zu. Die signifikanten Variationen, welche die Rate  $k_{\text{SPA}}$  in PhLPPP über die Zeit aufzeigen kann, stellen allerdings ein überraschendes Ergebnis dar. In der Literatur wird die SPA als ein durch FRET getriebener Prozess dargestellt, welcher über mehrere Nanometer hinweg effizient stattfinden kann [151]. Auch in PhLPPP kann die Fluoreszenz durch SPA vollständig unterdrückt werden. In Bereichen II äußert sich das Vorhandensein eines Polarons jedoch ausschließlich am Auftreten von TPA. Aufgrund des fehlenden Dipolmomentes kann TPA nicht im

Rahmen des Förster-Resonanzenergietransfers beschrieben werden. Ein Transferschritt vom Dexter-Typ würde als zugrundeliegender Mechanismus für das Auftreten von TPA erfordern, dass das Polaron direkt auf der Polymerkette oder in ihrer unmittelbaren Umgebung lokalisiert ist [231]. Auch Hania *et al.* stellten heraus, dass die Lokalisation des Polarons großen Einfluss auf die Exzitonenzlöschung haben kann, in dem sie die Position auf einer einzelnen Polymerkette durch ein modulierte elektrisches Feld beeinflussten [232]. Die starke Variation der SPA-Rate muss somit mit der Exzitonendiffusion in Verbindung gebracht werden. Je nachdem, ob das Polaron innerhalb der Singulett-Diffusionslänge lokalisiert, findet effiziente Fluoreszenzlöschung statt. Allerdings ist dieser Unterschied äußerst überraschend, wenn das in Abschnitt 4.2.3 gezeigte Photon Antibunching von PhLPPP mitberücksichtigt wird. Die nahezu perfekte Einzelphotonenemission verdeutlicht, dass zumindest Singulett-Singulett-Annihilation äußerst effizient sein kann.

Die Diffusionslänge von Triplett-Exzitonen ist aufgrund ihrer hohen Lebensdauer ausreichend hoch, damit diese stets den Interaktionsradius für TPA unterschreiten können. Dies gilt zumindest im Grenzfall der Exzitonendiffusion entlang einer Polymerkette. Sind intermolekulare Energietransferschritte erforderlich, damit ein Exziton den Interaktionsradius des Polarons unterschreiten kann, so ist diese Situation im Allgemeinen nicht mehr gegeben. Die durch FRET getriebene intermolekulare Diffusion von Singulett kann nach wie vor stattfinden, während der kurzreichweitige Triplett-Transfer vom Dexter-Typ an Effizienz einbüßt [123, 137-139]. Damit stellt sich also die Frage inwiefern sich die beobachtete selektive Exziton-Polaron-Interaktion verändert, wenn sich beide Annihilationspartner zunächst auf unterschiedlichen Molekülen befinden. Eine Möglichkeit dieser Frage nachzugehen bietet die Untersuchung von Nanopartikeln, bestehend aus mehreren einzelnen Polymerketten. Dieser Ansatz steht daher im Mittelpunkt des folgenden Kapitels. Es wird gezielt untersucht, wie sich die Fluoreszenzlöschung in diesen deterministisch herstellbaren Aggregaten darstellt und ob auch hier selektive TPA auftreten kann.

## 6 Exzitonendynamik in LPPP-Nanopartikeln

Die im vorangegangenen Kapitel aufgestellte Hypothese zur Erklärung der selektiven TPA basiert auf einer unterschiedlichen intramolekularen Beweglichkeit für Singulett- und Triplett-Exzitonen. Nach Abschnitt 2.2.1 wird für die vorhergehende Triplett-Exzitonendiffusion bei der Betrachtung von intramolekularem Energietransfer eine verringerte Effizienz erwartet [139]. Folglich stellt sich nun die Frage, ob dieser Prozess ebenfalls zu beobachten ist, falls Polaron und Triplett-Exziton auf unterschiedlichen Molekülen lokalisiert sind. Zu diesem Zwecke werden Messungen an deterministisch hergestellten Aggregaten gezeigt. Mittels Lösungsmitteldampfbehandlung werden verschiedene Aggregatproben angefertigt, welche aus einer zunehmenden Anzahl an einzelnen LPPP-Molekülen aufgebaut sind. Nach einer Erörterung der Probenherstellung erfolgt zunächst eine Analyse ihrer grundlegenden spektroskopische Eigenschaften.

Zur Untersuchung der selektiven TPA wird auch in den Aggregaten das dynamische Auftreten der Singulett-Triplett-Annihilation anhand der makrozeitaufgelösten Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  nachvollzogen. Die STA kann allerdings auch durch weitere Aspekte beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang ist es entscheidend, ob durch die Aggregation die Ausbildung von elektronischer Kopplung zwischen den Molekülen unterstützt wird, da insbesondere die Art der Kopplung (J-Typ oder H-Typ) großen Einfluss auf Exziton-Exziton-Wechselwirkungen haben kann. Liegt beispielsweise ausgeprägte Kopplung vom H-Typ vor, so wurde in zahlreichen Studien gezeigt, dass dadurch die Signaturen der STA unterdrückt werden [161, 233, 234].

Zusätzlich hängt das Auftreten und die Effizienz von STA und SSA selbst vom Abstand der Annihilationspartner ab. Wie in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt ist, bestimmt das Interaktionsvolumen zweier Exzitonen, welches trivialerweise mit der Aggregatgröße zunimmt, die Annihilationsrate. Je größer ein Aggregat ist, desto mehr Zeit ist nötig, damit zwei Exzitonen den Interaktionsradius unterschreiten können. Um dies zu quantifizieren, werden die Exziton-Exziton-Annihilationsraten in den hergestellten LPPP-Aggregaten mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten mikrozeitaufgelösten Korrelationsanalyse bestimmt. Zudem wird die Fluoreszenzlöschung durch Polaronen behandelt. Diese Informationen sind zur Interpretation der zuletzt untersuchten Triplett-Polaron-Wechselwirkung unabdingbar. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messergebnisse sind zum Teil in Referenz [70] veröffentlicht.

### 6.1 Kontrollierte Herstellung und Charakterisierung von LPPP-Nanopartikeln

Die Herstellung der PhLPPP-Aggregate erfolgte unter Verwendung der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA). Die vorbereiteten PMMA/Molekül-Schichten wurden hierzu für 30 Minuten mit einem Lösungsmittelverhältnis Aceton/Chloroform von 70/30 behandelt. Im Anschluss wurde für weitere 30 Minuten Stickstoff über die Probenoberfläche geleitet. Durch Variation der Anfangskonzentration wurde die resultierende Aggregatgröße verändert, welche durch Vergleich

der Punktdichten der Scanbilder vor und nach der SVA errechnet werden konnten. In diesem Abschnitt werden Messungen an einzelnen Molekülen ( $EM$ ) mit Daten von Aggregaten vier unterschiedlicher Größen gegenübergestellt. Als Ausgangspunkt diente eine Probe mit einer moderaten Punktdichte von  $0,310 \pm 0,01$  Punkte/ $\mu\text{m}^2$ . Die PhLPPP Konzentration der PhLPPP/Toluol/PMMA-Lösung wurde weiter sukzessive um die Faktoren 2, 5, 20 und 100 erhöht. Nach der Lösungsmitteldampfbehandlung betragen die Punktdichten der Aggregatproben  $0,268 \pm 0,007$ ,  $0,150 \pm 0,008$ ,  $0,165 \pm 0,005$  und  $0,288 \pm 0,013$  Partikeln/ $\mu\text{m}^2$ . Die Anzahl an Molekülen pro Nanopartikel errechnet sich für diese Proben zu  $2,3 \pm 0,2$ ,  $10 \pm 1$ ,  $38 \pm 3$  und  $108 \pm 10$ . Demnach werden im weiteren Verlauf diese Proben mit  $A_2$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{38}$  beziehungsweise mit  $A_{108}$  bezeichnet.

Um als ersten Schritt die Größe der hergestellten Aggregate abschätzen zu können, wird die für LPPP-Filme typische Massendichte von  $\rho_{M,LPPP} = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$  [235] herangezogen und mit dem Molekulargewicht von  $M_n = 14,7 \text{ kDa}$  das mittlere Volumen einer einzelnen PhLPPP-Kette im Nanopartikel zu  $2,44 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$  errechnet. Die Multiplikation dieses Wertes mit der ermittelten Anzahl einzelner LPPP-Ketten pro Aggregat ergibt das Volumen der jeweiligen Nanopartikel. So beträgt zum Beispiel das Volumen der größten hier vorgestellten Nanopartikel  $V^{A_{108}} = 2,64 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ . Um diesem Wert besser veranschaulichen zu können, werden die Nanopartikel als kugelförmig angenommen. Bei dem errechneten Volumen von  $A_{108}$  würde diese Kugel einen Radius von etwa 9 Nanometern aufweisen.

Für eine erste Charakterisierung der Nanopartikel werden alle Proben in einer Messreihe mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm angeregt, um zunächst ihr Emissionsspektrum sowie die Modulationstiefe  $M$  in Anregung zu messen. In Abbildung 6-1 (a)-(e) sind PL-Spektren aller Proben in 2D-Farbkonturbildern gezeigt. Analog zu Abschnitt 4.2 weisen einzelne LPPP-Moleküle einen starken 0-0-Übergang bei einer Wellenlänge von etwa  $\lambda_{0-0}^{EM} = 459 \text{ nm}$  auf, wobei zwischen einzelnen Molekülen eine gewisse Streuung festzustellen ist. Diese Variation der Übergangsenergie nimmt mit zunehmender Aggregatgröße ab, wodurch für  $A_{40}$  und  $A_{110}$  kein Unterschied von  $\lambda_{0-0}$  zwischen einzelnen Nanopartikeln mehr festzustellen ist. Insbesondere ist festzuhalten, dass die Position des 0-0-Übergangs für alle gezeigten Proben unverändert ist. Die errechneten Mittelwerte betragen  $\lambda_{0-0}^{EM} = 459 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{0-0}^{A_2} = 461 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{0-0}^{A_{10}} = 458 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{0-0}^{A_{38}} = 460 \text{ nm}$  und  $\lambda_{0-0}^{A_{108}} = 458 \text{ nm}$ . Zur Überprüfung der Morphologie der hergestellten Proben wird die Anregungsanisotropie bestimmt. Histogramme über die ermittelte Modulationstiefe  $M$  sind in Abbildung 6-1 (f)-(j) zu sehen. Die Mittelwerte zeigen nach anfänglichen Werten von  $M^{EM} = 0,66$ ,  $M^{A_2} = 0,75$  und  $M^{A_{10}} = 0,66$  einen Abfall auf  $M^{A_{38}} = 0,53$  und  $M^{A_{108}} = 0,49$ . Zusätzlich ist eine deutliche Verbreiterung der Histogramme für größere Aggregate sichtbar. Aber auch in den beiden größten Nanopartikeln, welche jeweils 38 beziehungsweise 108 einzelne Moleküle enthalten, sind weiterhin hohe Werte für die Modulationstiefe möglich.

Die Intensitätsspuren einzelner Aggregate werden zudem im Hinblick auf die PL-Lebensdauer analysiert. Mit zunehmender Aggregatgröße kann allerdings eine signifikante Dynamik von  $\tau_{PL}$  innerhalb eines Aggregates vorliegen, was in Abbildung 6-2 (a) anhand einer Beispielspur für  $A_{38}$  veranschaulicht ist. Das Aggregat zeigt ein starkes Blinkverhalten auf, da die PL-Intensität zwischen Intervallen hoher (blau) und geringer Intensität (grün) wechselt. Der Verlauf von  $\tau_{PL}$  (rote Punkte) errechnet aus Abschnitten zu je 50 ms Länge ist ebenfalls eingezeichnet. Die Fluktuation der Intensität korreliert eindeutig mit Sprüngen in der PL-Lebensdauer. Bereiche hoher Intensität zeigen auch hohe PL-Lebensdauer. Dies wird verdeutlicht, indem der PL-Zerfall aus Bereichen mit hoher beziehungsweise niedriger Intensität in Teilbild (b) verglichen wird. Zusätzlich ist die Zerfallskurve der ganzen Spur abgebildet (grau).

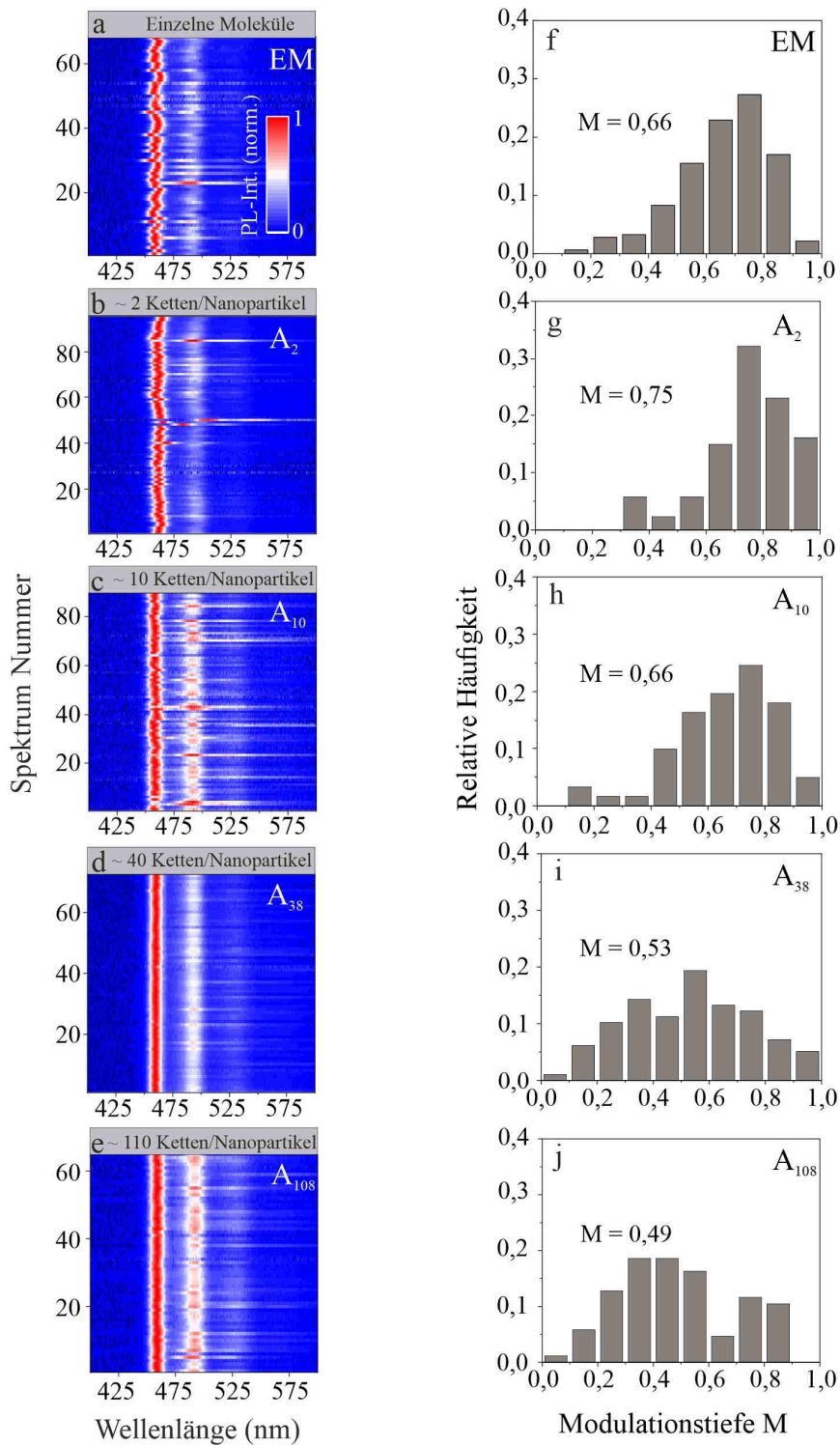


Abbildung 6-1 Charakterisierung der PhLPPP-Nanopartikel: 2D-Farbkonturbilder der PL-Spektren einzelner Nanopartikel, gemessen an den Proben EM (a),  $A_2$ (b),  $A_{10}$  (c),  $A_{38}$  (d) und  $A_{108}$  (e). Jede Zeile zeigt das Spektrum eines einzelnen Partikels. (f)-(j) Histogramme der Modulationstiefe  $M$  in Anregung mit jeweils angegebenen Mittelwerten. Die Anzahl der eingehenden  $M$ -Werte in (f)-(j) beträgt 458, 87, 61, 98 und 86.



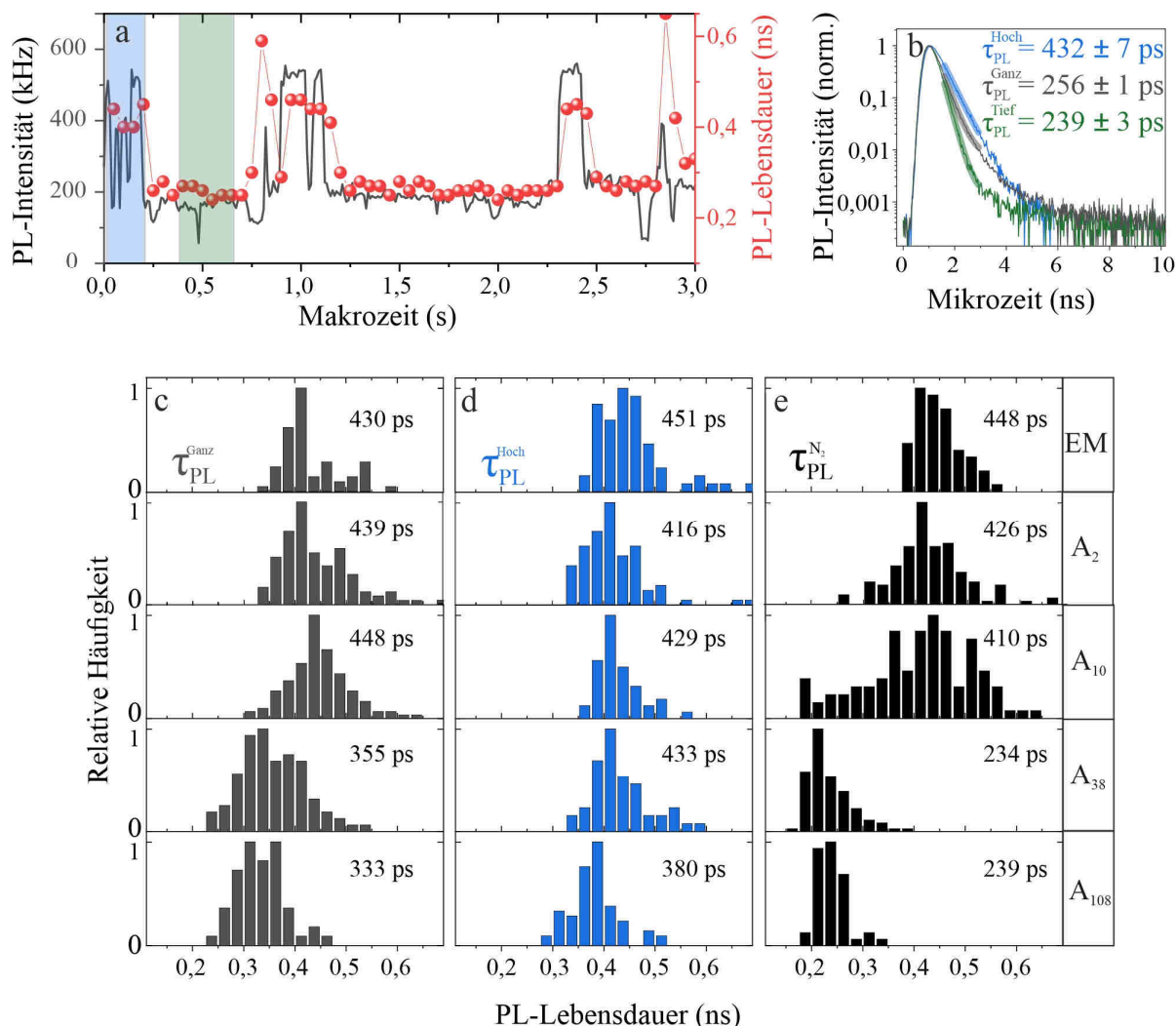


Abbildung 6-2 Analyse der PL-Lebensdauer in PhLPPP-Nanopartikeln: (a) Intensitätsspur (graue Linie) gemessen an A<sub>38</sub> mit überlagerter PL-Lebensdauer (rote Punkte) errechnet in 50 ms Intervallen. Blaue und grüne Bereiche markieren Intervalle hoher und niedriger Intensität. (b) PL-Zerfallskurven errechnet aus (a) für die gesamte Spur (grau) sowie Bereiche hoher (blau) und niedriger Intensität (grün). Die Zerfallskonstanten sind im Bild angegeben. Histogramme über  $\tau_{PL}$  bestimmt für die vollständigen Intensitätsspuren einzelner Nanopartikel (c), Bereiche hoher Intensität (d) und ganzer Intensitätsspuren unter Stickstoffatmosphäre (e). Zeilen von oben nach unten entsprechen Messungen an Proben EM, A<sub>2</sub>, A<sub>10</sub>, A<sub>38</sub> und A<sub>108</sub>. Die jeweiligen Mittelwerte sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben. Die mittlere Anzahl der eingehenden Datenpunkte mit zunehmender Partikelgröße unter Luft (c) und (d) ist 63, 98, 85, 71 und 61 sowie unter N<sub>2</sub> (e) 63, 142, 105, 105 und 48.

Die extrahierten Zerfallszeiten betragen  $\tau_{PL}^{Hoch} = 432 \pm 7$  ps,  $\tau_{PL}^{Tief} = 239 \pm 3$  ps sowie  $\tau_{PL}^{Ganz} = 256 \pm 1$  ps. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass in Bereichen niedriger Intensität der PL-Zerfall bereits durch die IRF des verwendeten Detektors MPD-050-CTB begrenzt ist (vergleiche Abschnitt 3.2.2). Um diese zeitlichen Dynamiken von  $\tau_{PL}$  der LPPP-Aggregate darzustellen, wurden

für alle Proben Histogramme über die PL-Lebenszeiten erstellt, wobei zunächst in Abbildung 6-2 (c) die vollständigen Intensitätsspektren zur Analyse herangezogen werden. Weiterhin wurde die PL-Lebenszeit aus Bereichen hoher Intensität innerhalb der ersten 0,5 Sekunden nach Beginn der Messung bestimmt und in Teilbild (d) dargestellt. Aus einer Vergleichsmessung aller Proben unter Stickstoffatmosphäre werden die extrahierten Werte  $\tau_{\text{PL}}^{\text{N}_2}$  in Abbildung 6-2 (e) eingezeichnet. Zunächst ist festzuhalten, dass die PL-Lebensdauer aus Bereichen hoher Intensität  $\tau_{\text{PL}}^{\text{Hoch}}$  aller Proben annähernd gleich bleibt. Lediglich für  $A_{108}$  ist eine geringfügige Abnahme auf etwa 380 ps zu verzeichnen. Wird die vollständige Spur zur Auswertung herangezogen, ist mit zunehmender Aggregatgröße ein Abfall von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{Ganz}}$  verbunden. In  $A_{108}$  wird ein Wert von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{Ganz}} = 333$  ps gemessen. Dieser Trend ist unter Stickstoffatmosphäre noch deutlicher ausgeprägt. Bereits in  $A_{38}$  liegt der Großteil der Werte an der Auflösungsgrenze von  $\sim 200$  ps des hier verwendeten Detektors. Besonders hervorzuheben ist ebenfalls die signifikant hohe Streuung von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{N}_2}$  in  $A_{10}$ .

### Diskussion

Die Analyse der Anregungsanisotropie zeigt, dass in den hergestellten Aggregaten trotz der hohen Anzahl an enthaltenen Molekülen ein gewisser Grad an Ordnung vorliegen muss. Die einzelnen LPPP-Ketten lagern sich annäherungsweise parallel zueinander in den Aggregaten an, wodurch auch in  $A_{108}$  im Mittel eine langreichweitige Ordnung festzustellen ist. Weiterhin zeigt die Analyse der PL-Spektren, dass die Emissionscharakteristik unabhängig von der Partikelgröße ist. Die Position des 0-0-Übergangs bleibt nahezu unverändert. Dies spricht dafür, dass durch die Aggregation keinerlei elektronische Kopplung auftritt. Im Gegensatz zu den hier gezeigten Messungen, konnte die inter- und intramolekulare Kopplung vom H- beziehungsweise vom J-Typ in mesoskopischen Aggregaten des Polymers PPEB anhand einer signifikanten Rotverschiebung des 0-0-Übergangs nachgewiesen werden [161]. Diese Aussage wird durch Betrachtung der PL-Lebensdauer weiter bekräftigt, da in Bereichen hoher Intensität die Lebensdauer nicht signifikant von der Partikelgröße abhängt.

Allerdings treten über die Zeit große Veränderungen in  $\tau_{\text{PL}}$  auf. Wird die Lebenszeit über die komplette Spur errechnet so nimmt diese mit zunehmender Partikelgröße ab. Dieser Trend ist verstärkt, wenn die Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. Die Ursache hierfür ist in der Abnahme der Effizienzen sowohl der Singulett-Polaron-Annihilation als auch der Singulett-Triplett-Annihilation zu vermuten. Unter Laseranregung emittiert ein Molekül oder ein Nanopartikel mit gleichmäßiger Emissionsrate. Während dieser Zeit liegt die Lebensdauer konstant bei einem Wert von  $\tau_{\text{PL}}$ . Erfolgt der Übergang in einen Dunkelzustand, etwa durch Bildung eines Polarons, eröffnet dieses einen nichtstrahlenden Zerfallsweg mit Rate  $k_{\text{SPA}}$ . Ist diese Rate groß gegenüber  $\tau_{\text{PL}}^{-1}$ , so bricht die Intensität vollständig ein. Wird zur Errechnung des PL-Zerfalls über mehrere An-Aus-Zyklen gemittelt, so tragen nur Perioden des An-Zustandes Photonen bei. Gilt jedoch  $k_{\text{SPA}} \approx \tau_{\text{PL}}^{-1}$  ist die Fluoreszenzlöschung nicht vollständig, wodurch die PL-Intensität zwar verringert wird aber von Null verschieden ist. In diesen Bereichen errechnet sich die neue Lebensdauer des angeregten Zustandes zu  $\tau_{\text{PL,SPA}} = (\tau_{\text{PL}}^{-1} + k_{\text{SPA}})^{-1}$ . Für das über mehrere An-Aus-Zyklen errechnete Mikrozeithistogramm ist somit ein zweifach-exponentielles Abklingverhalten mit verringerter mittlerer Zerfallskonstante zu erwarten. Zusätzlich trägt STA in gleicher Weise mit der Rate  $k_{\text{STA}}$  zur Fluoreszenzlöschung bei. Falls auch  $k_{\text{STA}}$  im Bereich der intrinsischen Lebenszeit liegt, also  $k_{\text{STA}} \approx \tau_{\text{PL}}^{-1}$ , ist hiermit eine weitere

Abnahme der Lebensdauer auf  $\tau_{\text{PL,STA}} = (\tau_{\text{PL}}^{-1} + k_{\text{STA}})^{-1}$  innerhalb der Aus-Perioden verbunden. Die über den gesamten Messzeitraum gemittelte PL-Lebensdauer wird weiter verringert.

Eine genaue Quantifizierung der beteiligten Raten, insbesondere für den Prozess der STA, anhand der in Abbildung 6-2 gemessenen PL-Lebenszeiten ist jedoch nicht eindeutig durchführbar. Bei der Analyse der vollständigen Intensitätsverläufe hängt das Endresultat nicht nur von den Zeiten  $\tau_{\text{PL}}$ ,  $\tau_{\text{PL,SPA}}$  und  $\tau_{\text{PL,STA}}$  und den damit verbundenen Quantenausbeuten ab, sondern auch von den An- und Aus-Zeiten der jeweiligen Dunkelzustände. Die gezeigten Datensätze deuten jedoch eindeutig auf eine signifikant verringerte Effizienz der Fluoreszenzlöschung in größeren Partikeln hin. Die exakte Bestimmung der zugrundeliegenden Annihilationsraten ist jedoch Gegenstand des nächsten Abschnittes.

## 6.2 Fluoreszenzlöschung in LPPP-Nanopartikeln

Durch die lange Lebensdauer von Polaronen kann die Rate für SPA direkt anhand der PL-Intensität bestimmt werden (vergleiche hierzu Abschnitt 2.2.2). Das Verhältnis der Intensitäten aus Bereichen mit und ohne Polaron gibt unter Verwendung der intrinsischen PL-Lebensdauer  $\tau_{\text{PL}}$  nach Gleichung (2-34) direkten Zugang zur Rate  $k_{\text{SPA}}$ . Diese Methode eignet sich jedoch nicht zur systematischen Untersuchung von  $k_{\text{STA}}$ , da der Wechsel zwischen Aus- und An-Zuständen zu schnell erfolgt, um mit hinreichender Genauigkeit die Intensitäten beider Bereiche bestimmen zu können. Jedoch eröffnet die mikrozeitaufgelöste Photonenstatistik experimentellen Zugang zu der in einem Nanopartikel auftretenden Annihilationsrate  $k_{\text{STA}}$ . In diesem Zusammenhang wird auch der Grad des Photon Antibunchings und die Rate für Singulett-Singulett-Annihilation  $k_{\text{SSA}}$  näher untersucht. Die Anregungsleistungsdichte der in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen betrug für alle Proben mit aufsteigender Partikelgröße 400, 400, 150, 150 sowie 30  $\text{Wcm}^{-2}$  bei 405 nm.

### 6.2.1 Effizienz der Singulett-Polaron-Annihilation

Zur Bestimmung der Rate  $k_{\text{SPA}}$  werden die einzelnen Intensitätsspuren aller Proben auf das Blinkverhalten auf der Zeitskala von Sekunden untersucht. Das Vorgehen ist in Abbildung 6-3 (a) anhand einer Beispielspur gemessen an  $A_{38}$  erläutert. Für jede Spur wird die PL-Lebensdauer  $\tau_{\text{PL}}^{\text{Hoch}}$  aus Bereichen konstanter Intensität (blau) zu Beginn der Messung sowie die PL-Intensität  $I_{\text{H}}$  bestimmt. Weiterhin wird die Emissionsrate  $I_{\text{P}}$  des ersten auftretenden Intensitätsabfalls (grün) errechnet. Von beiden Intensitätswerten wurde das Hintergrundniveau der jeweiligen Messung abgezogen. Hierzu wurden ausschließlich Spuren analysiert, deren erstes langlebiges Blinkereignis reversibel ist. Irreversibles Bleichen wird somit als Ursache des betrachteten Fluoreszenzrückgangs ausgeschlossen.

Das Intensitätsverhältnis in einzelnen PhLPPP-Molekülen beträgt hohe Werte und zeigt einen Mittelwert von  $(I_{\text{H}}/I_{\text{P}})_{\text{EM}} = 194$ . Mit zunehmender Partikelgröße sinkt das Verhältnis von  $(I_{\text{H}}/I_{\text{P}})_{\text{A}_2} = 158$  und  $(I_{\text{H}}/I_{\text{P}})_{\text{A}_{10}} = 13$  über  $(I_{\text{H}}/I_{\text{P}})_{\text{A}_{38}} = 7$  auf  $(I_{\text{H}}/I_{\text{P}})_{\text{A}_{108}} = 2$ . Gemäß Gleichung (2-34) kann die Rate  $k_{\text{SPA}}$  für einzelne Partikel errechnet und in Abbildung 6-3 (b) in einer doppelt-logarithmischen Darstellung als Funktion der Aggregatgröße eingezeichnet werden. In allen Probe unterliegen die Raten  $k_{\text{SPA}}$  einzelner Partikel einer signifikanten Streuung, wobei eine drastische Reduktion ihrer

Mittelwerte über zwei Größenordnungen hinweg von  $k_{SPA}^{EM} = (4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  auf  $k_{SPA}^{A_{108}} = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  festgestellt werden kann.

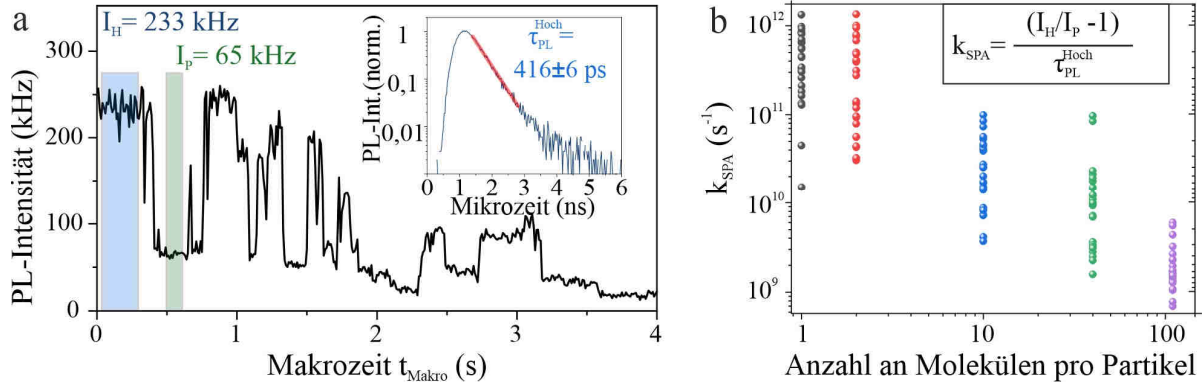


Abbildung 6-3 Bestimmung der Rate für Singulett-Polaron-Annihilation: Intensitätsspur (a) gemessen an  $A_{38}$  mit farbig markierten Bereichen hoher (blau) und niedriger Intensität (grün). Die Zählraten  $I_H$  und  $I_P$  beider Bereiche sowie der aus  $I_H$  errechnete PL-Zerfall sind im Bild eingezeichnet. Eine monoexponentielle Anpassung (rote Linie) ergibt einen Wert von  $\tau_{PL}^{Hoch} = 416 \pm 6 \text{ ps}$ . (b) Extrahierte Werte der Rate für Singulett-Polaron-Annihilation  $k_{SPA}$  als Funktion der Partikelgröße für je 25 Punkte an EM (grau),  $A_2$  (rot),  $A_{10}$  (blau),  $A_{38}$  (grün) und  $A_{108}$  (lila) auf einer doppelt logarithmischen Skala. Mittelwerte in  $[s^{-1}]$  und zugehörige Standardfehler sind  $k_{SPA}^{EM} = (4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{11}$ ,  $k_{SPA}^{A_2} = (3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{11}$ ,  $k_{SPA}^{A_{10}} = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$ ,  $k_{SPA}^{A_{38}} = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$  und  $k_{SPA}^{A_{108}} = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^9$ .

### 6.2.2 Mikrozeitaufgelöste Photonenstatistik von LPPP-Nanopartikeln

Durch die in Kapitel 3.3.2 vorgestellte Mikrozeitanalyse der Photonenstatistik werden die wichtigen Raten für SSA und STA zugänglich gemacht. Zunächst wurde hierzu eine Messreihe unter Raumluft an den Proben EM,  $A_2$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{38}$  und  $A_{108}$  zur Bestimmung des Photon Antibunchings angefertigt. In Abbildung 6-4 (a) sind die mikrozeitintegrierten Korrelationshistogramme aller Proben gezeigt und entsprechend gekennzeichnet. Für kleine Aggregate wird ähnlich zu einzelnen Molekülen annähernd perfekte Einzelphotonenemission beobachtet, wobei die Korrelationsverhältnisse Werte von  $(N_z/N_l)_{A_2} = 0,09$  und  $(N_z/N_l)_{A_{10}} = 0,09$  betragen. Mit zunehmender Partikelgröße steigt das Koinzidenzverhältnis signifikant von  $(N_z/N_l)_{A_{38}} = 0,28$  auf  $(N_z/N_l)_{A_{108}} = 0,63$  an.

Zur Bestimmung der Annihilationsraten  $k_{SSA}$  wird in Teilbild (b) die Emitterzahl  $N(t_{Mikro})$  als Funktion der Mikrozeit aufgetragen. Die Mikrozeit wurde hierfür am Peak der IRF auf einen Wert von Null gesetzt. In einzelnen Molekülen liegt die resultierende Kurve konstant bei einem Wert von  $N(t_{Mikro}) = 1$ . Erst in Aggregaten ist mit zunehmender Größe ein endlicher Startwert  $N(0)$  von  $\sim 1$ ,  $\sim 2$ ,  $\sim 5$  und  $\sim 11$  zu verzeichnen. In  $A_{10}$  und  $A_{38}$  ist ein Abfall der Emitterzahl bis auf einen Wert von  $N(t_{Mikro}) = 1$  erkennbar. In großen Aggregaten sättigt  $N(t_{Mikro})$  bei einer Emitterzahl von etwa 2. Durch Anpassung (rote Kurven) mit Gleichung (3-24) können die Annihilationsraten  $k_{SSA}$  extrahiert

werden. Wie bereits in 4.2.3 diskutiert wurde, ist für *EM* lediglich die Abschätzung einer unteren Schranke für  $k_{SSA}$  möglich. Gleiches gilt für  $A_2$ , da auch hier die Emitterzahl keine signifikante Mikrozeitabhängigkeit aufweist. Mit zunehmender Partikelgröße ergaben Anpassungen mit Gleichung (3-24) einen Abfall der SSA-Rate von  $k_{SSA}^{A_{10}} = (18 \pm 10) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{SSA}^{A_{38}} = (8 \pm 2) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  auf  $k_{SSA}^{A_{108}} = (4 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

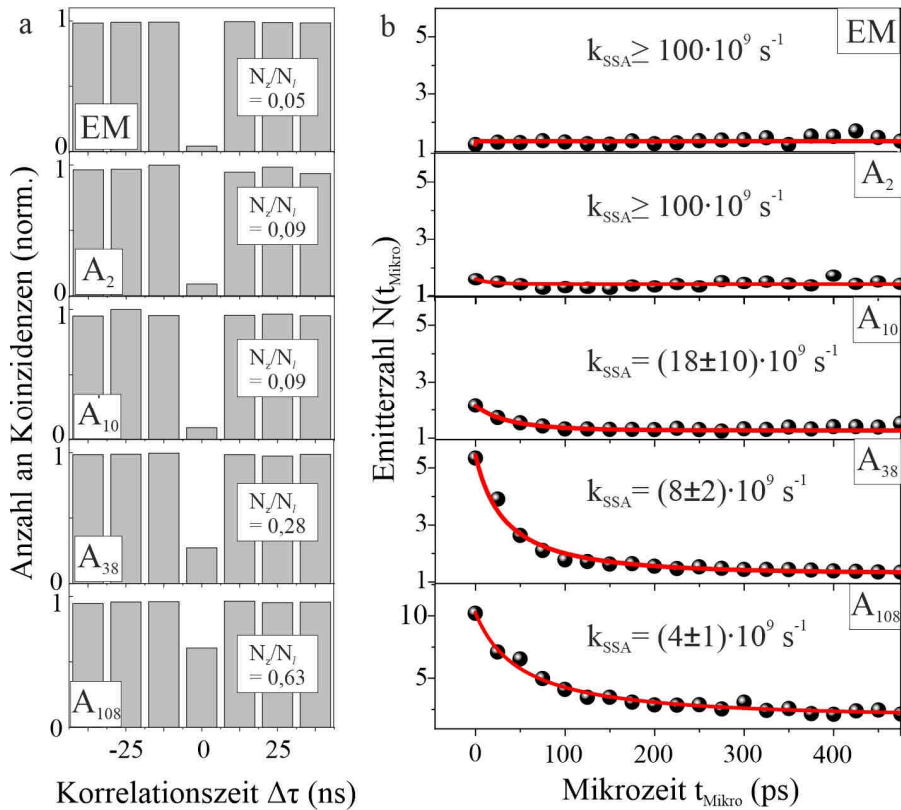


Abbildung 6-4 Bestimmung der Rate für Singulett-Singulett-Annihilation: Mikrozeitintegrierte Korrelationshistogramme (a) aller fünf Proben auf der Zeitskala von Nanosekunden. Das errechnete Antibunchingverhältnis ist in den Grafiken angegeben. Mikrozeitabhängige Emitterzahl  $N(t_{\text{Mikro}})$  (b-schwarze Punkte) mit Anpassungen (rote Kurven) gemäß Gleichung (3-24). Die ermittelten Werte  $k_{SSA}$  sind in den entsprechenden Grafiken angegeben.

In analoger Weise kann die Singulett-Triplett-Annihilation in allen fünf Proben anhand der mikrozeitintegrierten Korrelationskurven dargestellt werden (Abbildung 6-5 (a)). Die schwarzen Linien zeigen den errechneten Median der Kurven einzelner Partikel (grau). Es ist in allen Proben eine Korrelationsamplitude ( $B > 1$ ) nachweisbar, wobei diese mit zunehmender Partikelgröße drastisch abnimmt.

In Teilbild (b) ist der Verlauf der mikrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Mikro}})$  gezeichnet. Dieser wurde ermittelt, indem der Median mehrerer Kurven  $B(t_{\text{Mikro}})$  einzelner Partikel errechnet wurde. Auch hier zeigen einzelne PhLPPP-Moleküle sowie  $A_2$  keinerlei Zeitabhängigkeit. Die Amplituden liegen konstant bei Werten zwischen 1,3 und 1,4. Allerdings weist  $A_{10}$  zu frühen Zeiten eine Korrelationsamplitude vom Wert Eins auf. Werden also nur frühe Photonen zur Analyse

herangezogen, ist keinerlei Triplett-Bunching erkennbar. Ab etwa 200 ps tritt jedoch ein signifikanter Anstieg auf, welcher gemäß Gleichung (3-27) angepasst werden kann (rote Kurve). Die Rate für STA wird so zu  $k_{STA}^{A_{10}} = (6,4 \pm 0,3) \cdot 10^9 s^{-1}$  bestimmt. Weiter ist mit zunehmender Aggregatgröße der Anstieg von  $B(t_{Mikro})$  hin zu späteren Zeiten verschoben. Es finden sich Werte für die Annihilationsrate von  $k_{STA}^{A_{38}} = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^9 s^{-1}$  sowie  $k_{STA}^{A_{108}} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^9 s^{-1}$ . An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Anpassungen gemäß Gleichung (3-27) die Datensätze in Abbildung 6-5 nicht perfekt abbilden. Es sind am Beispiel von  $A_{10}$  Abweichungen im Zeitbereich 100-300 ps erkennbar, welche auf zwei mögliche Gründe zurückgeführt werden können. Zum einen kann die zu bestimmende Rate  $k_{STA}$  innerhalb einer Aggregatprobe Unterschiede zwischen einzelnen Partikeln zeigen. Sowohl für die Anzahl der einzelnen Polymerketten als auch deren Ausrichtung innerhalb des Aggregats ist ein gewisser Grad an Inhomogenität denkbar. Weiterhin können sich, wie bereits in Abschnitt 5.1 an einzelnen Molekülen diskutiert wurde, die Be- und Entvölkerungsraten des Triplett-Zustandes, deren Verhältnis die gemessene Korrelationsamplitude bestimmt, zwischen einzelnen Nanopartikeln unterscheiden.

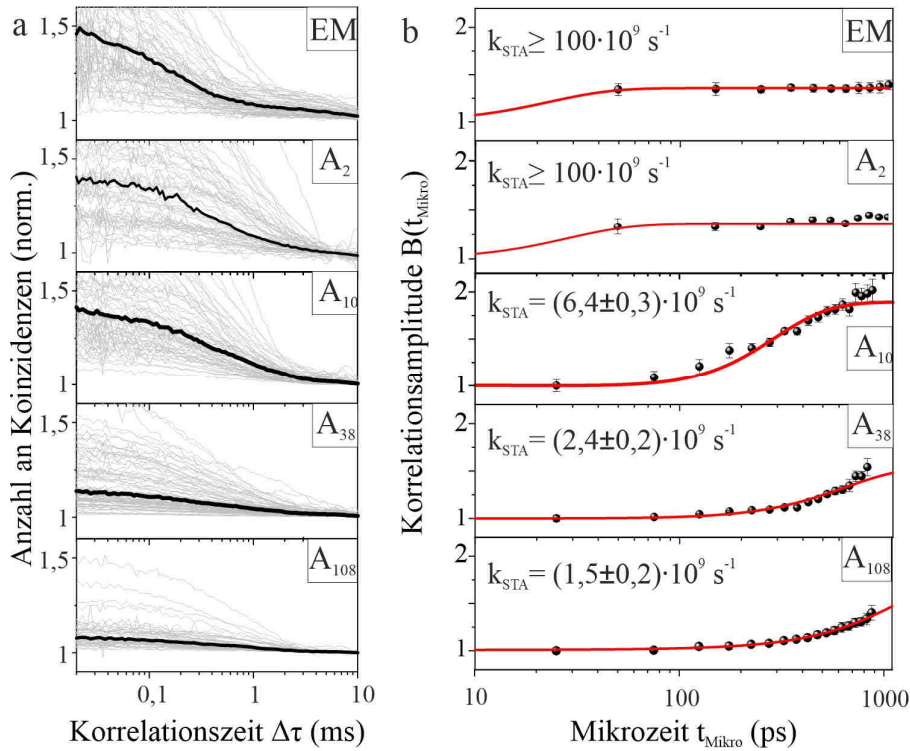


Abbildung 6-5 Bestimmung der Rate für Singulett-Triplett-Annihilation: Mikrozeitintegrierte Korrelationshistogramme (a) aller fünf Proben auf der Zeitskala von Millisekunden. Dünne graue Linien entsprechen den Kurven einzelner Partikel. Dicke Linien zeigen den jeweiligen Median der Probe an. (b) Korrelationsamplitude  $B(t_{Mikro})$  als Funktion der Mikrozeit (schwarze Punkte) mit Anpassung (rote Kurve) gemäß Gleichung (3-27). Die ermittelten Werte  $k_{STA}$  sind in den entsprechenden Grafiken angegeben.



## Diskussion

Durch Analyse des Intensitätsverhältnisses  $I_H/I_P$  sowie der mikrozeitaufgelösten Emitterzahl  $N(t_{\text{Mikro}})$  und Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Mikro}})$  konnten die zur Fluoreszenzlöschung beitragenden Raten  $k_{\text{SPA}}$ ,  $k_{\text{SSA}}$  sowie  $k_{\text{STA}}$  in Abhängigkeit der Partikelgröße bestimmt werden. In allen Fällen wurde eine signifikante Abnahme der gemessenen Raten in größeren Aggregaten festgestellt. Wie in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt ist, hängt die effektive Energietransferrate in diesen Prozessen stark vom Abstand der Interaktionspartner ab. Dies gilt sowohl für den eigentlichen Transferschritt als auch für die vorangehende Exzitonendiffusion. In den Nanopartikeln ist aufgrund des größeren Volumens auch der durchschnittliche Abstand zwischen Donor und Akzeptor erhöht. Die Abnahme der gemessenen Annihilationsraten steht damit in guter Übereinstimmung.

Für eine genauere Untersuchung ist jedoch das Referenzieren der Raten auf das jeweilige Interaktionsvolumen erforderlich. Dies geschieht durch Errechnen des bimolekularen Annihilationskoeffizienten  $\gamma_{\text{Ann}}$  gemäß Gleichung (2-36). Das Ergebnis ist in Abbildung 6-6 gezeigt. Die Mittelwerte ergeben sich zu  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{SPA}} = (10 \pm 2)10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{SSA}} = (6,8 \pm 2)10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  sowie  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{STA}} = (2,3 \pm 0,3)10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ .

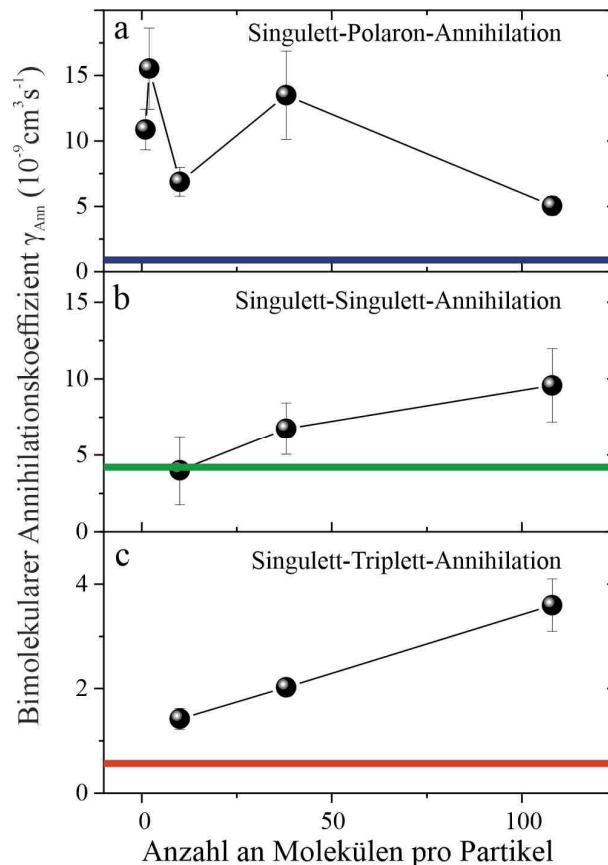


Abbildung 6-6 Bimolekulare Annihilationskoeffizienten als Funktion der Partikelgröße: Die Annihilationskoeffizienten wurden aus den Raten  $k_{\text{SPA}}$ (a),  $k_{\text{SSA}}$ (b) sowie  $k_{\text{STA}}$ (c) errechnet. Durchgezogene Linien kennzeichnen die an LPPP-Filmen gemessenen Literaturwerte für SPA (blau), SSA (grün) und STA (rot) [115, 236, 237].

Studien zur Exziton-Exziton-Annihilation in LPPP-Filmen [115, 237, 238] zeigten besonders für die SSA hervorragende Übereinstimmung mit den hier bestimmten Werten. Zu Vergleichszwecken sind die Literaturwerte ebenfalls in Abbildung 6-6 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Für  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{STA}}$  sowie  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{SPA}}$  ergaben die vorliegenden Messungen jedoch einen signifikant erhöhten Wert. Beim Vergleich ist allerdings zu beachten, dass die Literaturwerte für  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{STA}}$  sowie  $\gamma_{\text{Ann}}^{\text{SPA}}$  bei Proben temperaturen von 70-80 K bestimmt wurden. Dass bei tiefen Temperaturen sowohl die Diffusions- als auch Annihilationskoeffizienten einen geringeren Wert aufweisen [123], stellt eine plausible Erklärung der Unterschiede zu den hier gezeigten Messungen bei Raumtemperatur dar.

In erster Näherung hängt der Annihilationskoeffizient für SPA nicht systematisch von der Partikelgröße ab. Jedoch ist für die Koeffizienten für SSA und STA im Rahmen der Messungenauigkeit eine Zunahme in größeren Nanopartikeln festzustellen. Eine mögliche Erklärung dieser Abhängigkeit könnte das Auftreten von gerichtetem Energietransfer innerhalb eines Partikels geben. Polarisationsabhängige Messungen an konjugierten Polymeren haben gezeigt, dass die Anisotropie in Emission höher sein kann als in Absorption [239]. Die Anregungsenergie kann also gerichtet auf wenige Bereiche des Moleküls konzentriert werden. In den betrachteten Nanopartikeln hätte dies eine Reduktion des Interaktionsvolumens der Annihilationspartner zur Folge. Bei der Verwendung der physikalischen Partikelgröße zur Berechnung des Annihilationskoeffizienten wird dieser, insbesondere bei großen Aggregaten, überschätzt. Je geringer der Interaktionsradius, und damit die Energietransferrate, eines Annihilationsprozesses ist, desto wichtiger ist die vorangehende Diffusion. Dies stünde mit der Beobachtung im Einklang, dass die Abhängigkeit von der Partikelgröße für die langsameren Prozesse SSA und STA stärker ausgeprägt ist als für die schnellere SPA.

Zusammengefasst besteht also gute Übereinstimmung zwischen den hier untersuchten mesoskopischen Nanopartikeln und Ensemblemessungen am Polymerfilm bezüglich der extrahierten Annihilationskoeffizienten. Typischerweise werden in Filmmessungen die relevanten Exziton-Exziton-Wechselwirkungen durch systematische Variation der induzierten Ladungsträger- oder Exzitonendichten bestimmt. Je mehr Exzitonen in ein bestimmtes Volumen eingebracht wurden, desto stärker ist der Effekt der bimolekularen Annihilation. In den hier gezeigten Messungen sind Mehrfachanregungen aufgrund der geringen Anregungsraten jedoch selten. Das Beispiel des Photon Antibunchings verdeutlicht, wie durch die Korrelationsanalyse gezielt diese seltenen Events herausgefiltert werden können. Die Anregungsdichte wird hier durch Variation des Interaktionsvolumens, also durch unterschiedliche Aggregatgrößen verändert. Die Annihilationsrate nimmt auch hier mit der Exzitonendichte und damit mit der Aggregatgröße ab. Dies kann direkt anhand der gemessenen Annihilationsraten  $k_{\text{SPA}}$ ,  $k_{\text{STA}}$  und  $k_{\text{SSA}}$  nachvollzogen werden. Weiterhin stellt sich jedoch die Frage, ob und inwiefern die Interaktion von Triplett-Exzitonen mit Polaronen die Photophysik in den Aggregaten beeinflusst. Die im vorangegangenen Abschnitt gemessenen Annihilationsraten stellen wichtige Parameter dar, die für die Interpretation der im Folgenden gezeigten Messungen erforderlich sind.

### 6.3 Triplett-Polaron-Annihilation

In einzelnen PhLPPP-Molekülen konnte die selektive Löschung von Triplett-Zuständen durch Polaronen beobachtet werden. Diese äußert sich in einer bimodalen Verteilung der zeitaufgelösten Bunchingamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$ . Dementsprechend werden die Intensitätsspuren einzelner LPPP-Aggregate in analoger Weise zu Abschnitt 5.3 analysiert. In Abbildung 6-7 sind Histogramme der



durchschnittlichen Amplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Balken) sowie von der zeitaufgelösten Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Balken) für die Proben EM,  $A_2$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{38}$  sowie  $A_{108}$  gezeichnet.

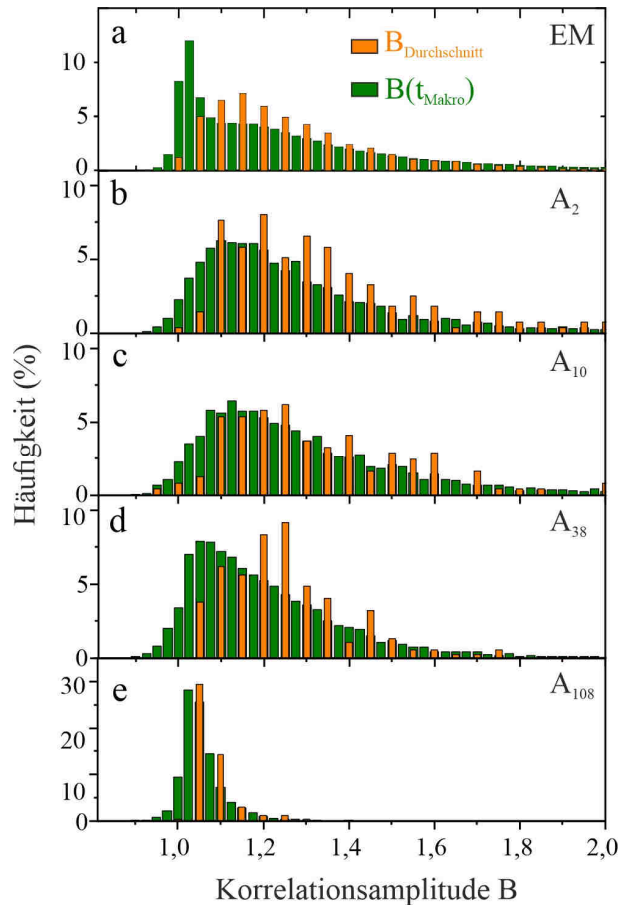


Abbildung 6-7 Verteilungen der Korrelationsamplituden in PhLPPP-Nanopartikeln: Histogramme der Korrelationsamplituden  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Balken) sowie der makrozeitabhängigen Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Balken) für die Proben EM,  $A_2$ ,  $A_{10}$ ,  $A_{38}$  und  $A_{108}$ . Alle Histogramme wurden auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte normiert. Die Anzahl der gemessenen Nanopartikel beträgt 1533, 173, 121, 186 und 116.

In einzelnen Molekülen ist die selektive TPA erneut durch den eindeutigen Peak bei  $B(t_{\text{Makro}}) \sim 1$  erkennbar, wobei für alle Moleküle gilt  $B_{\text{Durchschnitt}} > 1$ . Bei der Betrachtung der Proben  $A_2$  sowie  $A_{10}$  ändert sich dieses Verhalten signifikant. Die Histogramme über  $B_{\text{Durchschnitt}}$  und  $B(t_{\text{Makro}})$  sind nahezu identisch und zeigen einen Peak bei  $B = 1,1 - 1,2$ . Dies impliziert zum einen, dass in jedem einzelnen dieser Nanopartikeln deutliche Signaturen der STA festzustellen sind (vergleiche Abbildung 6-5 (a)) und dass diese über die Messzeit hinweg nahezu konstant bleiben. An dieser Stelle sei angemerkt, dass in  $A_2$  in Analogie zu einzelnen Molekülen wenige Partikel mit Bereichen II selektiver TPA beobachtet wurden, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit hierfür deutlich reduziert und in der Statistik nicht mehr eindeutig erkennbar.

Auch in  $A_{38}$  ist in jedem der gemessenen Punkte ein endlich hohes  $B_{\text{Durchschnitt}} > 1$  festzustellen. Allerdings ist die Verteilung der zeitaufgelösten Amplitude mit einem Peak bei  $B(t_{\text{Makro}}) = 1,05$  nun deutlich zu niedrigeren Werten hin verschoben. Die an  $A_{38}$  gemessenen Histogramme zeigen also, dass in dieser Probe, ähnlich wie in einzelnen Molekülen, zeitliche Veränderungen der Korrelationsamplitude auftreten können. Mit weiterer Zunahme der Partikelgröße in  $A_{108}$  sind sowohl die Werte  $B_{\text{Durchschnitt}}$  als auch die zeitaufgelöste Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  weiter zu geringen Werten nahe eins verschoben. Die Signatur der STA ist in großen Nanopartikel zwar noch nachweisbar jedoch nur schwach ausgeprägt.

Diskussion

Bei der Analyse der zeitaufgelösten Korrelationsamplitude ist bereits in kleinen Aggregaten eine bimodale Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  nicht mehr eindeutig erkennbar (vergleiche Abbildung 6-7 (b)). Das Auftreten der, in einzelnen Molekülen beobachteten, selektiven TPA ist also signifikant reduziert. Nimmt die Aggregatgröße weiter zu, unterliegen jedoch  $B(t_{\text{Makro}})$  und  $B_{\text{Durchschnitt}}$  nicht mehr der gleichen Verteilung. Es findet sich in  $A_{38}$  – ähnlich zu einzelnen Molekülen – ein Häufungspunkt von  $B(t_{\text{Makro}})$  nahe Eins. Jedoch ist bei der Interpretation dieses Ergebnisses auch die Stärke der SPA zu berücksichtigen, was anhand einer Beispielspur, gemessen an  $A_{38}$  unter Stickstoffatmosphäre, in Abbildung 6-8 illustriert wird. Deutlich erkennbar ist der Wechsel zwischen Bereichen hoher und niedriger PL-Intensität.

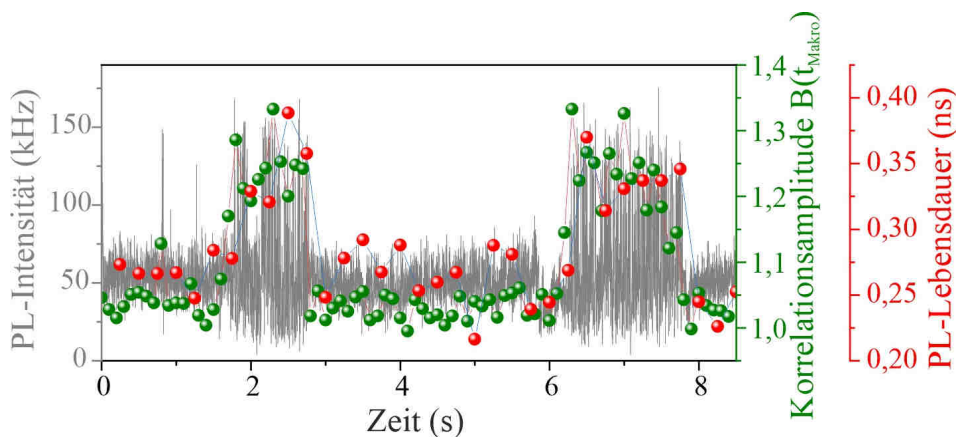


Abbildung 6-8 Korrelierte Dynamik von  $\tau_{PL}$  und  $B(t_{\text{Makro}})$ : Intensitätsspur eines  $A_{38}$ -Aggregates (grau) in Intervallen zu 1 ms mit überlagerter zeitaufgelöster Korrelationsamplitude (grün) sowie der PL-Lebensdauer (rot) gemessen unter Stickstoffatmosphäre. Deutlich sichtbar sind Änderungen des Blinkverhaltens sowie der maximalen PL-Intensität, welche mit korrelierten Sprüngen in  $B(t_{\text{Makro}})$  (grün) sowie in  $\tau_{PL}$  (rot) verknüpft sind.

Dieser Wechsel kann aufgrund der Länge der Bereiche eindeutig auf die fluoreszenzlöschende Wirkung von Polaronen zurückgeführt werden, wie zusätzlich am Rückgang der PL-Lebensdauer (rote Punkte) deutlich wird. Der überlagerte Verlauf von  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Punkte) zeigt, dass Bereiche hoher Intensität auch eine hohe und von Eins verschiedene Korrelationsamplitude aufweisen. In Bereichen niedriger Intensität, also unter Einwirkung von SPA, ist  $B(t_{\text{Makro}})$  deutlich reduziert. Dieser Umstand kann durch Betrachtung der beteiligten Übergangsraten erklärt werden. Die Rate  $k_{\text{SPA}}$  führt

zu einer Verringerung der PL-Lebensdauer, wie bereits in Abschnitt 6.2.1 aufgezeigt wurde. Zum einen hat dies nach Gleichung (3-17) eine stark verringerte Triplett-Generationsrate (erhöhte An-Zeit) zur Folge. Zum anderen wird die Effizienz der eigentlichen STA in gleicher Weise reduziert, was nach Gleichung (3-25) eine weitere Abnahme der Korrelationsamplitude zur Folge hat. In großen Aggregaten  $A_{108}$  ist die Signatur der STA durch die weitere Verringerung von  $k_{STA}$  in der Photonenkorrelation nur schwach ausgeprägt. Auch hier kann keinerlei selektive TPA beobachtet werden. Dieses Verhalten geht bei der Aggregation mehrerer LPPP-Ketten gänzlich verloren, wie an dem Datensatz zu  $A_2$  bereits ersichtlich ist.

## 6.4 Zusammenfassung und Interpretation

Zur Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen exzitonischen Zuständen und Polaronen wurden verschieden große Nanopartikel, bestehend aus einer bekannten Zahl an einzelnen PhLPPP-Molekülen, hergestellt. Durch Analyse der Emissionsspektren sowie der PL-Lebensdauer konnte zunächst gezeigt werden, dass sich in diesem Molekülsystem durch Aneinanderlagerung einzelner Ketten keine signifikante elektronische Kopplung ausbildet. Dies ist besonders für FRET getriebene Annihilationsprozesse entscheidend, da deren Effizienz, wie in Kapitel 2.2.1 erläutert wurde, stark von spektralem Profil und Oszillatorstärke der beteiligten Zustände abhängig ist, welche beide durch elektronische Kopplung beeinflusst werden können.

Zum einen kann die Erhaltung der spektroskopischen Eigenschaften nach der Aggregation mit der rigiden leiterartigen Struktur von LPPP verknüpft werden. Die gerade Ausrichtung des Molekülrückgrats bedingt effiziente intramolekulare Kopplung vom J-Typ. Diese rigide Struktur bleibt auch in den Aggregaten erhalten. Weiterhin kann nach Abschnitt 6.1 gefolgert werden, dass der intermolekulare Abstand zwischen den einzelnen Polymerketten groß genug ist, sodass keine H-Aggregation auftritt. Dies ist insbesondere erstaunlich, da zugleich effizienter Energietransfer innerhalb der Aggregate auftritt, wie die Messung des Photon Antibunchings an  $A_{108}$  bestätigten. Ein Nanopartikel, welches aus über 100 einzelnen Ketten aufgebaut ist, zeigt im Mittel nur eine Anzahl von 2,7 unabhängigen Emittoren (vergleiche Abbildung 6-4 (a)). Durch die Summe dieser Eigenschaften ist LPPP somit ein hervorragendes Materialsystem, um sowohl EEA als auch die Wechselwirkung mit Polaronen systematisch als Funktion der Aggregatgröße untersuchen zu können. Hierzu wurden zunächst die relevanten Raten für SSA, STA sowie SPA bestimmt. Durch Referenzieren der Annihilationsraten auf das jeweilige Aggregatvolumen wurden die Annihilationskoeffizienten errechnet und mit Literaturwerten verglichen. Die hier gezeigten Messungen weisen gute Übereinstimmungen zu den veröffentlichten Werten im Ensemble auf.

Die Untersuchungen zur TPA ergaben, dass bereits kleine Aggregate deutliche Unterschiede zu einzelnen PhLPPP-Molekülen aufzeigen. Die selektive TPA in einzelnen Ketten ohne gleichzeitige Interaktion mit angeregten Singulett-Zuständen konnte in  $A_2$  nicht statistisch nachgewiesen werden. Die Raten für STA und SPA übersteigen in einzelnen Molekülen sowie in  $A_2$  die strahlende Rate deutlich. Der einzige signifikante Unterschied zwischen  $EM$  und  $A_2$  ist also der Zusammenbruch der bimodalen Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  im Nanopartikel (vergleiche Abbildung 6-7). Diese Beobachtung bekräftigt, dass die selektive TPA strikt auf einzelne Moleküle begrenzt ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die erhöhte intermolekulare Beweglichkeit von Singulett-Exzitonen. Durch diese können Singuletts mit erhöhter Wahrscheinlichkeit den Interaktionsradius eines entstandenen Polarons

unterschreiten. Hierdurch würde die gleichzeitig auftretende TPA verborgen bleiben, da der Photonenstrom durch die hohe SPA-Rate zusammenbricht und keine Werte  $B(t_{\text{Makro}}) \approx 1$  erhoben werden können. Erst in größeren Partikeln sind, bedingt durch die verringerte Effizienz der SPA, Zeitbereiche mit signifikant verringerter Korrelationsamplitude erkennbar. Die geringe Fluoreszenzlebensdauer dieser Bereiche wirkt sich allerdings auch auf die Triplett-Generationsrate sowie die Effizienz der STA insgesamt aus, was bereits für sich genommen einen Einbruch von  $B(t_{\text{Makro}}) \rightarrow 1$  zur Folge hat (vergleiche Abbildung 6-8). Eine eindeutige Zuordnung und Quantifizierung der TPA ist somit in den vorgestellten Nanopartikeln nur bedingt möglich.

Besonders hervorzuheben ist jedoch der Nachweis von STA in jedem der gemessenen Nanopartikel. Obwohl mit der Aggregatgröße auch eine Abnahme von  $k_{\text{STA}}$  verbunden ist, kann dennoch das Triplett-Blinken anhand der Bunchingamplitude in allen Proben nachvollzogen werden. Es konnten somit keinerlei Anzeichen auf eine Beeinflussung des Triplett-Zustandes durch das eingebrachte Palladium gefunden werden. Für einzelnen Molekülen konnte dies nach Abschnitt 5.5 durch zwei Aspekte begründet werden. Zum einen kann die Pd-Konzentration zu gering sein, um dieses in statistisch signifikanter Weise an einzelnen Ketten nachweisen zu können. Zum anderen könnte eine schnelle Überführung von angeregten Singulett-Zuständen nach  $T_1$  durch das Pd die Emissionsrate solcher Moleküle bis unter die Nachweisgrenze des experimentellen Aufbaus verringern. Die Berücksichtigung der Ergebnisse dieses Kapitels stellen jedoch einen Gegensatz hierzu dar. Besonders die Messreihe an  $A_{108}$  bietet durch die hohe Anzahl an eingehenden Molekülen der Aggregate statistisch relevante Aussagekraft. Ebenfalls ist eine vollständige Unterdrückung der PL eines Nanopartikels durch das Palladium bei der Berücksichtigung des Photon Antibunchings nicht plausibel. Die Beweglichkeit von Singulett-Exzitonen wäre nicht ausreichend hoch, damit diese stets den zu 0,5 Nanometern abgeschätzten Interaktionsradius des Pd [61] unterschreiten können. Als einzige Schlussfolgerung bleibt zu ziehen, dass nur ein geringer Teil aller in der Probe vorhandener Pd-Atome für die Interaktion mit Triplett-Zuständen verantwortlich ist. Dadurch, würde die effektive Dichte an relevanten Stellen erhöhter Spin-Bahn-Wechselwirkung zu gering sein, um diese mit den hier gezeigten Messmethoden darstellen zu können. Die Phosphoreszenz im Molekülfilm ist somit nur durch die außerordentlich hohe Diffusionslänge von Triplett-Exzitonen in LPPP von etwa  $L_D \approx 4 \mu\text{m}$  möglich. Erst diese effiziente Diffusion ermöglicht, dass  $T_1$ -Zustände an den wenigen relevanten Pd-Atomen zur Phosphoreszenz beitragen können

## 7 Zeitaufgelöste Photonenstatistik unter Doppelpulsanregung

Eine der wichtigsten Observablen in PL-Experimenten ist die Lebensdauer des betrachteten angeregten Zustandes. Zum einen gibt sie Aufschluss über die Kopplungsstärke zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Zum anderen kann die PL-Lebensdauer eines Fluorophors als Parameter herangezogen werden, um die Wechselwirkung eines Moleküls mit seiner dielektrischen Umgebung oder auch mit anderen Chromophoren zu untersuchen. Beispielsweise ist die Lebenszeit für bestimmte Klassen von Farbstoffen stark von der Viskosität der Umgebung abhängig [240]. So bietet der Einsatz solcher Farbstoffe als Fluoreszenzmarker in der Mikrobiologie die Möglichkeit, kleinste strukturelle Viskositätsunterschiede innerhalb einer Zelle räumlich darzustellen [241]. Weiterhin gibt die PL-Lebensdauer Aufschluss über die Kopplungsmechanismen zwischen einzelnen Chromophoren. Bei geringen Abständen zwischen parallel zueinander angeordneten Chromophoren wird durch H-Kopplung die strahlende Rate stark reduziert [161]. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann in diesem Fall (neben anderen Observablen) anhand einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer nachvollzogen werden. Auch in FRET-Experimenten wirkt sich die Transferrate  $k_{\text{FRET}}$  stark auf die Lebenszeit des Donors aus. Der Energieübertrag stellt für das Donor-Molekül einen weiteren strahlungslosen Zerfallsweg dar, wodurch dessen Lebensdauer deutlich reduziert wird [242].

Der experimentelle Zugang zu diesen Observablen ist durch zwei verschiedene Ansätze möglich. Einerseits kann nach gepulster Anregung der Fluoreszenzzerfall direkt durch geeignete Detektoren über die Zeit hinweg dargestellt werden. Nach Kapitel 3.2.2. spiegelt sich die erreichbare Zeitauflösung in der Antwortfunktion des Detektionssystems wider. Besonders auf Einzelmolekülebene finden Photonenlawinenbeschleuniger wegen ihren hohen Detektionseffizienzen eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Ihre Zeitauflösung ist jedoch fundamental limitiert und die Antwortfunktion ist endlich breit. Auch eine Rückfaltung des gemessenen Signals mit der IRF (siehe 3.2.2) kann aufgrund des „color“-Effektes die Zeitauflösung nur in beschränktem Maße erhöhen.

Ein alternativer Ansatz zur Darstellung zeitlicher Dynamiken ist auf der Anregungsseite gegeben. In sogenannten Anrege-Abfrage-Experimenten wird das untersuchte System durch einen intensiven Laserpuls, dem sogenannten Pump-Puls, in einen bestimmten Zustand gebracht. Ein weiterer Laserpuls, der Abfrage- oder Probe-Puls, trifft nach einer einstellbaren Zeit  $\Delta t$  auf die Probe und überprüft, welcher Zustand vorliegt. Durch Variation von  $\Delta t$  wird somit die Besetzung eines bestimmten Energieniveaus als Funktion der Zeit abgetastet. Der große Vorteil ist, dass keine detektorseitige Limitierung der Zeitauflösung mehr vorliegt. Diese hängt im Prinzip nur von den Pulslängen beider Laserstrahlen ab. Ein Beispiel für diese Art von Experimenten ist die Messung der transienten Absorption [243]. Es wird bei dieser Methode bestimmt, wie stark der Abfrage-Strahl – typischerweise weist dieser eine breite Spektralverteilung (Weißlicht) auf – mit oder ohne den Pump-Puls durch Absorption der Probe abgeschwächt wird. Der Unterschied zwischen den beiden Absorptionsspektren spiegelt, dargestellt als Funktion der Verschiebezeit  $\Delta t$ , die Zeitdynamik der beteiligten Zustände wider. Um diesen Kontrast deutlich herausstellen zu können, werden im Experiment typischerweise hohe Leistungsdichten verwendet [243]. Das System wird sozusagen stark „gepumpt“. Aufgrund dieser Tatsache werden Anrege-Abfrage-Experimente in der Regel auf dem Ensemble-Level durchgeführt.

In Einzelmolekülexperimenten ist jedoch die Anregungsrate typischerweise deutlich geringer als die Repetitionsrate des Anregungslasers. Durch zu hohe Anregungsleistungsdichten kann die Photostabilität und damit der zugängliche Beobachtungszeitraum signifikant verringert werden [224]. In der Literatur finden sich wegen diesen Schwierigkeiten nur vereinzelt Beispiele von Anrege-Abfrage-Experimente an isolierten mikroskopischen Systemen [244, 245].

In diesem Kapitel wird jedoch eine neue experimentelle Herangehensweise eingeführt, mit der an einzelnen Molekülen die Relaxation eines angeregten Zustandes zeitlich aufgelöst und dargestellt werden kann. Es kommt das Anregungsschema von Anrege-Abfrage-Experimenten auf Einzelmolekülebene zum Einsatz. Die Relaxation wird, wie im Folgendem erklärt wird, anhand des Grades des Photon Antibunchings dargestellt. Diese Messmethodik zeichnet sich dadurch aus, dass die erreichbare Zeitauflösung nur durch die Pulsbreite des Anregungslasers limitiert ist.

Nach der Vorstellung des zugrundeliegenden Prinzips werden Messungen mit dieser Methode anhand dreier verschiedener Systeme präsentiert. Als erstes wird die Fluoreszenzlebensdauer des Polymers PhLPPP gemessen, um die Ergebnisse mit herkömmlicher zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung vergleichen zu können. Anhand dieses Datensatzes werden zugleich wichtige Voraussetzungen und Grenzen der neuen Messtechnik erläutert und quantifiziert. Als zweites Anwendungsbeispiel wird die Lebensdauer des Donors in einem Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekül untersucht und damit auf die intramolekulare Energietransferrate geschlossen. Zuletzt erfolgt die Bestimmung der ultrakurzen PL-Lebenszeiten von einzelnen plasmonisch verstärkten Cy7-Farbstoffen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Datensätze wurden in Referenz [71] veröffentlicht.

### 7.1 Zugrundeliegendes Messprinzip

In den vorhergehenden Kapiteln wurde an mehreren Stellen die Bedeutung und Wichtigkeit des Photon Antibunchings herausgestellt. Abbildung 7-1 (a) zeigt die vereinfachte Repräsentation eines einzelnen Moleküls als Zwei-Niveau-System. Nach einer Anregung kann dieses strahlend zerfallen und ein Photon emittieren. Wird innerhalb kurzer Zeit  $\Delta t$  nach der Anregung, also einer Zeit, welche deutlich geringer als die Lebenszeit des angeregten Zustandes ist, ein weiterer Laserpuls auf das Molekül gelenkt, so kann keine weitere Absorption stattfinden. Nach einem Anregungszyklus zweier Pulse mit Ankunftszeitdifferenz  $\Delta t \ll \tau_{PL}$  wird lediglich ein einzelnes Photon emittiert, was zu ausgeprägtem Photon Antibunching führt. Mittels eines HBT-Aufbaus lässt sich dies in einem Korrelationshistogramm anhand des Verhältnisses von zentralen  $N_z$  zu lateralen Koinzidenzen  $N_l$  quantifizieren. Aus praktischen Gründen wird in diesem Kapitel jedoch das Koinzidenzverhältnis  $CR$  berechnet, welches sich schreiben lässt zu:

$$CR := 1 - \frac{N_z}{N_l} \quad (7-1)$$

Für den Fall von perfekter Einzelphotonenemission finden sich keinerlei zentrale Koinzidenzen, woraus ein Wert von  $CR \approx 1$  folgt. Wird jedoch der zeitliche Abstand zwischen beiden Anregungspulsen deutlich erhöht  $\Delta t > \tau_{PL}$ , so steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das System bei Eintreffen des zweiten Pulses bereits in den Grundzustand zerfallen ist. Es kann somit wieder angeregt werden, was die Detektion zweier Photonen nach einem Doppelpulszyklus ermöglicht. In diesem Grenzfall gibt es keinen

Unterschied im gemessenen Photonenstrom des Zwei-Niveau-Systems im Vergleich zu der Anregung von zwei unabhängigen Emittoren mit einem einzelnen Laserpuls. Das Koinzidenzverhältnis nimmt also nach Gleichung (3-9) mit zunehmender Verschiebezeit bis zu einem Wert von  $CR \approx 0,5$  ab.

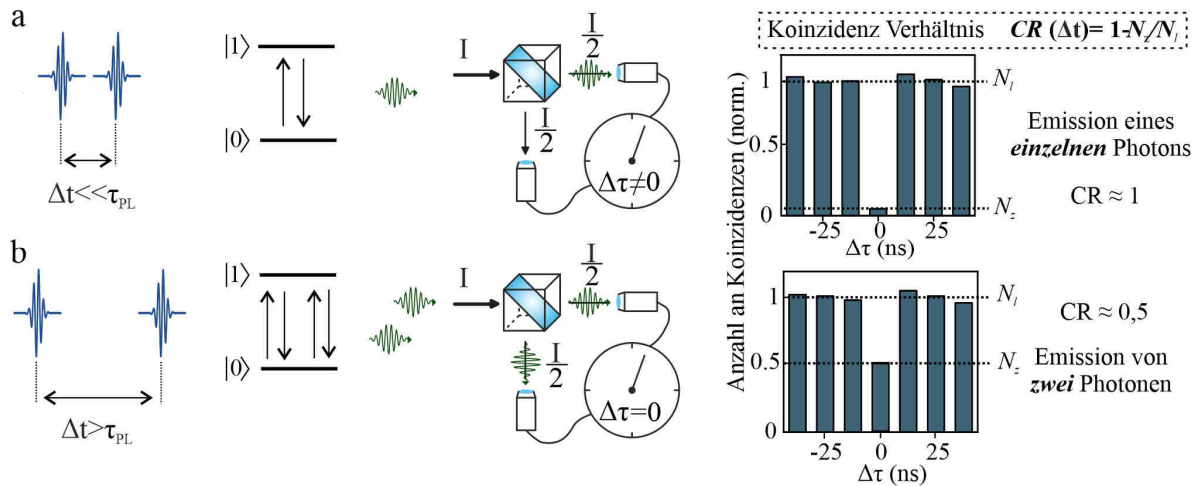


Abbildung 7-1 Schematische Darstellung der Korrelationsanalyse unter Doppelpulsanregung: (a) Anregung eines einzelnen Emitters mit zwei aufeinanderfolgenden Pulsen mit Zeitversatz  $\Delta t \ll \tau_{PL}$ . Nach der Anregung kann nur ein einzelnes Photon emittiert und an einem von zwei Detektoren gemessen werden. Das Korrelationshistogramm zeigt ein stark reduziertes zentrales Niveau, wodurch ein Koinzidenzverhältnis von  $CR \approx 1$  erreicht wird. (b) Bei erhöhtem Zeitversatz  $\Delta t > \tau_{PL}$  kann der Emitter erneut angeregt werden. Die Emission zweier Photonen wird ermöglicht und es gilt  $CR \approx 0,5$ .

Das Koinzidenzverhältnis verändert sich in Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer bei einer Variation des Pulsabstandes  $CR \rightarrow CR(\Delta t)$ , gemäß:

$$CR(\Delta t) = (CR)_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{PL}}\right) + CR(\infty) \quad (7-2)$$

Die Parameter  $(CR)_0$  und  $CR(\infty)$  markieren den dynamischen Bereich, über den das Koinzidenzverhältnis mit  $\Delta t$  variieren kann. Für ein perfektes Zwei-Niveau-System finden sich Werte von  $(CR)_0 = CR(\infty) = 0,5$ . Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird jedoch gezeigt, dass dieser dynamische Bereich stark von vielerlei Parametern abhängen kann. Dazu gehören das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis (SHV) oder auch Exziton-Exziton-Wechselwirkungen innerhalb des betrachteten Systems.

### 7.1.1 Vergleich mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung

Das Polymer PhLPPP wird zunächst in diesem Abschnitt als Modellmolekül gewählt, um das vorgestellte Messprinzip zu veranschaulichen. Zu diesem Zweck erfolgte eine Aufspaltung des Anregungslasers in zwei Teilstrahlen, wobei einer von diesen um eine definierte Zeit verzögern

werden soll. Dies geschieht mit einer einstellbaren Verzögerungsstrecke<sup>1</sup>, welche hierzu in den experimentellen Aufbau integriert wurde. Nach dem Zusammenführen beider Strahlen, wird der Laser in das Mikroskop eingekoppelt. Die Polarisation beider Teilstrahlen wurde mittels eines Glan-Thompson-Prismas angeglichen und mit einem  $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiertes Licht eingestellt. Dies ist nötig, damit alle Moleküle eine vergleichbare Anregungswahrscheinlichkeit von beiden Strahlen erfahren.

Weiterhin wurde überprüft, dass beide Teilstrahlen in der fokalen Ebene des Objektivs exakt auf denselben Punkt fokussiert werden. Dies soll erneut identische Anregungsraten durch beide Strahlen sicherstellen. In Abbildung 7-2 ist die Intensitätsspur eines einzelnen LPPP-Moleküls zu sehen, bei dem die einzelnen Teilstrahlen abwechselnd blockiert wurden. Zu sehen ist, wie die Signalstärke in beiden Fällen identisch ist. Diese Kontrollmessung wurde für alle in diesem Kapitel präsentierten Datensätze im Voraus durchgeführt. Unterscheiden sich die Anregungswahrscheinlichkeiten für beide Teilstrahlen, so ändert sich der dynamische Bereich, über den sich  $CR(\Delta t)$  erstrecken kann und eine quantitative Interpretation der Daten wird erschwert. Ungleiche Anregungsraten beider Teilstrahlen würden zu einer Erhöhung des Sättigungswertes  $CR(\infty) > 0,5$  eines perfekten Einzelphotonenemitters führen.

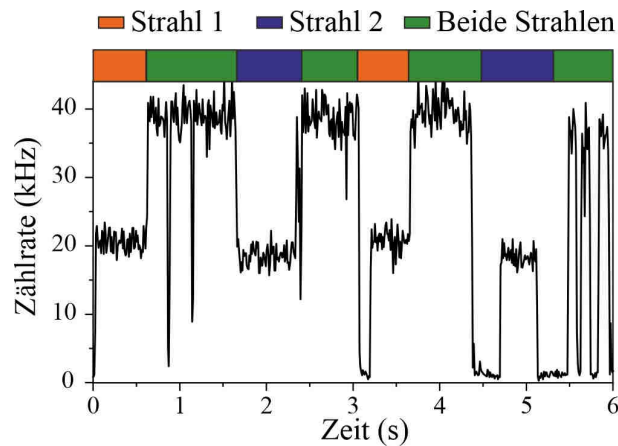


Abbildung 7-2 Kontrollmessung zur Bestimmung der Anregungswahrscheinlichkeiten jedes der Teilstrahlen an einem einzelnen LPPP-Molekül: Die Intensitätsspur des Moleküls ist mit einer Zeitauflösung von 10 ms angegeben. Farbige Markierungen kennzeichnen Bereiche mit Anregung durch Laserstrahl 1 (orange), Laserstrahl 2 (blau) oder beiden Strahlen (grün).

Als nächster Schritt wurde das Photon Antibunching bei einem Zeitversatz von  $\Delta t = 0$  ps an PhLPPP gemessen, wie in Abbildung 7-3 dargestellt ist. Die Probe wurde hierzu unter Verwendung des MaiTai-Lasers bei einer Wellenlänge von 405 nm und einer Leistungsdichte von  $400 \text{ Wcm}^{-2}$  ( $200 \text{ Wcm}^{-2}$  je Teilstrahl) angeregt. Aus den Intensitätsverläufen einzelner Moleküle (a) kann das Korrelationshistogramm (b) sowie die durchschnittliche PL-Zerfallskurve (c) errechnet werden. Erneut kann nahezu perfekte Einzelphotonenemission beobachtet werden. Mit einem Koinzidenzverhältnis von  $CR = 0,96$  liegt PhLPPP nahe an dem zu erwartenden theoretischen Wert von  $CR_{\text{Theo}} = 0,97$  für einen Emittter bei dem gegebenen Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis. Zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer werden Stücke aus den PL-Zerfällen, wie im Einsatz (a) gezeigt ist, geschnitten und in Abbildung

<sup>1</sup> PMT160-L100 (Hersteller: Steinmeyer Mechatronik GmbH)



7-3 (c) (graue Linien) überlagert. Durch monoexponentielle Anpassung (rot) des gemittelten Zerfalls (schwarz) wird ein Wert von  $\tau_{\text{PL}} = 409 \pm 1$  ps, gefunden. Da die Lebenszeit ausreichend hoch ist, kann der Fluoreszenzzerfall ohne signifikante Limitierung durch die Antwortfunktion des verwendeten Detektors ( $\pi$ -SPAD-20) aufgelöst werden (vergleiche Abbildung 3-5).

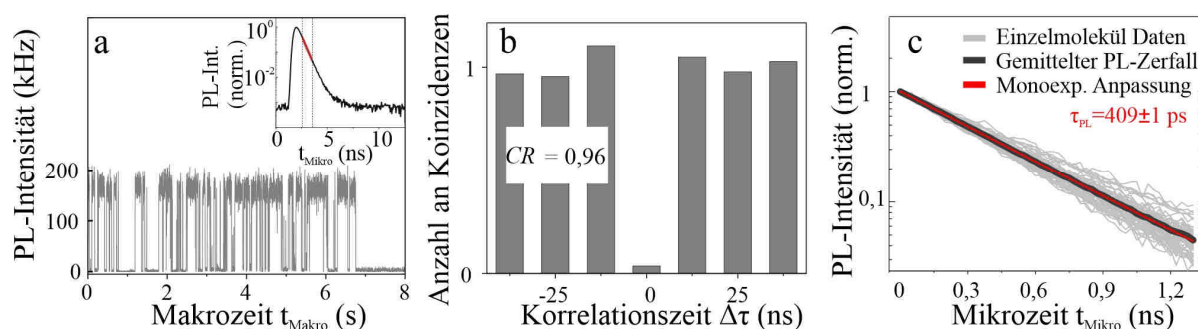


Abbildung 7-3 Analyse einzelner PhLPPP-Moleküle unter Doppelpulsanregung: (a) Intensitätsspur eines einzelnen PhLPPP-Moleküls mit zugehöriger PL-Zerfallskurve. (b) Über 382 Moleküle gemittelt Korrelationshistogramm mit Koinzidenzverhältnis  $CR = 0,96$ . (c) Ausschnitte der PL-Zerfallskurven einzelner PhLPPP-Ketten (graue Linien) und deren Mittelwert (schwarze Linie). Eine monoexponentielle Anpassung (rot) liefert einen Wert von  $\tau_{\text{PL}} = 409 \pm 1$  ps.

Dies bietet nun die Möglichkeit, die Fluoreszenzlebenszeit über den Verlauf von  $CR(\Delta t)$  zu bestimmen und die Ergebnisse mit TCSPC-Daten vergleichen zu können, wobei hierzu folgendes Vorgehen angewandt wurde. Für feste Werte der Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen beiden Pulsen wurden je mindestens 100 einzelne Moleküle gemessen. Für jedes Molekül kann nun das Koinzidenzverhältnis  $CR(\Delta t)$  bei der verwendeten Zeitdifferenz  $\Delta t$  errechnet werden.

In Abbildung 7-4 (a) sind Histogramme von  $CR(\Delta t)$ -Werten einzelner Moleküle für Verzögerungszeiten  $\Delta t$  im Bereich von 0-1200 ps gezeichnet. Für  $\Delta t = 0$  liegen alle  $CR$ -Werte nahe an  $CR = 1$ . Bei der Ankunft des zweiten Pulses ist das Molekül immer noch im angeregten Zustand und es erfolgt keine Emission zweier Photonen. Mit zunehmender Verschiebezeit  $\Delta t$  ist deutlich erkennbar, wie die Verteilung von  $CR$  zu geringeren Werten hin abnimmt. Für  $\Delta t = 1200$  ps nähert sich die Verteilung an einen Wert von  $CR = 0,5$  an.

Hier ist der PL-Zerfall beinahe vollständig abgeschlossen, wodurch der zweite Puls eine weitere Anregung induzieren kann. Nach einem Anregungszyklus können also zwei Photonen detektiert werden. Um für jedes Histogramm einen repräsentativen Wert zu erhalten, werden den Datensätzen je eine Gaußkurve angepasst (Abbildung 7-4 (a) - rote Linien). Somit können die Zentralpositionen der Gaußkurven mit deren zugehörigen Standardfehlern als Funktion der verwendeten Verzögerungszeit  $\Delta t$  aufgetragen werden (Abbildung 7-4 (b)). Eine monoexponentielle Anpassung von  $CR(\Delta t)$  gemäß Gleichung (7-2) liefert eine Zerfallskonstante von  $\tau_{\text{PL}} = 405 \pm 8$  ps. Dieses Ergebnis zeigt im Rahmen des Fehlers exzellente Übereinstimmung mit konventionellen TCSPC-Daten.

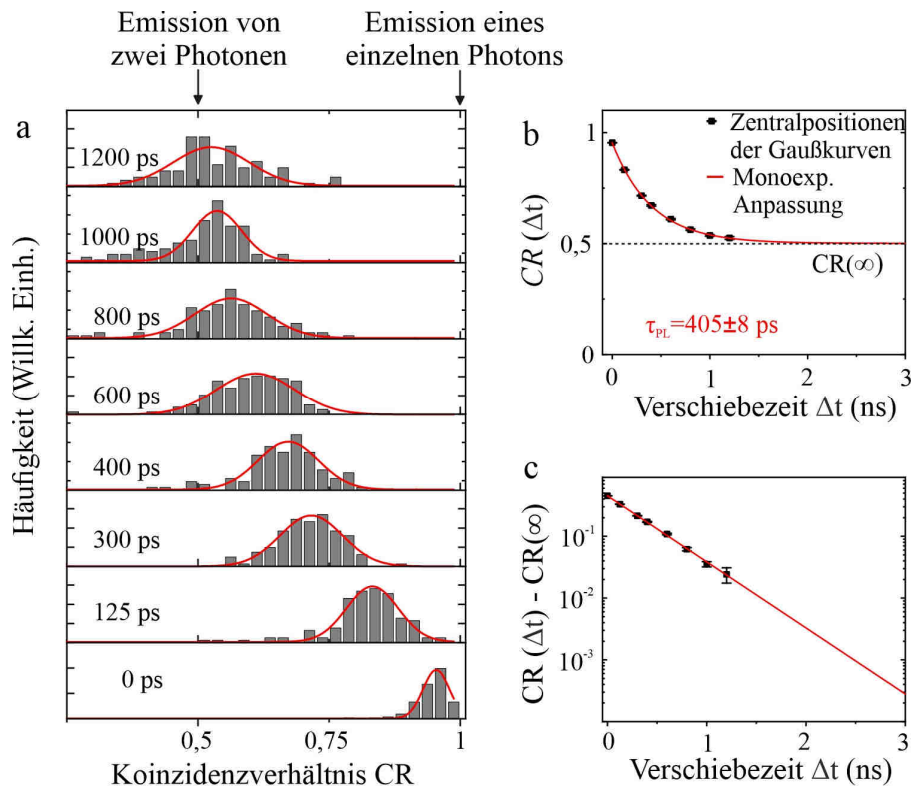


Abbildung 7-4 Photonenstatistik von PhLPPP für verschiedene Verzögerungszeiten: (a) Histogramme von Einzelmolekül CR-Werten von PhLPPP für verschiedene Verzögerungszeiten mit angepassten Gaußkurven (rote Linien). Der Wert von  $\Delta t$  ist im jeweiligen Histogramm angegeben. In jedes Histogramm gehen mindestens 100 einzelne Moleküle ein. (b) Zentralpositionen der  $CR(\Delta t)$ -Verteilungen aufgetragen gegen die Verschiebezeit  $\Delta t$  mit monoexponentieller Anpassung (rot). (c) Darstellung von  $CR(\Delta t)$  nach Subtraktion des Sättigungswertes  $CR(\infty)$  auf einer semilogarithmischen Skala.

Für einen graphischen Vergleich beider Datensätze wird von  $CR(\Delta t)$  der aus der exponentiellen Anpassung gewonnene Sättigungswert  $CR(\infty)$  subtrahiert und auf einer semi-logarithmischen Skala aufgetragen (Abbildung 7-4 (c) und Abbildung 7-5). Zusätzlich wird die mittels TCSPC in Abbildung 7-3 (c) bestimmte mittlere Zerfallskurve mit  $CR(\Delta t)$  überlagert (Abbildung 7-5 schwarze Linie). Die aus beiden Messreihen extrahierten Zerfallskonstanten sind den jeweiligen Kurven zugeordnet.

### Diskussion

Das Koinzidenzverhältnis  $CR$  einzelner PhLPPP-Moleküle konnte gezielt durch Anregung mit zwei Laserpulsen in Abhängigkeit ihrer Ankunftszeitdifferenz  $\Delta t$  beeinflusst werden. Die annähernd perfekte Einzelphotonenemission in LPPP (vergleiche Abschnitt 4.2.3) hat zur Folge, dass der in Abbildung 7-1 vorgestellte dynamische Bereich eines Zwei-Niveau-Systems unter Doppelpulsanregung  $(CR)_0 \approx CR(\infty) \approx 0,5$  im Experiment nachgewiesen werden konnte (vergleiche Abbildung 7-4). Ein Vergleichsmessung mit herkömmlicher zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung bestätigte, dass die resultierende Kurve  $CR(\Delta t)$  gemäß der Fluoreszenzlebensdauer exponentiell abfällt. Deutlich ist erkennbar, dass beide Datensätze in Abbildung 7-5 der gleichen zeitlichen Dynamik unterliegen.

An den Zahlenwerten der bestimmten Zerfallskonstanten ist jedoch erkennbar, dass der Messfehler der mittels Photonenkorrelation bestimmten Lebensdauer deutlich größer ist. Aus diesem Grund, werden nun anhand des Datensatzes für das Polymer PhLPPP die Grenzen, Limitierungen und Stärken der hier präsentierten Messmethode der Doppelanregung FeDEX<sup>i</sup> weiter erläutert.

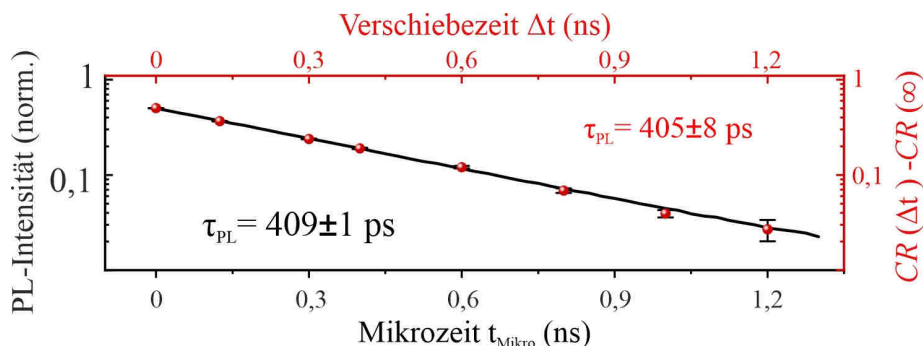


Abbildung 7-5 Zerfallskinetik des angeregten Zustandes von PhLPPP: Die gezeigten Datensätze wurden mit konventioneller TCSPC (schwarz) und mittels Doppelpulsanregung (rot) gemessen.

### 7.1.2 Limitierungen der Lebenszeitmessung unter Doppelpulsanregung

Zunächst einmal ist erneut hervorzuheben, dass das Grundprinzip von FeDEX auf der Analyse von Photonenstatistik beruht. Die endlich hohe Anzahl der Koinzidenzen in den betrachteten Korrelationshistogrammen bedingt statistische Schwankungen, die sich vor allem bei der Bestimmung der zentralen Koinzidenzen  $N_z$  bemerkbar machen und sich auf das errechnete Korrelationsverhältnis  $CR$  fortpflanzen. Besonders entscheidend ist der endliche Beobachtungszeitraum, über den ein Molekül zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Das Polymer PhLPPP kann bei der gegebenen Anregungsrate im Mittel über einen Zeitraum von 10-20 Sekunden gemessen werden. Die Emissionsrate (siehe Abschnitt 5.1) ist jedoch zu gering, um während dieser Zeit an einem einzelnen Molekül den Verlauf von  $CR(\Delta t)$  mit ausreichend hoher Messgenauigkeit nachvollziehen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Verteilung über viele  $CR(\Delta t)$ -Werte bei festgehaltener Verzögerungszeit bestimmt.

Bei der Fehleranalyse ist weiterhin das Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis (SHV) zu berücksichtigen. Nach Gleichung (3-10) hängt das zu erwartende Korrelationsverhältnis  $CR$  für einen Emitter stark von diesem ab. In Abbildung 7-6 (a) sind in einem Streudiagramm die  $CR$ -Werte von 382 einzelnen Polymerketten gegen ihr jeweiliges SHV aufgetragen, wobei sich der Mittelwert zu  $CR = 0,96$  ergibt. Zusätzlich zeigt die rote Kurve den zu erwarteten Verlauf für einen einzelnen unabhängigen Emitter an. Die Datenpunkte unterliegen wegen der endlichen Anzahl an Koinzidenzen in den Korrelationshistogrammen einer gewissen Streuung. Näherungsweise folgt diese Verteilung jedoch dem theoretisch zu erwartendem Wert, wie anhand der über 50 Punkte gemittelten Durchschnittswerte erkennbar ist (grüne Punkte).

Allerdings zeigen Moleküle mit hohen Signalstärken eine signifikante Verringerung von  $CR$ . Dies kann mit Unterschieden in der Kettenlänge der Moleküle verknüpft werden. Für lange Polymerketten erhöht sich der Absorptionsquerschnitt deutlich und eine höhere Signalstärke kann beobachtet werden.

<sup>i</sup> Abkürzung aus dem Englischen: Femtosecond double excitation

Allerdings ist auch die Effizienz der Singulett-Singulett-Annihilation davon betroffen. Aufgrund der größeren Ausdehnung des Moleküls ist die Rate für SSA verringert, wodurch das Korrelationsverhältnis abnimmt.

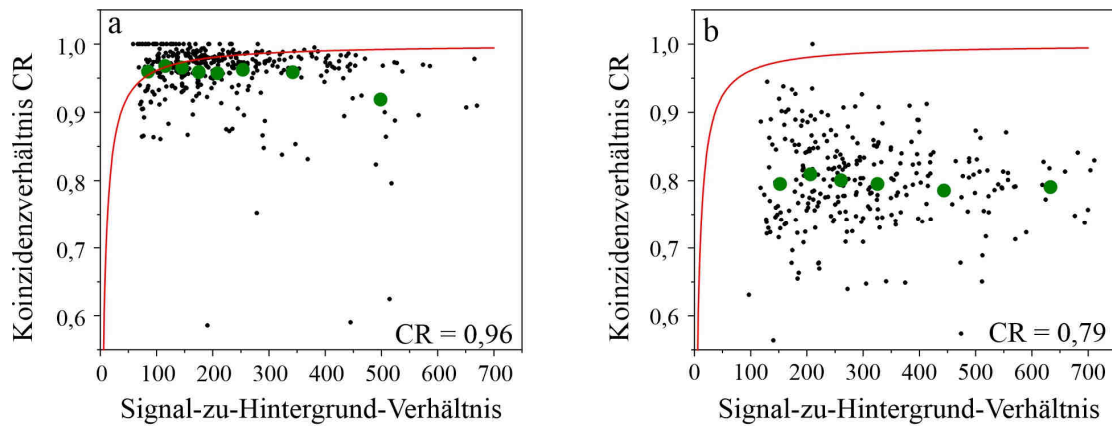


Abbildung 7-6 Einfluss von SHV und Pulsbreite auf Antibunchingmessungen: Koinzidenzverhältnisse einzelner LPPP-Moleküle (schwarze Punkte) aufgetragen gegen das jeweilige SHV bei 405 nm Anregungswellenlänge und  $400 \text{ Wcm}^{-2}$  Anregungsleistungsdichte gemessen mit dem fs-Lasersystem Maitai-BB (a) oder einer gepulsten Laserdiode (Picoquant LDH-C-405) (b). Grüne Punkte zeigen den Mittelwert errechnet über je  $\sim 50$  Moleküle. Die roten Kurven entsprechen dem theoretischen Wert eines einzelnen unabhängigen Emitters. Die 382 Moleküle aus (a) zeigen einen Mittelwert von  $CR = 0,96$ . Für die 286 in (b) gezeigten Moleküle beträgt der Mittelwert  $CR = 0,79$ .

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei dieser Art von Messung ist die Pulsbreite des Anregungslasers, insbesondere das Verhältnis dieser Größe zur Lebensdauer des angeregten Zustandes. Liegen beide Werte auf vergleichbaren Zeitskalen, so sind auch Mehrfachanregungen innerhalb eines einzelnen Pulses denkbar. Die Messpunkte aus Abbildung 7-6 (a) sind mit Hilfe eines gepulsten fs-Lasersystems aufgenommen, welches Pulse mit 80 fs Länge emittiert. Da diese Größe deutlich unterhalb der PL-Lebenszeit von PhLPPP liegt, ist die Wahrscheinlichkeit für Doppelanregung vernachlässigbar klein. Wird die gleiche Messung jedoch mit einer anderen Anregungsquelle wiederholt – konkret wurde hierzu eine Laserdiode mit zirka 50 ps Pulsbreite benutzt – so beeinflusst dies deutlich die Photonenstatistik. In Abbildung 7-6 (b) sind die resultierenden  $CR$  Werte für 286 einzelne LPPP-Moleküle gezeichnet. Das Koinzidenzverhältnis sinkt signifikant auf einen Mittelwert von  $CR = 0,79$ .

Die Pulsbreite des verwendeten Anregungslasers stellt also eine wichtige Grenze für den dynamischen Bereich von  $CR(\Delta t)$  dar. Aus diesem Grunde wurde die Pulsbreite des in dieser Arbeit verwendeten MaiTai-Lasers an der Probenposition bestimmt. Dies geschah durch Durchführung einer interferometrischen Autokorrelationsmessung [246] in kollinearier Geometrie bei den für diese Arbeit relevanten Laserwellenlängen 405 nm und 740 nm. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7-7 zusammengefasst.

Für die Anregungswellenlängen 405 nm und 740 nm wird die Emission eines auf dem Molekül Phenazin basierten Farbstoffes beziehungsweise des kommerziellen Farbstoffes Coumarin 30 unter Zwei-

Photonen-Anregung detektiert und als Funktion der Verschiebezeit  $\Delta t$  aufgezeichnet. Die Autokorrelationskurve bei 740 nm ist in Abbildung 7-7 (a) gezeigt. Um die Pulsbreite zu bestimmen, wurde auf den Datensatz eine Fourierfilterung angewandt, um den DC-Anteil herauszuarbeiten (siehe Abbildung 7-7 (b) und (c)).

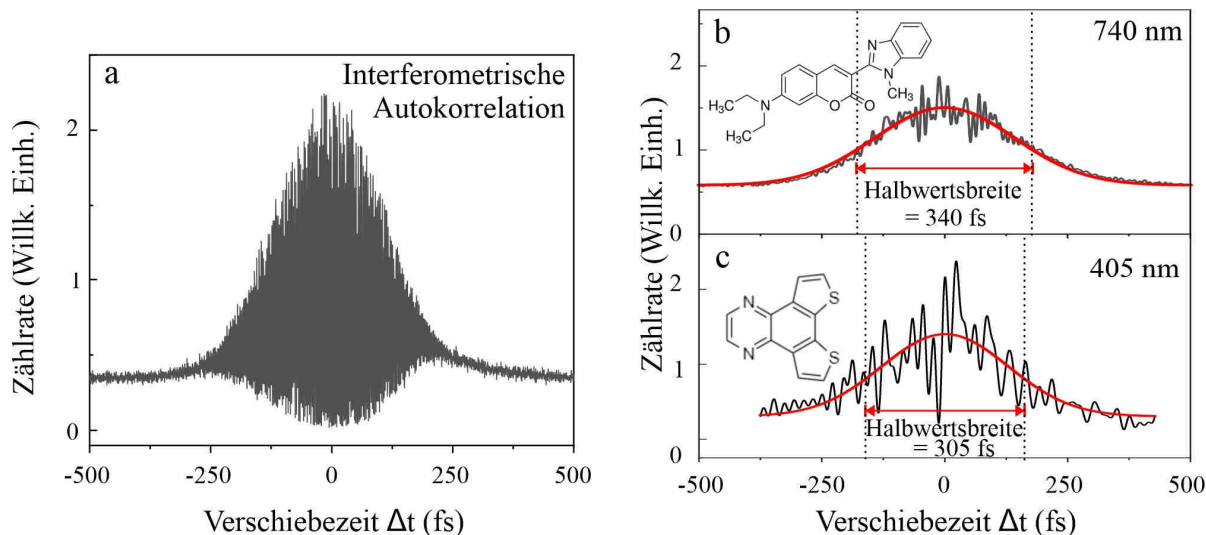


Abbildung 7-7 Messung der Pulsbreite des verwendeten MaiTai BB Lasers: (a) Interferometrische Autokorrelationsmessung unter Zwei-Photonen-Absorption des Farbstoffes Coumarin 30. (b) und (c) zeigen die fouriergefilterten Autokorrelationen (grau) bei den eingestellten Wellenlängen 740 nm und 405 nm. Die Halbwertsbreiten der Kurven ergeben sich durch Anpassung mit einer Gaußkurve (rot) zu 340 fs beziehungsweise 305 fs. Die Strukturformeln von Coumarin 30 (b) sowie des bei 740 nm verwendeten Phenazin Derivates (c) sind in den entsprechenden Teilbildern eingezeichnet.

Unter der Annahme eines gaußförmigen Pulses können durch Anpassung dieser Datensätze zunächst die Halbwertsbreiten der Autokorrelationen bestimmt werden. Es finden sich Werte der Halbwertsbreiten von 305 fs bei 405 nm sowie 340 fs bei 740 nm Anregungswellenlänge. Für einen gaußverteilten Puls steht die tatsächliche Pulsbreite des Lasers in einem  $\sqrt{2}$ -Zusammenhang zur Breite der Autokorrelation [247, 248], womit sich die Halbwertsbreiten der Pulse zu 240 fs (bei 740 nm) sowie 215 fs (bei 405 nm) ergeben.

Als letzten Punkt in diesem Abschnitt sei auf folgenden Aspekt hingewiesen. In multichromophoren Systemen wie PhLPPP findet bei gleichzeitiger Mehrfachanregung SSA statt. Diese stellt einen nicht-strahlenden Zerfallsweg dar, der sich besonders bei hohen Exzitonendichten, also bei hohen Anregungsraten, anhand einer deutlich reduzierten PL-Lebensdauer beobachten lässt [249-251]. Typischerweise liegt in Einzelmolekülexperimenten die Anregungsrate deutlich unterhalb der Repetitionsrate des Lasers. Die Anregungswahrscheinlichkeit pro Puls der in diesem Abschnitt gezeigten Messungen beträgt in etwa 0,01. Aus diesem Grund ist die gleichzeitige Formation mehrerer Exzitonen in dieser Art von Experiment extrem selten, da sie mit höheren Ordnungen der Anregungswahrscheinlichkeit skalieren. Die Häufigkeit einer Anregung von zwei Exzitonen wäre zum Beispiel proportional zum Quadrat der Anregungswahrscheinlichkeit. Nichtsdestotrotz ist die Korrelationsanalyse extrem sensitiv gegenüber diesen selten auftretenden Mehrfachanregungen.



Um eine mögliche Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer selbst und des Koinzidenzverhältnisses  $CR(\Delta t)$  von der Anregungsrate zu überprüfen, wurde eine Messreihe angefertigt und in dieser die Anregungsleistungsdichte über eine Größenordnung hinweg variiert. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 7-8 (a) gezeigt. Dargestellt sind die Verteilungen von  $CR$  bei einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 300$  ps für verschiedene Anregungsleistungen. Die Leistungsdichte wurde zu Werten von 200, 400, 800 und 2000  $Wcm^{-2}$  gewählt. In jedes Histogramm fließen mindestens 100 Moleküle ein und es kann erneut eine Anpassung mit einer Gaußkurve durchgeführt werden (rote Linien).

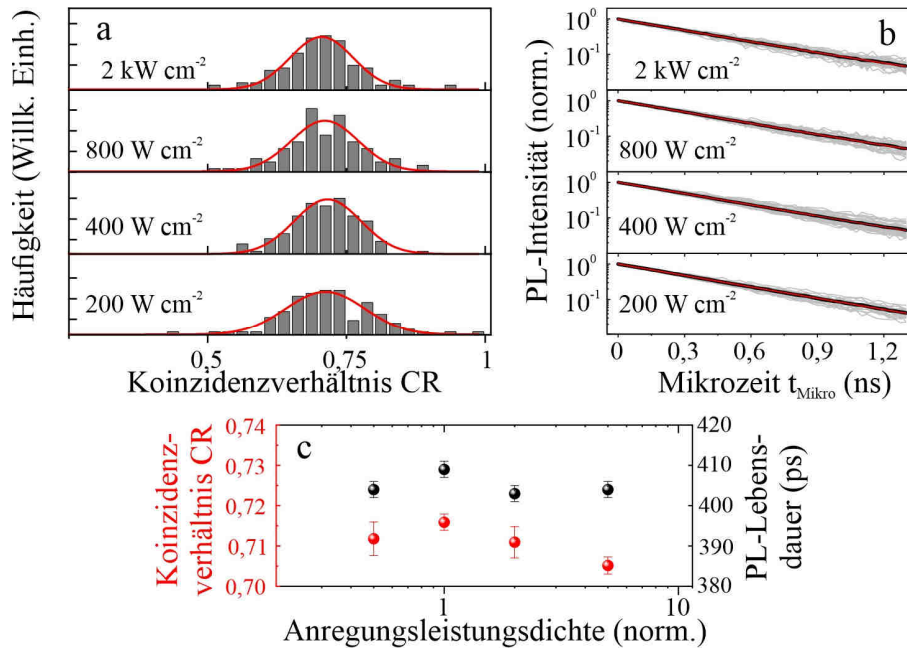


Abbildung 7-8 Leistungsabhängigkeit von  $CR$  und  $\tau_{PL}$ : (a) Histogramme von  $CR$  gemessen bei einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 300$  ps für verschiedene Anregungsleistungen. Die eingestellten Leistungsdichten sind in den jeweiligen Histogrammen angegeben. Die Zentralposition wird durch Anpassen einer Gaußkurve (rot) bestimmt. In jedes Histogramm fließen mindestens 100 Moleküle ein. (b) Extrahierte PL-Zerfälle (graue Linien) sowie deren Mittelwert (schwarz) mit monoexponentieller Anpassung (rot). (c) Mittleres Korrelationsverhältnis  $CR$  und mittlere PL-Lebensdauer  $\tau_{PL}$  aufgetragen gegen die Anregungsleistung. Die Anregungsleistungsdichte ist in Einheiten von  $400 Wcm^{-2}$  angegeben.

Weiterhin werden aus demselben Datensatz die PL-Zerfälle extrahiert (Abbildung 7-8 (b) - graue Linien) und gemittelt (schwarze Linien). Eine monoexponentielle Anpassung (rot gestrichelte Linie) ergibt die mittlere PL-Lebensdauer. In Abbildung 7-8 (c) sind die Zentralpositionen der Gaußverteilungen von  $CR$  sowie die mittlere Lebensdauer  $\tau_{PL}$  mit zugehörigem Anpassungsfehler gegen die verwendete Anregungsleistung aufgetragen. Für beide Größen ist keine systematische Abhängigkeit von der gewählten Leistung erkennbar. Das Koinzidenzverhältnis zeigt im Rahmen des Fehlers eine Streuung zwischen  $0,70 < CR < 0,72$ . Für die Lebenszeit findet sich ein Intervall von  $400 ps < \tau_{PL} < 410 ps$ .

### Diskussion

Die korrekte Interpretation von Antibunchingmessungen an einzelnen Molekülen erfordert exakte Kenntnis der experimentellen Gegebenheiten. Zu diesem Zweck wurde der Einfluss des Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisses, der Anregungsleistungsdichte und der Pulsbreite des verwendeten Lasers auf Korrelationsmessungen untersucht. Diese Ergebnisse sind allerdings nicht nur für die Methode der Lebenszeitbestimmung mittels Doppelpulsanregung von großer Relevanz. In Abbildung 7-6 wird deutlich, dass ganz allgemein bei der Bestimmung des Photon Antibunchings in gepulsten Experimenten die Wahl einer geeigneten Anregungsquelle entscheidend ist. Liegt die Fluoreszenzlebensdauer des betrachteten Emitters auf derselben Zeitskala wie die Laserpulsbreite, so können Mehrfachanregungen zu einer Verfälschung des Korrelationshistogramms (vergleiche Abbildung 7-6 (b)) führen. Dieses Problem besteht allerdings in Antibunchingmessungen unter Dauerstrichbetrieb des Anregungslasers nicht, da in diesen direkt die Wahrscheinlichkeit für erneute Anregungen anhand des exponentiellen Anstieges von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  gemäß der Fluoreszenzlebensdauer berücksichtigt wird. Jedoch ist dieses Vorgehen nur möglich, wenn die Zeitauflösung des verwendeten Detektors ausreichend hoch ist, um den PL-Zerfall und damit den Einbruch der Korrelationsfunktion für  $\Delta\tau \rightarrow 0$  unverfälscht abbilden zu können. Antibunchingmessungen an Molekülen mit extrem kurzen PL-Lebensdauern ( $\sim 10$  ps) sind demnach nur in gepulstem Laserbetrieb möglich. Weiterhin wurde in Abbildung 7-8 gezeigt, dass sowohl die PL-Lebensdauer als auch das Koinzidenzverhältnis  $CR$  keiner Leistungsabhängigkeit unterliegen. Dies gilt zumindest in dem für Einzelmolekülexperimente relevanten Bereich der Anregungsraten.

## 7.2 Zeitliche Auflösung von nichtstrahlenden Relaxationswegen

In Abschnitt 7.1 wurde FeDEX als neue experimentelle Herangehensweise eingeführt, mit der die Relaxation eines angeregten Zustandes über die Zeit dargestellt werden kann. Eine Messreihe an dem Polymer PhLPPP bestätigte, dass der Verlauf von  $CR(\Delta t)$  Rückschlüsse auf die Fluoreszenzlebenszeit zulässt. In diesem Kapitel liegt jedoch der Fokus auf der Darstellung von strahlungslosen Relaxationswegen eines angeregten Zustandes. Mithilfe von FeDEX wird der Energietransfer innerhalb einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (ADA) untersucht.

Die chemische Struktur des dazu verwendeten Moleküls ist in Abbildung 7-9 (a) gezeigt. Das Grundgerüst ist ein kurzes  $\pi$ -konjugiertes Oligomer, genauer gesagt handelt es sich um ein lineares Poly(para-Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen) (PEB) [252]. Es werden zwei verschiedene Proben mit 4 oder 8 Wiederholeinheiten betrachtet, wobei an beiden Enden dieser Oligomere je ein Bodipy-Farbstoff (Bodipyromethen) gebunden ist. Die Absorptions- und Emissionsspektren des isolierten Akzeptor-Farbstoffes sowie des Oligomers mit 8 Wiederholeinheiten sind in Abbildung 7-9 (b) und (c) gezeichnet. Das Oligomer zeichnet sich durch eine breite Absorptionsbande mit Maximum bei etwa  $\sim 450$  nm aus. Unter Anregung mit 405 nm ergibt sich das Emissionsspektrum mit Maximum bei  $\sim 475$  nm. Der hier verwendete Bodipy-Farbstoff weist seine Absorption und Emission bei niedrigeren Photonenenergien auf. Weiterhin sind die PL-Zerfallskurven beider Konstituenten in Toluol in Teilbild (d) zu sehen, wobei monoexponentielle Anpassungen Werte von  $\tau_{\text{PL}}^{\text{D}} = 0,47 \pm 0,01$  ns sowie  $\tau_{\text{PL}}^{\text{A}} = 3,2 \pm 0,07$  ns ergaben.

Die Absorptions- und Emissionsspektren beider ADA-Proben, welche entsprechend der Anzahl an Wiederholeinheiten der Oligomere im Folgenden als AD<sub>4</sub>A beziehungsweise AD<sub>8</sub>A bezeichnet werden, sind in Abbildung 7-9 (e) und (f) gezeigt. Die Spektren wurden in Toluol-Lösung erhoben. Die PEB-Oligomere zeigen ihr Absorptionsmaximum bei etwa 436 nm für AD<sub>4</sub>A beziehungsweise 446 nm für AD<sub>8</sub>A. Für alle Proben findet sich weiterhin ein Absorptionspeak der Bodipy-Farbstoffe bei 506 nm. Unter Anregung des Moleküls mit einer Wellenlänge von 405 nm – dies entspricht einer Anregung des Oligomers – kann ein PL-Spektrum gemessen werden, welches durch den Emissionspeak der beiden Farbstoffe dominiert wird (Emissionspeak bei 517 nm) [221]. Lediglich AD<sub>8</sub>A weist ein kleines Maximum bei etwa 474 nm auf, welches durch Emission des Oligomers bedingt ist (blau eingefärbter Bereich). Innerhalb beider Proben findet also effizienter Energietransfer vom Donor-Oligomer zu den Bodipy-Farbstoffen statt [221].

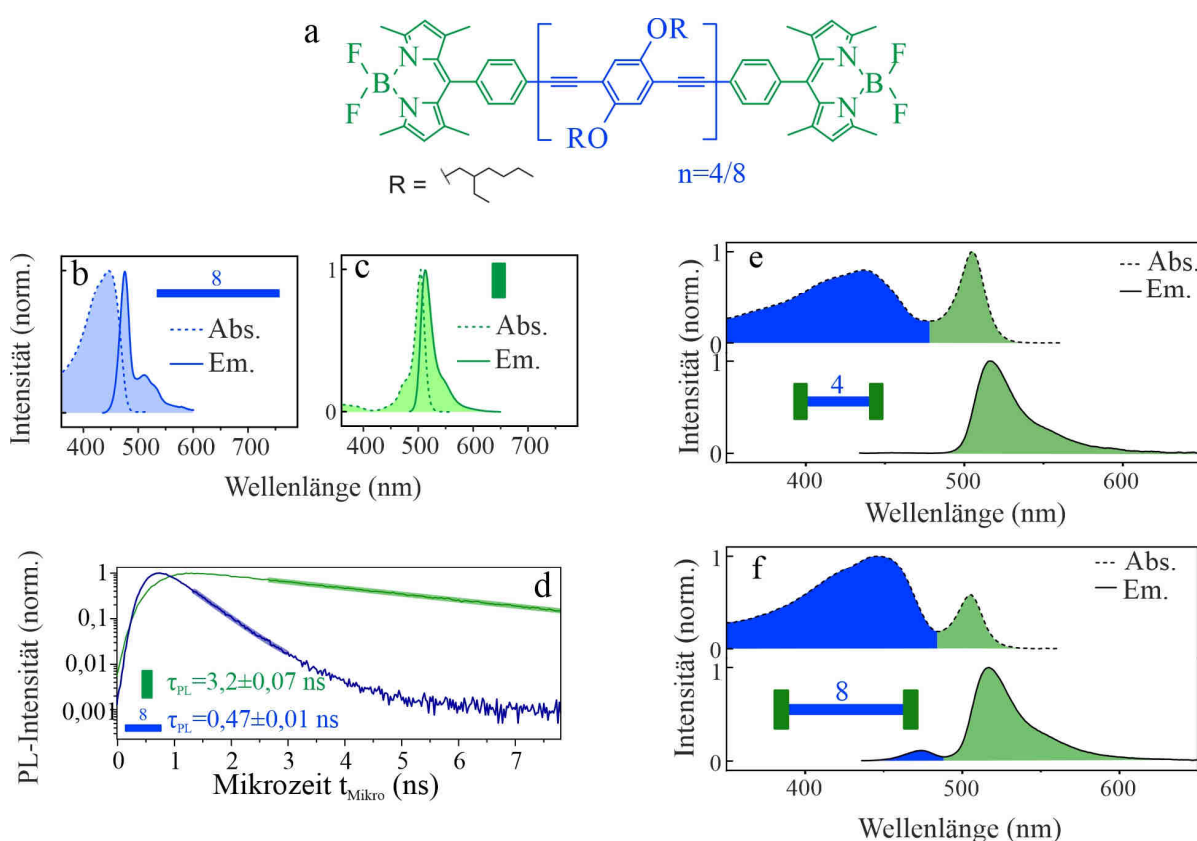


Abbildung 7-9 Charakterisierung der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle: (a) Chemische Struktur der betrachteten Moleküle. Der Donor (blau) besteht aus einem Poly(para-Phenylene-Ethynylene-Butadiinylene) Oligomer mit je 4 (AD<sub>4</sub>A) oder 8 (AD<sub>8</sub>A) Wiederholeinheiten, an dessen Enden je ein Bodipy Farbstoff angebracht ist. (b) und (c) Absorptions- und Emissionsspektren des isolierten Oligomers D<sub>8</sub> beziehungsweise eines Akzeptor-Farbstoffes A in Toluol. (d) PL-Zerfälle von D<sub>8</sub> und A in Toluol mit monoexponentiellen Anpassungen (dicke Linien). (e) und (f) Absorptions- und Emissionsspektren von AD<sub>4</sub>A bzw. AD<sub>8</sub>A in Toluol unter 405 nm Anregungswellenlänge.



## 7.2.1 Abschätzung der Transferraten und Messungen an immobilisierten Molekülen

Eine erste Abschätzung zur Effizienz dieses Energietransfers kann anhand des Emissionsspektrums von AD<sub>8</sub>A vollzogen werden. Hierzu werden die integrierten Fluoreszenzintensitäten von Donor und Akzeptor errechnet. Diese entsprechen den Flächen der in Abbildung 7-9 (c) farblich markierten Bereiche. So zeigt sich, dass die Akzeptor-Emission einen Anteil von etwa 95% des gesamten PL-Spektrums ausmacht. Diese Transfereffizienz kann nach Gleichung (2-26) durch das Verhältnis aus Transferrate  $k_{ET}$  und der Photolumineszenzrate  $k_{PL}$  ausgedrückt werden. Mit einem Wert von  $k_{PL}^{Donor} \approx (500 \text{ ps})^{-1}$  (vergleiche Abbildung 7-9 (d)) kann die Energietransferrate zu  $k_{ET} = (25 \text{ ps})^{-1}$  in AD<sub>8</sub>A abgeschätzt werden. Dieser Zahlenwert ist jedoch nur als erste grobe Abschätzung einzuordnen, da für eine exakte Berechnung der Transferrate weitere Parameter, wie etwa die Fluoreszenzquantenausbeuten von Donor und Akzeptor-Farbstoffen berücksichtigt werden müssten. Nach der Anregung des Donors mittels Doppelpulsanregung ist also Energietransfer zu einem der beiden Akzeptor-Farbstoffe auf der Zeitskala weniger Pikosekunden zu erwarten. Ist dieser Transferschritt bei Eintreffen des zweiten Laserpulses nach  $\Delta t$  abgeschlossen, kann das Oligomer erneut ein Photon absorbieren. Diese zweite Anregung steht nun für den verbleibenden Akzeptor zur Verfügung. In dieser Überlegung können sich beide Bodipy-Farbstoffe nach einem Doppelpuls mit hoher Verschiebezeit im angeregten Zustand befinden, wodurch die Emission zweier Photonen ermöglicht wird. Das Koinzidenzverhältnis  $CR(\Delta t)$  stellt somit eine Metrik dar, um die Lebenszeit des Donors, welche in diesem Falle durch eine hohe Energietransferrate dominiert wird, aufzulösen.

Dies wird überprüft, indem wie in Kapitel 7.1 die Werte  $CR(\Delta t)$  einzelner Moleküle als Funktion der Verzögerungszeit gemessen werden. In Abbildung 7-10 (a) sind die Histogramme über  $CR$ -Werten von AD<sub>4</sub>A bei Verschiebezeiten von 0 ps und 10 ps aufgetragen. Die Mittelwerte beider Verteilungen ergeben sich zu  $CR_{AD_4A}(0 \text{ ps}) = 0,90$  und  $CR_{AD_4A}(10 \text{ ps}) = 0,90$ . In gleicher Weise sind in Abbildung 7-10 (b) Daten von einzelnen AD<sub>8</sub>A-Molekülen für  $\Delta t = 0 \text{ ps}$  und  $\Delta t = 25 \text{ ps}$  gezeigt. Die Mittelwerte für AD<sub>8</sub>A ergeben sich zu  $CR_{AD_8A}(0 \text{ ps}) = 0,91$  sowie  $CR_{AD_8A}(25 \text{ ps}) = 0,89$ . Für alle gezeigten Datensätze betrug die Anregungsleistungsdichte  $1,6 \text{ kWcm}^{-2}$  bei  $405 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge.

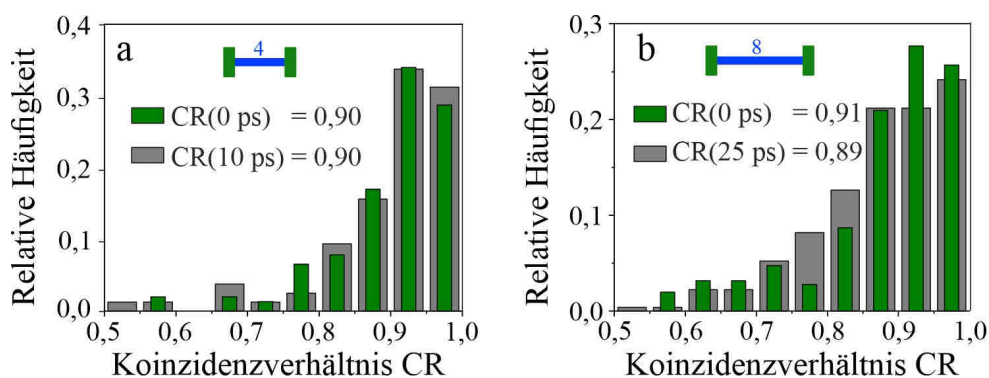


Abbildung 7-10 FeDEX an immobilisierten ADA-Molekülen: (a) Histogramme des Koinzidenzverhältnisses  $CR$  an AD<sub>4</sub>A für 153 Moleküle bei 0 ps (grün) und 160 Moleküle bei 10 ps Zeitverzögerung (grau). (b) Histogramme des Koinzidenzverhältnisses  $CR$  an AD<sub>8</sub>A für 253 Moleküle bei 0 ps (grün) und 269 Moleküle bei 25 ps Zeitverzögerung (grau). Die Mittelwerte sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben.

Diskussion

Das Koinzidenzverhältnis für AD<sub>4</sub>A beziehungsweise AD<sub>8</sub>A liegt für  $\Delta t = 0$  ps nahe an dem zu erwartendem Wert von CR für einen unabhängigen Emittor bei gegebenen SHV. Jedoch konnte unter einer Variation der Verzögerungszeit  $\Delta t$  keine signifikante Veränderung des Koinzidenzverhältnisses beobachtet werden. Im Gegensatz zum strahlenden Zerfall in PhLPPP (siehe Abschnitt 7.1) muss sich das hier betrachtete Molekül – genauer gesagt die beiden Akzeptoren – bei der zweiten Anregung im Allgemeinen nicht im Grundzustand befinden. Durch den Energietransfer wird der angeregte Zustand des Donors entvölkert. Da die PL-Lebenszeit von immobilisierten Bodipy-Farbstoffen im Durchschnitt einen Wert von etwa 6,5 ns in den betrachteten Modellstrukturen beträgt [253], ist der zuvor angeregten Akzeptor bei der zweiten Anregung des Oligomers noch nicht in den Grundzustand übergegangen. Aus diesem Grund sind bei der Analyse von  $CR(\Delta t)$  auch Exziton-Exziton-Wechselwirkungen miteinzubeziehen.

Dieser Umstand ist in Abbildung 7-11 skizziert. Es kann nach einer Doppelanregung von AD<sub>4</sub>A oder AD<sub>8</sub>A zu Singulett-Singulett-Annihilation (SSA) kommen. Diese kann zwischen einem der angeregten Akzeptoren und dem angeregten Donor vor dem zweiten Energieübertrag oder auch zwischen beiden angeregten Bodipy-Farbstoffen stattfinden. Die durch Doppelanregungen generierten Exzitonen können unter dem Einfluss von effizienter Annihilation nicht beide zu Emission beitragen. Wie in Abbildung 7-11 skizziert ist, wirkt sich dieser Umstand signifikant auf den dynamischen Bereich von  $CR(\Delta t)$  aus. Ausgehend von dem anfänglichen Wert von  $CR(0)$  fällt in dieser schematischen Darstellung das Koinzidenzverhältnis exponentiell auf seinen Sättigungswert  $CR(\infty)$  ab. Dieser Endwert ist jedoch vom Verhältnis der strahlenden Rate der gebildeten Exzitonen zur auftretenden Annihilationsrate  $k_{SSA}$  abhängig. Aus den Mittelwerten von CR von AD<sub>8</sub>A für 0 und 25 ps Zeitversatz lässt sich abschätzen, dass der Bereich, den  $CR(\Delta t)$  überspannt, auf der Größenordnung von  $\sim 0,02$  liegt. Für AD<sub>4</sub>A kann anhand der in Abbildung 7-10 präsentierten Daten im Rahmen des Messfehlers keinerlei Abhängigkeit von CR von der Verzögerungszeit nachgewiesen werden, was auf einen weiter erhöhten Wert für  $CR(\infty)$  hindeutet.

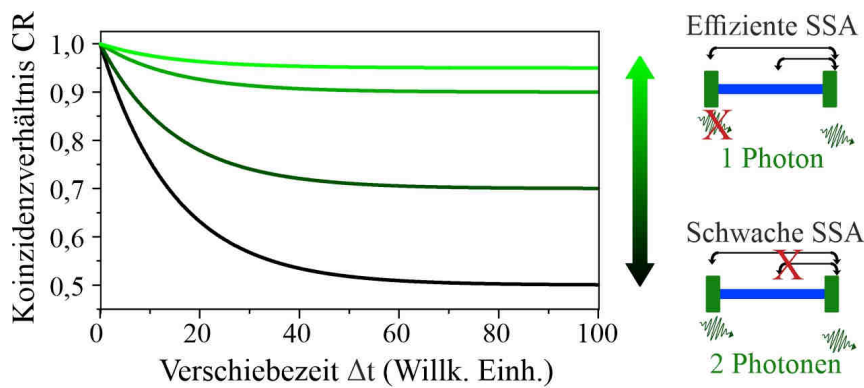


Abbildung 7-11 Schematischer Verlauf des Koinzidenzverhältnisses CR als Funktion der Verschiebezeit  $\Delta t$  in ADA-Molekülen für verschiedene Effizienzen der SSA: Für große Verzögerungszeiten erfolgt eine zweite Anregung des Donors. Findet keine SSA statt (schwarze Kurve) können zwei Photonen emittiert werden und es gilt  $CR(\infty) \rightarrow 0,5$ . Mit zunehmender Effizienz der SSA (schwarz zu grün) sinkt die Häufigkeit der Emission zweier Photonen ( $CR(\infty) \rightarrow 1$ ).

Zusammengefasst setzt eine Darstellung des Energietransfer durch Analyse der Photonenstatistik bei Doppelanregung eine präzise Bestimmung des Koinzidenzverhältnisses voraus. Die erforderliche Messgenauigkeit ist im vorliegenden Experiment an einzelnen immobilisierten ADA-Molekülen jedoch nicht erreichbar. Sowohl die Streuung von  $CR$ -Werten einzelner Moleküle, als auch das endliche SHV führen zusammen mit der begrenzten Anzahl an Photonen im Experiment zu einem Fehler, dessen Betrag höher als der dynamische Bereich von  $CR(\Delta t)$  ist.

### 7.2.2 Bestimmung der Transferraten in Lösung

Um die Auflösung des Experimentes zu erhöhen, wird in diesem Abschnitt ein anderer Ansatz gewählt. Die Moleküle werden mittels diffusionsbasierter FCS in stark verdünnter Lösung untersucht (vergleiche hierzu Abschnitt 3.3.1). Ist sichergestellt, dass nur eine geringe Anzahl an einzelnen Molekülen im Anregungsfokus pro Zeiteinheit vorliegt, so kann das Photon Antibunching auch hier untersucht werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass das Signal über einen langen Zeitraum hinweg akkumuliert werden kann und somit eine präzise Bestimmung des Koinzidenzverhältnisses möglich ist.

Hierzu wurden die Moleküle in Toluol gelöst und in stark verdünnter Form ( $< 1$  nM) in eine Kammer gegeben. Unter Laseranregung mit hoher Anregungsleistungsdichte sind in den resultierenden Intensitätsspektren (siehe Abbildung 7-12 (a)) distinkte Peaks erkennbar. Diese stammen von einzelnen Molekülen, welche durch das konfokale Anregungsvolumen diffundieren. Durch Darstellung der Korrelationsfunktion  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  in Abbildung 7-12 (b) kann dieser Diffusionsprozess quantifiziert werden. Durch Anpassung von  $g^{(2)}(\Delta\tau)$  mit Gleichung (3-8) werden die Diffusionszeiten  $\tau_{\text{Diff}}$  sowie die mittlere Anzahl  $N_{\text{Diff}}$  an Molekülen im Anregungsfokus extrahiert.

Die Werte der Diffusionszeiten ergeben sich zu  $\tau_{\text{Diff}}^{\text{AD}_8\text{A}} = 112 \pm 8 \mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{Diff}}^{\text{AD}_4\text{A}} = 81 \pm 5 \mu\text{s}$ . Die Anzahl der Moleküle in beiden Messungen beträgt  $N_{\text{Diff}}^{\text{AD}_8\text{A}} = 0,074 \pm 0,001$  sowie  $N_{\text{Diff}}^{\text{AD}_4\text{A}} = 1,67 \pm 0,02$ . Werden aus den Intensitätsverläufen beider Proben die Antibunchinghistogramme in Abbildung 7-12 (c) errechnet, so finden sich in diesen Korrelationsverhältnisse von  $CR^{\text{AD}_4\text{A}}(0) = 0,411 \pm 0,004$  sowie  $CR^{\text{AD}_8\text{A}}(0) = 0,855 \pm 0,002$ . Aufgrund des verringerten Absorptionsquerschnittes von AD<sub>4</sub>A ist bei gleicher Anregungsleistung die Emissionsrate im Vergleich zu AD<sub>8</sub>A deutlich reduziert. Dies wirkt sich besonders stark auf die Anzahl an Koinzidenzen aus, welche in das Korrelationshistogramm eingehen, da die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen zu detektieren, mit dem Quadrat der Anregungsrate skaliert. Weiterhin ist mit der Größe von AD<sub>4</sub>A auch ein reduziertes SHV sowie eine Verringerung der Diffusionszeit, also der Zeit über welche im Mittel ein Molekül zum Signal beiträgt, verbunden. Um all diese Faktoren zu kompensieren, wurde für AD<sub>4</sub>A eine deutlich erhöhte Molekülkonzentration gewählt.

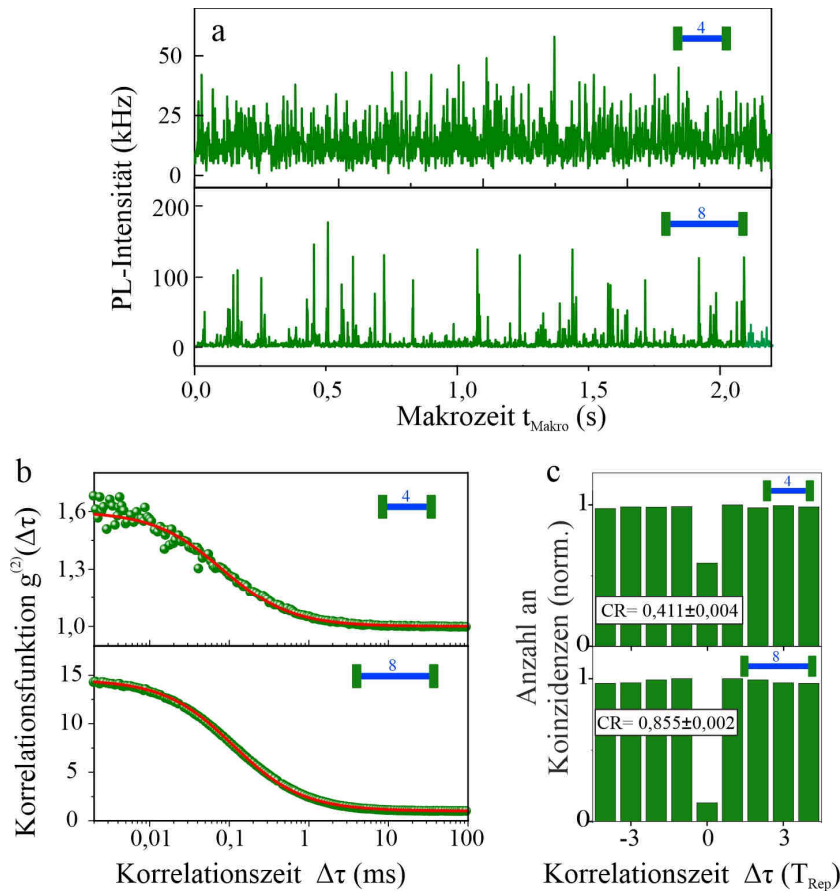


Abbildung 7-12 Diffusionsbasierte Untersuchung der Akzeptor-Donor-Akzeptor Moleküle: (a) Ausschnitte der Intensitätsspuren von AD<sub>4</sub>A (oben) und AD<sub>8</sub>A (unten) in Toluol. (b) Aus (a) errechnete Korrelationsfunktionen (grüne Punkte) angepasst (rote Linie) gemäß Gleichung (3-8). Die Ergebnisse dieser Analyse sind im Haupttext angegeben. (c) Aus (a) errechnete Korrelationshistogramme mit extrahierten CR-Werten. Die Korrelationszeit ist in Einheiten der inversen Repetitionsrate  $T_{\text{Rep}}$  angegeben, welche für AD<sub>8</sub>A und AD<sub>4</sub>A zu  $(80 \text{ MHz})^{-1}$  beziehungsweise  $(8 \text{ MHz})^{-1}$  gewählt wurde.

Zur Bestimmung der Energietransferraten in AD<sub>4</sub>A und AD<sub>8</sub>A wurde der Zeitversatz zwischen beiden Anregungspulsen variiert und das Koinzidenzverhältnis errechnet. In Abbildung 7-13 (a) ist zunächst die gemessene Kurve  $CR(\Delta t)$  für AD<sub>8</sub>A gezeichnet, wobei die Messung mit einer Anregungsleistungsdichte von  $240 \text{ kWcm}^{-2}$  bei  $405 \text{ nm}$  erfolgte. Die Datenpunkte wurden erhoben, indem für feste Werte von  $\Delta t$  das PL-Signal über einen Zeitraum von je 2000 Sekunden aufgezeichnet wurde. Um Degradeationseffekte und damit Konzentrationsänderungen der Lösung über die Zeit auszuschließen, erfolgte die Variation der Verzögerungszeit nicht monoton, sondern alternierend zwischen großen und kleinen Verschiebezeiten.

Der Startwert von  $CR(0) = 0,855 \pm 0,002$  ist aufgrund der endlich hohen Wahrscheinlichkeit zur gleichen Zeit mehr als ein Molekül im Anregungsfokus vorzufinden niedriger als für einen isolierten Emitter erwartet werden würde ( $CR = 1$ ). Für große Verschiebezeiten fällt das Koinzidenzverhältnis signifikant auf seinen Sättigungswert ab, welcher durch monoexponentielle Anpassung (rote Kurve)

zu  $CR(\infty) = 0,792 \pm 0,003$  bestimmt wurde. Im Vergleich zu Kapitel 7.1 besteht also ein deutlicher Unterschied im Hinblick auf den Sättigungswert  $CR(\infty)$ , welcher nach Abbildung 7-11 mit der Effizienz von SSA verknüpft ist. In AD<sub>8</sub>A variiert das Koinzidenzverhältnis über einen Bereich von  $0,056 \pm 0,003$ . Ebenfalls geht aus der Anpassung eine Zerfallskonstante – und damit eine Energietransferrate – von  $k_{ET}^{-1AD_8A} = 13 \pm 2$  ps hervor.

Bei der Untersuchung der Transferrate in AD<sub>4</sub>A ist zunächst aufgrund der geringeren Molekülgröße zu beachten, dass die damit verbundene erhöhte SSA-Rate eine weitere Verringerung des dynamischen Bereiches von  $CR(\Delta t)$  erwarten lässt. Um dies bei der Messung zu berücksichtigen, musste die Akkumulationszeit der Daten deutlich im Vergleich zu AD<sub>8</sub>A erhöht werden. Die beste Datenqualität konnte dabei durch folgendes Vorgehen erzielt werden. Der Zeitversatz zwischen beiden Anregungspulsen wurde kontinuierlich von -12 ps bis 12 ps über einen Zeitraum von 10 Stunden variiert. Das Koinzidenzverhältnis wird in Intervallen zu je 1,2 ps errechnet und die erhaltenen Datenpunkte für positive und negative Verzögerungszeiten gemittelt. Dieser Ansatz kompensiert über den langen Messzeitraum auftretende Degradationseffekte. Weiterhin wurde für AD<sub>4</sub>A die Repetitionsrate des Anregungslasers auf einen Wert von 8 MHz angepasst. Wegen der PL-Lebenszeit der Akzeptor-Farbstoffe auf der Zeitskala weniger Nanosekunden (vergleiche Abbildung 7-9 (d)) ist der Fluoreszenzzerfall innerhalb des Mikrozeitfensters von 12,5 ns bei einer Repetitionsrate von 80 MHz nicht vollständig abgeschlossen. Die Emission dieses geringen Anteils an Molekülen, welche nach 12,5 ns noch nicht strahlend in den Grundzustand zerfallen sind wird somit im darauffolgendem Mikrozeitintervall detektiert. Um die nötige Messgenauigkeit für AD<sub>4</sub>A erreichen zu können, wird dieses Problem durch Anpassung der Repetitionsrate umgangen.

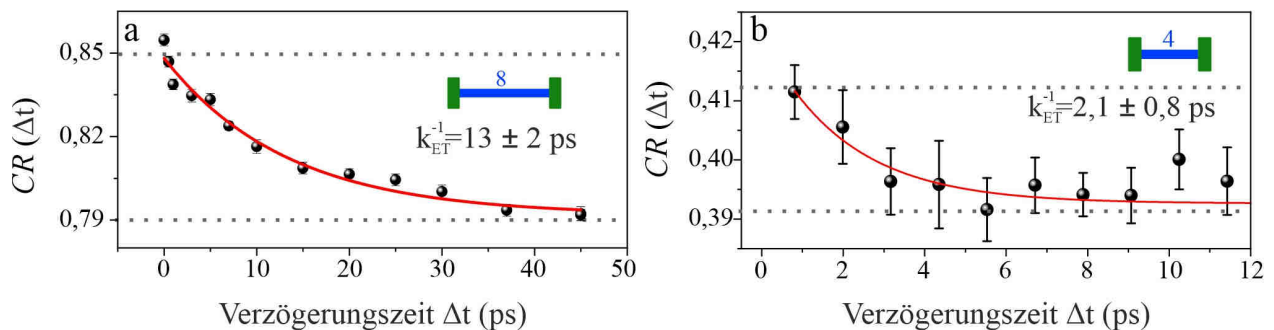


Abbildung 7-13 Verlauf des Koinzidenzverhältnisses  $CR$  in Abhängigkeit der Verschiebezeit  $\Delta t$  für AD<sub>8</sub>A (a) sowie AD<sub>4</sub>A: Die mit FeDEX bestimmten Datenpunkte (schwarz) werden monoexponentiell angepasst (rot). Die Zerfallskonstanten betragen  $k_{ET}^{-1AD_8A} = 13 \pm 2$  ps sowie  $k_{ET}^{-1AD_4A} = 2,1 \pm 0,8$  ps.

Die ermittelten Koinzidenzverhältnisse werden gegen die Verschiebezeit  $\Delta t$  aufgetragen, wie in Abbildung 7-13 (b) gezeigt ist. Auch in AD<sub>4</sub>A fällt  $CR(\Delta t)$  mit zunehmender Verschiebezeit ab und überschreitet einen Bereich von  $0,028 \pm 0,008$ , wobei eine monoexponentielle Anpassung eine Energietransferkonstante von  $k_{ET}^{-1AD_4A} = 2,1 \pm 0,8$  ps ergibt. Allerdings ist hier der deutlich erhöhte Fehler im Vergleich zu AD<sub>8</sub>A hervorzuheben. Der Anpassungsfehler von  $k_{ET}^{-1AD_4A}$  beträgt 38 %.

Diskussion

In Abschnitt 7.2.2 wurde der intramolekulare Energietransfer in den Akzeptor-Donor-Akzeptor Molekülen AD<sub>8</sub>A und AD<sub>4</sub>A untersucht, indem das Koinzidenzverhältnis als Funktion der Verschiebezeit  $\Delta t$  in diffusionsbasierten Experimenten gemessen wurde. In beiden Molekülgruppen führt die Erhöhung der Verschiebezeit zu einem Abfall des Koinzidenzverhältnisses, wobei durch exponentielle Anpassungen Zerfallskonstanten von  $k_{ET}^{-1 AD_8A} = 13 \pm 2$  ps und  $k_{ET}^{-1 AD_4A} = 2,1 \pm 0,8$  ps bestimmt wurden. Jedoch zeigte sich, dass durch den kleinen dynamischen Bereich von  $CR(\Delta t)$  in AD<sub>4</sub>A der Zerfall des Koinzidenzverhältnisses nur qualitativ aufgelöst werden kann. Der beschränkende Faktor ist die Genauigkeit, mit der das Korrelationsverhältnis bestimmt werden kann. Wie in Abbildung 7-13 (b) zu sehen ist, liegt der Fehler in jedem Datenpunkt  $CR(\Delta t)$  auf der Größenordnung der Amplitude des exponentiellen Zerfalls. An dieser Stelle sei weiter angemerkt, dass sich die hohe Messunsicherheit für AD<sub>4</sub>A in einer verringerten Reproduzierbarkeit niederschlägt. Die wiederholte Durchführung der in Abbildung 7-13 (b) gezeigten Messung an AD<sub>4</sub>A ergab signifikante Unterschiede zwischen diesen, welche in erster Linie mit nicht vernachlässigbaren Degradationseffekten der Probe in Verbindung stehen.

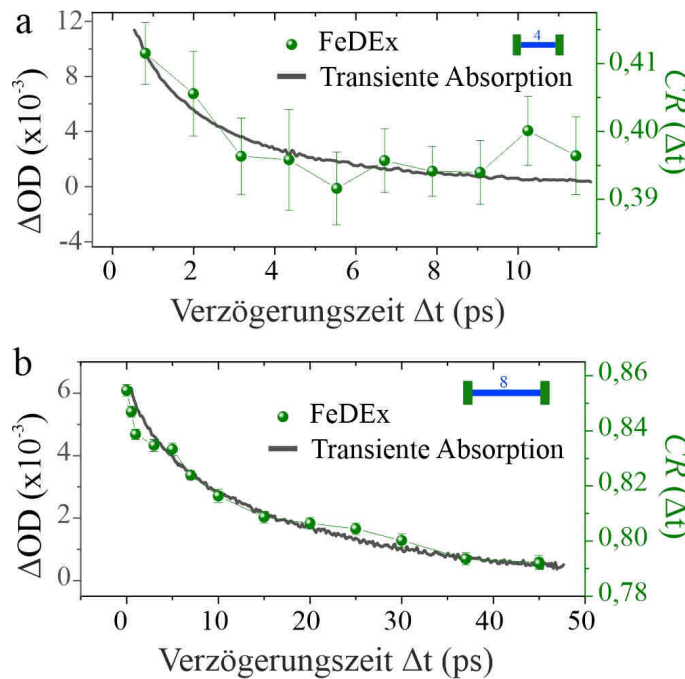


Abbildung 7-14 Vergleich von FeDEX mit transienter Absorption an ADA Molekülen: Der intramolekulare Energietransfer in AD<sub>4</sub>A (a) und AD<sub>8</sub>A (b) kann durch transiente Absorption (graue Kurven) sowie durch FeDEX (grüne Punkte) dargestellt werden. Zu Vergleichszwecken wurden die Messgrößen  $\Delta OD$  und  $CR$  auf linearen y-Skalen übereinandergelegt.

Um zu überprüfen, inwieweit der Verlauf von  $CR(\Delta t)$  nun tatsächlich mit dem intramolekularem Energietransfer in Verbindung gebracht werden kann, werden die über FeDEX erhaltenen Datensätze mit transienten Absorptionsmessungen (TA) verglichen, welche von Dr. Philipp Wilhelm angefertigt wurden [71, 254]. Hierzu wird die Änderung der Absorption des Donors  $\Delta OD$  als Funktion der Zeit in ein Diagramm aufgetragen, wie in Abbildung 7-14 (a) und (b) für AD<sub>4</sub>A beziehungsweise AD<sub>8</sub>A zu sehen ist (schwarze Kurven). Zusätzlich werden in beide Diagramme die Verläufe von  $CR(\Delta t)$  (grüne



Punkte) mit den TA-Daten überlagert. Vor allem in AD<sub>8</sub>A ist deutlich erkennbar, dass beide Datensätze der unterschiedlichen Messmethoden die gleiche Zerfallsdynamik wiedergeben.

Beide Kurven stellen also die Lebensdauer des Donors als Funktion der Zeit dar, welche in den betrachteten Molekülen durch die intramolekulare Energietransferrate bestimmt wird. Trotz dieser quantitativen Übereinstimmungen in AD<sub>8</sub>A wurden die Grenzen von FeDEX bei der Untersuchung von AD<sub>4</sub>A sichtbar. FeDEX beruht auf der Darstellung der durch Doppelanregung induzierten *Emission zweier Photonen*. Die tatsächlich messbare Anzahl dieser Ereignisse wird jedoch durch intramolekulare Exziton-Exziton-Wechselwirkungen (vergleiche Abbildung 7-11) deutlich reduziert.

### 7.3 Zeitliche Auflösung von plasmonisch verstärkter Fluoreszenz

Die vorhergehenden Abschnitte behandelten die Darstellung der strahlenden wie auch der strahlungslosen Entvölkerung eines angeregten Zustandes mithilfe von FeDEX. Hierzu wurden Quasi-Einzelmolekülansätze herangezogen, in denen entweder über mehrere immobilisierten Moleküle gemittelt (Kapitel 7.1) oder der Photonenstrom einzelner Moleküle in diffusionsbasierten Messungen (Kapitel 7.2) aufgezeichnet wurde. Diese Herangehensweisen wurden wegen der limitierten Photostabilität der untersuchten Modellsysteme gewählt. Durch den endlichen Beobachtungszeitraum, über den der Photonenstrom in Einzelmolekülexperimenten detektiert werden kann, ist eine quantitative Darstellung der Besetzung eines angeregten Zustandes an einzelnen Molekülen über das Koinzidenzverhältnis  $CR$  nur bedingt möglich.

Es bestehen jedoch Möglichkeiten, mit welchen die Photostabilität sowie die Emissionsrate einzelner Moleküle erhöht werden kann. Als Beispiel sei die Fluoreszenzverstärkung durch den Einsatz plasmonischer Nanostrukturen zu nennen. Durch das Einbringen eines fluoreszierenden Farbstoffes in einen sogenannten plasmonischen Hotspot kann eine signifikante Erhöhung der Emissionsrate beobachtet werden [255-257]. Die Größe der verwendeten Nanostrukturen liegt typischerweise unterhalb der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes. Durch die Kopplung des elektrischen Feldes an die distinkten Moden von sogenannten lokalisierten Oberflächen-Plasmonen kommt es zu einer drastischen Verstärkung der elektrischen Feldstärke in der Umgebung des Nanopartikels [258]. Dies geht mit einer signifikanten Erhöhung der Absorptionsrate eines Moleküls einher (vergleiche Gleichung (2-16)), welches dem verstärkten Feld ausgesetzt ist [258]. In Analogie zu einer Radioantenne, welche gleichermaßen als Sende- und Empfangsapparatur eingesetzt werden kann, wird auch die Emission eines Moleküls in einem plasmonischen Hotspot von diesem beeinflusst. Wie in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt wurde, hängt die Rate für spontane Emission nach Fermis goldener Regel von der Zustandsdichte an möglichen Endzuständen ab. Diese Zustandsdichte  $g(\omega)$  im Hotspot zeigt nach dem Purcell-Effekt um ihre Resonanzfrequenz eine Erhöhung auf [99]. Die strahlende Rate  $k_r$  eines Moleküls kann somit durch gezieltes Einbringen des Emitters in eine plasmonische Nanostruktur verstärkt werden [256, 257]. Dies äußert sich in einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute sowie in einer signifikanten Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer. Für letztere finden sich in der Literatur Beispiele von wenigen Pikosekunden [257, 259-261]. Zeitaufgelöste Messungen an isolierten fluoreszenzverstärkten Farbstoffen beruhen in der Regel jedoch auf TCSPC-Messungen, wobei die Bestimmung der Zerfallskonstanten durch Rückfaltung des Messsignals mit der IRF des verwendeten Detektors erfolgt. Dieser Methodik unterliegt jedoch, wie in Kapitel 3.2.2 ausgeführt ist, aufgrund des „color“-Effektes einer inhärenten Unsicherheit. Aus diesem Grunde wird im Folgenden untersucht,

inwiefern der ultrakurze Fluoreszenzzerfall in einzelnen plasmonisch verstärkten Farbstoffmolekülen mit Hilfe von FeDEX dargestellt werden kann.

Die Herstellung der hier untersuchten Probenstruktur wurde von Lennart Grabenhorst and der LMU München durchgeführt und kann im Detail in Referenz [71] nachvollzogen werden. Das verwendete Molekül Cy7 gehört zur Klasse der Cyanin-Farbstoffe und zeigt in Wasser gelöst im Mittel eine strahlende Rate von  $k_r^{-1} = 1,9 \text{ ns}$  [262]. Die Fluoreszenzverstärkung erfolgt durch Platzierung des Farbstoffes zwischen zwei Goldnanokugeln mit je 100 nm Durchmesser. Die nanometergenaue Positionierung aller Konstituenten geschieht unter Verwendung der Technik der DNA Origami, welche 2006 von Paul Rothemund erstmals vorgestellt wurde [263]. Durch das Zusammenführen eines DNA Einzelstranges mit vorgegebener Basenfolge und dazu passend gewählten DNA Klammerstücken ist es möglich, eine Faltung des Stranges zu arbiträren zwei- oder auch dreidimensionalen Strukturen herbeizuführen [264-266].

Die in dieser Arbeit untersuchte Struktur ist in Abbildung 7-15 (a) gezeigt und besteht aus einem DNA Grundgerüst (grau), welches mittels BSA-Biotin-Streptavidin-Verbindungen an einer Glasoberfläche immobilisiert ist. An den Seiten wurde je eine Goldkugel mit 100 nm Durchmesser in einem Abstand von etwa 12-16 nm angebracht. Im Zentrum des so entstandenen plasmonischen Hotspots ist ein einzelner Cy7-Farbstoff an die DNA Struktur gebunden. Unter Laseranregung mit 740 nm wurden zunächst die PL-Spektren von 85 einzelnen Probenstrukturen aufgenommen und in Abbildung 7-15 (b) in einem Farbkonturdiagramm gezeichnet. Das gemittelte PL-Spektrum (weiß) zeigt sein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 775 nm. Werden die Cy7-Moleküle mit einer Anregungsleistungsdichte von nur  $50 \text{ Wcm}^{-2}$  angeregt, so lassen sich Intensitätsverläufe, wie sie beispielsweise in Abbildung 7-15 (c) gezeigt sind, beobachten.

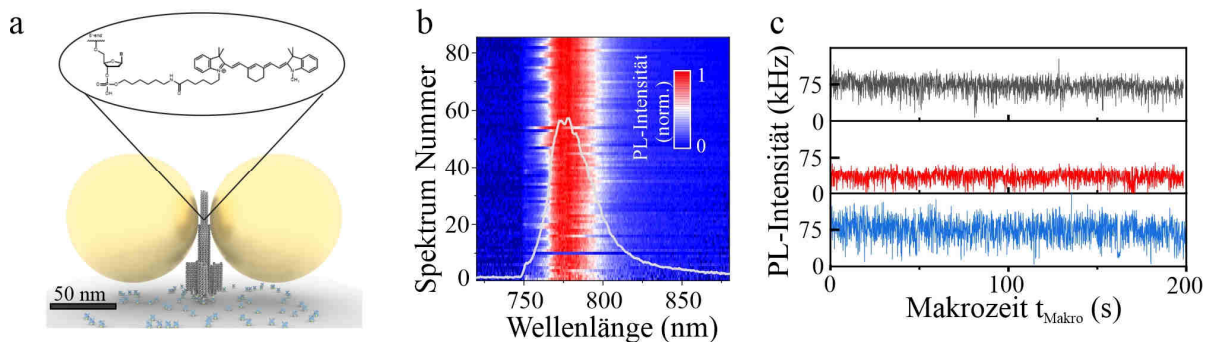


Abbildung 7-15 Plasmonische Fluoreszenzverstärkung in DNA-Origami Nanostrukturen: (a) Schematische Darstellung der Probenstruktur. Der Farbstoff Cyanin7 (chemische Struktur) wird an eine immobilisierte DNA Struktur gebunden und somit zwischen zwei Goldkugeln mit je 100 nm Durchmesser platziert. (b) Normierte PL-Spektren von 85 einzelnen fluoreszenzverstärkten Cy7-Molekülen. Jede Zeile des Bildes entspricht einem einzelnen Molekül. Das gemittelte Spektrum (weiße Linie) zeigt ein Maximum bei 775 nm. (c) Intensitätsverläufe dreier verstärkter Cy7-Moleküle über einen Messzeitraum von 200 Sekunden in Intervallen von 10 ms.

Die Emissionsraten der abgebildeten Spuren erreichen Werte von bis zu 100 kHz. Zu sehen ist außerdem, wie die Intensität über einen Zeitraum von mehreren 100 Sekunden nahezu konstant bleibt. In einigen Fällen kann der Photonenstrom eines einzelnen Farbstoffes über eine Dauer von >10 Minuten



aufgezeichnet werden. Aufgrund dieser herausragenden Stabilität und der hohen PL-Intensität ist es nun möglich, die Fluoreszenzlebenszeit an einzelnen Cy7-Molekülen über FeDEX zu bestimmen. Das experimentelle Vorgehen und die Datenanalyse sind in Abbildung 7-16 anhand eines Beispielmoleküls dargestellt. Die Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen beiden Teilstrahlen (Leistungsdichte:  $25 \text{ Wcm}^{-2}$  je Strahl) wird ausgehend von  $\Delta t = 0 \text{ ps}$  kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von  $250 \text{ fs s}^{-1}$  erhöht und der Photonenstrom aufgezeichnet (Abbildung 7-16 (a)). Aufgrund der Emission von Cy7 im rotem Spektralbereich wurde das PL-Signal mittels einer einzelnen Linse vor dem Strahlteiler des HBT-Aufbaus auf zwei Detektoren vom Typ Count-T100 gelenkt (vergleiche Abschnitt 3.2.2).

Im hier gezeigten Beispiel wurde die Messung über einen Zeitraum von 600 s durchgeführt, was einer maximalen Verzögerungszeit von  $\Delta t_{\text{Max}} = 150 \text{ ps}$  entspricht. Das Koinzidenzverhältnis  $CR$  wird nun in Intervallen von je 10 s (2,5 ps Verzögerungszeit) errechnet. Die Korrelationshistogramme bei  $\Delta t \approx 0 \text{ ps}$  und  $\Delta t \approx 150 \text{ ps}$  sind beispielshalber in Abbildung 7-16 (b) gezeigt. Die Koinzidenzverhältnisse zeigen eine deutliche Verringerung für hohe Verzögerungszeiten und ergeben sich zu  $CR(0 \text{ ps}) = 0,96 \pm 0,02$  sowie  $CR(150 \text{ ps}) = 0,47 \pm 0,05$ .

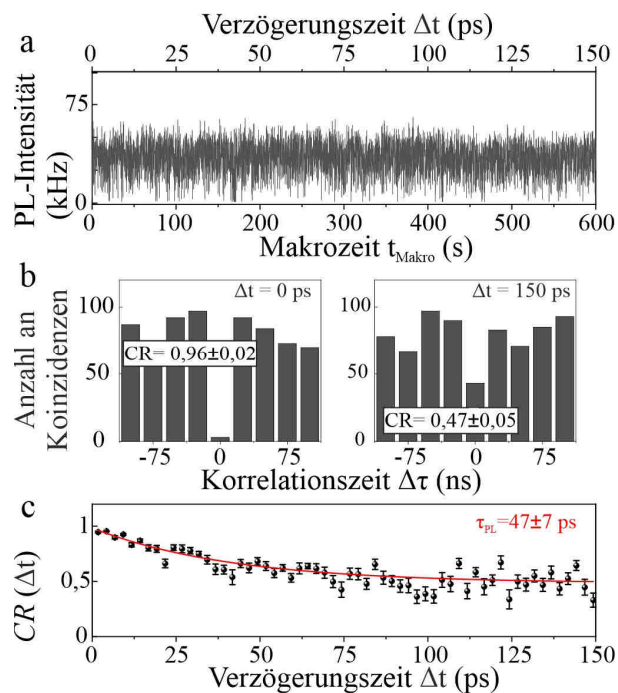


Abbildung 7-16 FeDEX an einzelnen plasmonisch verstärkten Molekülen: (a) PL-Intensität eines Cy7-Farbstoffes im Hotspot in 10 ms Intervallen als Funktion der Zeit unter Doppelpulsanregung. Während der Messung wurde die Verschiebezeit  $\Delta t$  kontinuierlich von 0 bis 150 ps mit einer Geschwindigkeit von 250 fs/s erhöht. (b) Korrelationshistogramme errechnet aus (a) für Verschiebezeiten von 0 ps (links) und 150 ps (rechts). Die extrahierten Koinzidenzverhältnisse sind in den jeweiligen Histogrammen angegeben. (c) Extrahierte  $CR$ -Werte (schwarze Punkte), errechnet aus (a) in Intervallen von 10 Sekunden als Funktion der Verzögerungszeit. Eine einfach exponentielle Anpassung ergibt eine PL-Lebensdauer von  $\tau_{\text{PL}} = 47 \pm 7 \text{ ps}$ .

In Abbildung 7-16 (c) ist schließlich der komplette Verlauf von  $CR(\Delta t)$  abgebildet (schwarze Punkte). Deutlich ist der Abfall von  $CR$  mit zunehmender Verzögerungszeit zu erkennen, welcher mit einer

monoexponentiellen Funktion (rote Kurve) angepasst werden kann. Als Zerfallskonstante findet sich ein Wert von  $\tau_{PL} = 47 \pm 7$  ps. Zu Vergleichszwecken ist es dienlich den so extrahierten Verlauf von  $CR(\Delta t)$  auf einer semi-logarithmischen Skala aufzutragen. Hierzu wird der Sättigungswert  $CR(\infty)$ , welcher aus der monoexponentiellen Anpassung erhalten wurde, von den Datenpunkten subtrahiert und gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Dies wurde für die drei Beispielspuren aus Abbildung 7-15 (c) durchgeführt und das Ergebnis in Abbildung 7-17 (a) eingezeichnet.<sup>1</sup> Es finden sich Werte für die Fluoreszenzlebensdauer von  $67 \pm 15$ ,  $47 \pm 7$  und  $19 \pm 4$  ps.

In Abbildung 7-17 (b) ist die Verteilung der PL-Lebenszeiten von 27 einzelnen Molekülen zu sehen. Die Werte weisen eine hohe Streuung zwischen etwa 20 ps und 80 ps auf. Im Durchschnitt weisen die hier untersuchten Cy7-Moleküle eine Fluoreszenzlebensdauer von  $\bar{\tau}_{PL} = 43$  ps auf.

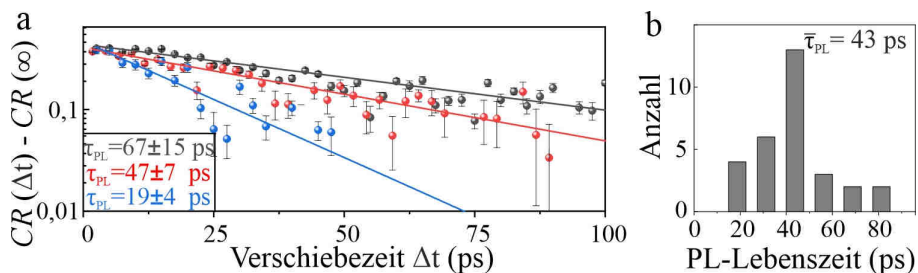


Abbildung 7-17 Unterschiede in  $\tau_{PL}$  zwischen einzelnen fluoreszenzverstärkten Farbstoffen: (a) Verlauf des Koinzidenzverhältnisses (Punkte) als Funktion der Verschiebezeit extrahiert aus den gezeigten Beispielen in Abbildung 7-15 (c) auf einer semi-logarithmischen Skala. Der Sättigungswert  $CR(\infty)$  wurde von den Datenpunkten subtrahiert. Durchgezogene Linien zeigen monoexponentielle Anpassungen. Die bestimmten Zerfallskonstanten sind im Bild angegeben. (b) Histogramm der ermittelten Fluoreszenzlebenszeiten von 27 plasmonisch verstärkten Cy7-Molekülen. Der Durchschnitt beträgt  $\bar{\tau}_{PL} = 43$  ps.

### Diskussion

Im vorhergehenden Abschnitt wurden Messungen an isolierten Farbstoffmolekülen in einem plasmonischen Hotspot vorgestellt, um anhand der Photonenstatistik unter Doppelpulsanregung die verstärkte Zerfallsrate des angeregten Zustandes zu bestimmen. Aufgrund der hohen Zählraten und Stabilität der Moleküle (vergleiche Abbildung 7-15 (c)) konnte diese Messung an einzelnen Molekülen erfolgreich durchgeführt werden (vergleiche Abbildung 7-16). Die Analyse des Koinzidenzverhältnisses  $CR(\Delta t)$  zeigt einen exponentiellen Abfall auf der Zeitskala von wenigen 10 Pikosekunden (vergleiche Abbildung 7-17) mit Mittelwert  $\bar{\tau}_{PL} = 43$  ps auf. Jedoch wurde eine große Streuung der Fluoreszenzlebensdauer zwischen einzelnen Molekülen festgestellt. Diese Beobachtung lässt auf ein hohes Maß an Heterogenität zwischen den durch DNA-Origami hergestellten Hotspots schließen. Dieser Umstand ist ein bekanntes Problem in der gezielten Fluoreszenzverstärkung einzelner Farbstoffe und wird in der Literatur auf mehrere Ursachen zurückgeführt. Zum einen besteht in der Größe und Form der verwendeten Goldnanopartikel eine gewisse Streuung [256]. Untersuchungen zu diesem Punkt zeigten, dass der zu erwartende Verstärkungsfaktor und damit die gemessene Lebenszeit stark von der Größe der verwendeten Partikel abhängig ist [267-269]. Weiterhin bedingt das tragende DNA

<sup>1</sup> Die Farbgebung in beiden Abbildungen ist für das jeweilige Molekül gleich gewählt.

Grundgerüst selbst eine gewisse Verteilung im Abstand beider Nanopartikel zueinander. Neben weiteren Punkten bestimmt die exakte Position, an welcher die Goldkugeln an die DNA Struktur gebunden sind, den Abstand der Nanopartikel zueinander. Die Geometrie der hier verwendeten Struktur würde einen minimalen Abstand der Partikel von 12 nm zulassen [71]. Durch die genannten Punkte kann der Abstand beider Goldkugeln im Bereich von 12-16 nm abgeschätzt werden.

Um den Einfluss des Hotspots auf die Fluoreszenzeigenschaften der Cy7-Moleküle zu quantifizieren, wird der Verstärkungsfaktor  $\eta$  errechnet, um den die radiative Rate erhöht wird. Ohne Hotspot beträgt diese in den Cy7-Farbstoffen  $k_r^{-1} = 1,9$  ns [262]. Nach den Gleichungen (2-3) und (2-4) hängt die Fluoreszenzlebensdauer sowie die Quantenausbeute von der radiativen Rate  $k_r$  sowie von der nicht-strahlenden rate  $k_{nr}$  ab. Jedoch wird im Allgemeinen neben der Erhöhung der strahlenden Rate auch der strahlungslose Zerfallsweg in einem Hotspot verstärkt. Simulationen zu diesen Thema zeigten, dass die resultierende Quantenausbeute eines Farbstoffes von seiner intrinsischen Quanteneffizienz, also ohne Hotspot, abhängig ist [270]. Für Fluorophore mit geringer Quantenausbeute ( $< 0,05$ ) kommt es stets zu einer starken Erhöhung ebendieser. Werden jedoch Farbstoffe mit hoher Quantenausbeute in einen Hotspot eingebracht, so ist eine weitere Zunahme dieser nach oben beschränkt. Im Extremfall zeigen Chromophore mit einer PL-Quantenausbeute nahe Eins sogar eine Verringerung im Hotspot. Es findet sich also ein Grenzwert für die Quantenausbeute eines Fluorophors im Hotspot, welcher zudem vom Abstand der Nanopartikel abhängig ist. Anhand der Berechnungen aus Referenz [270] kann bei der in dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie die Quantenausbeute der Cy7-Moleküle im Hotspot zu 0,8 abgeschätzt werden. Mit diesem Wert ergibt sich der mittlere Verstärkungsfaktor der strahlenden Rate zu  $\eta_{\text{Durchschnitt}} = 33$ . In dieser Berechnung ist die durchschnittliche PL-Lebensdauer von 43 ps berücksichtigt. Im Fall des Moleküls mit der geringsten gemessenen Lebensdauer von  $\tau_{\text{PL,Min}} = 19$  ps (vergleiche Abbildung 7-17 (a) - blaue Kurve) findet sich ein maximaler Verstärkungsfaktor von  $\eta_{\text{Max}} = 75$ .

## 7.4 Zusammenfassung und Interpretation

In Kapitel 7 wurde eine neue experimentelle Herangehensweise zur zeitaufgelösten Darstellung der Besetzung eines angeregten Zustandes in einzelnen Molekülen vorgestellt. Es wurde ausgenutzt, dass nach einer Anregung durch einen Laserpuls die Wahrscheinlichkeit für Emission nach der Absorption in einem weiteren zeitverzögerten Puls eine Funktion der Lebensdauer des betrachteten Energieniveaus ist. Als Observable wurde die Wahrscheinlichkeit betrachtet, nach einem Doppelpulszyklus zwei Photonen detektieren zu können (vergleiche Abbildung 7-1). Genauer gesagt wurde aus den errechneten Korrelationshistogrammen das Koinzidenzverhältnis  $CR(\Delta t)$  extrahiert und als Funktion der Verschiebezeit  $\Delta t$  aufgetragen. Aus diesem Verlauf kann durch Anpassung mit Gleichung (7-2) die Lebensdauer des angeregten Zustandes extrahiert werden.

Dieses Messprinzip wurde zunächst auf das Modellmolekül PhLPPP angewandt, welches sich durch nahezu perfekte Einzelphotonenemission auszeichnet. Die über FeDEx extrahierte PL-Lebensdauer von PhLPPP zeigte im Rahmen des Fehlers exzellente Übereinstimmung mit konventionellen TCSPC-Daten. Durch diese Messungen wurde eine erste Demonstration von FeDEx an einzelnen Molekülen vollzogen. Weiterhin wurde dieser Datensatz herangezogen, um grundlegende Eigenschaften und

Limitierungen von FeDEx zu diskutieren. Hierzu gehört der Einfluss der Photostabilität der untersuchten Moleküle, des Signal-Hintergrund-Verhältnisses, der gewählten Anregungsleistungsdichte sowie der Pulsbreite des Anregungslasers auf den Verlauf von  $CR(\Delta t)$ .

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, inwiefern strahlungslose Zerfallswege durch FeDEx dargestellt werden können. Konkret erfolgte die Messung der Energietransferraten in zwei verschiedenen Akzeptor-Donor-Akzeptor Strukturen. Es zeigte sich, dass der Verlauf von  $CR(\Delta t)$  in diffusionsbasierten Messungen in AD<sub>8</sub>A den intramolekularen Energietransfer darstellt, wie durch Vergleich mit transienten Absorptionsmessungen bestätigt werden konnte (siehe Abbildung 7-14). Der dynamische Bereich von  $CR(\Delta t)$  in AD<sub>8</sub>A und AD<sub>4</sub>A ist deutlich kleiner, als in den zuvor gemessenen PhLPPP Polymeren. Dies kann mit dem Auftreten von intramolekularen Annihilationsprozessen nach einer Doppelanregung erklärt werden. Die SSA verringert die Wahrscheinlichkeit, dass beide Exzitonen auf dem Molekül je ein Photon generieren können. Mit zunehmender Effizienz der SSA ist eine Abnahme des dynamischen Bereiches verbunden, den das Koinzidenzverhältnis überschreiten kann, wodurch die Darstellung von  $CR(\Delta t)$  mit erhöhter Messgenauigkeit erfolgen muss. In Messungen an immobilisierten AD<sub>8</sub>A beziehungsweise AD<sub>4</sub>A-Molekülen konnte keine signifikante Abhängigkeit des Koinzidenzverhältnisses von der Verschiebzeit  $\Delta t$  aufgelöst werden (vergleiche Abbildung 7-10). Die Akkumulation des Photonenstroms von Molekülen in Lösung eröffnete jedoch die Möglichkeit, den Energietransfer in AD<sub>8</sub>A anhand des Koinzidenzverhältnisses nachzuvollziehen und die Transferrate von  $k_{ET}^{AD_8A} = 13 \pm 2$  ps zu extrahieren. In AD<sub>4</sub>A ist der dynamische Bereich von  $CR(\Delta t)$  jedoch stark verringert und liegt auf derselben Größenordnung wie der Messfehler. Ein Vergleich mit transienten Absorptionsdaten zeigte lediglich eine qualitative Übereinstimmung beider Datensätze.

Streng genommen stellen die ersten beiden vorgestellten Anwendungsbeispiele von FeDEx keine tatsächlichen Einzelmolekülmessungen dar. Aufgrund der limitierten Stabilität und Emissionsrate einzelner immobilisierter Moleküle musste der Verlauf des über mehrere LPPP-Moleküle gemittelten Koinzidenzverhältnisses betrachtet werden. Dennoch bietet FeDEx gegenüber Ensemblemessungen den Vorteil, dass unter Berücksichtigung weiterer Observablen in der Einzelmolekülspektroskopie Subpopulationen ausgewählt werden können. So könnte für jede Subpopulation die mittlere Zerfallsrate des angeregten Zustandes über FeDEx bestimmt werden und zum Beispiel mit der mittleren Übergangsenergie korreliert werden.

Zuletzt wurde der strahlende Zerfall von fluoreszenzverstärkten Cy7-Molekülen über FeDEx dargestellt. Dabei wurden kurze PL-Lebenszeiten bis hinunter zu 19 ps ohne den Einsatz von Rückfaltung des Fluoreszenzsignals bestimmt. Die verbleibende Messunsicherheit ist alleine mit der Signalstärke der betrachteten Moleküle in Verbindung zu setzen. Eine fundamentale Limitierung auf Seite des verwendeten Detektors wie bei herkömmlicher TCSPC ist nicht mehr gegeben. Lediglich die Pulsbreite des verwendeten Lasers beschränkt den darstellbaren Zeitbereich nach unten. Weiterhin zählen die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente zur Klasse der Anrege-Abfrage-Messungen an einzelnen Molekülen, für die bislang in der Literatur nur wenige Beispiele zu finden sind [271-273]. Aus diesem Grunde ist die Entwicklung und Konzeption neuartiger experimenteller Methoden zur Darstellung ultrakurzer Prozesse auf Einzelmolekülebene weiterhin Gegenstand der Forschung [274, 275].

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit stand die Untersuchung der Photophysik einzelner Quantenemitter unter Verwendung der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie im Vordergrund. Diese Methodik bietet den offensichtlichen Vorteil, dass keinerlei Ensemblemittelung, wie etwa bei Messungen an einem Polymerfilm, stattfindet. So können wichtige Kenngrößen, wie das Fluoreszenzspektrum oder auch die Fluoreszenzlebensdauer, an einzelnen Partikeln gemessen werden. Das Erstellen von Korrelationen zwischen diesen Größen ermöglicht es dabei, wichtige Informationen über deren Entstehungsursachen und Zusammenhänge zu gewinnen. Die Betrachtung der Photonenstatistik einzelner Moleküle und Nanopartikel ist als weiterer großer Vorteil gegenüber Ensemblemessungen hervorzuheben. Die Korrelationsanalyse ist ein extrem vielseitiges Werkzeug, welches zu unterschiedlichsten Prozessen innerhalb eines Makromoleküls experimentellen Zugang eröffnet [276].

Daher sind in Abbildung 8-1 das Grundprinzip sowie die für diese Arbeit wichtigsten Anwendungsbeispiele der Korrelationsanalyse zusammengefasst. Die Ankunftszeitdifferenz  $\Delta\tau$  zwischen zwei detektierten Photonen ist dabei die zentrale Kenngröße. Das Auftreten verschiedener Annihilationsprozesse innerhalb eines Nanopartikels führt zu einer Abweichung der Verteilung von  $\Delta\tau$  von der Poisson-Statistik (Mitte). Die Zeitskalen, auf denen diese spezifischen Signaturen in dem gezeigten Korrelationshistogramm auftreten, sind für die zugrundeliegenden Prozesse charakteristisch. Somit kann eindeutig zwischen dem Auftreten von Photon Antibunching, hervorgerufen durch Singulett-Singulett-Annihilation (SSA), und dem Photon Bunching, verursacht durch Singulett-Triplett- (STA) oder Singulett-Polaron-Annihilation (SPA), unterschieden werden. Durch Errechnen des Koinzidenzverhältnisses sowie der Bunchingamplituden und deren Zerfallszeiten können die Anzahl an unabhängigen Emittlern sowie die Lebenszeiten der auftretenden Dunkelzustände extrahiert werden.

Einen detaillierteren Einblick in diese Prozesse bietet die Betrachtung der Mikrozeit, also der Zeitdifferenz zwischen der Detektion jedes Photons und dem vorangegangenen Laserpuls. Unter Verwendung der mikrozeitabhängigen Korrelationsanalyse erfolgt auf Detektorseite die zeitaufgelöste Darstellung der Annihilationsprozesse SSA und STA (unten links) sowie die Quantifizierung der zugehörigen Raten. Wie in Abschnitt 5.2 ausgeführt wurde, unterliegt die Stärke der Exziton-Polaron-Wechselwirkung in einzelnen Polymerketten signifikanten Schwankungen über die Zeit. Durch Darstellung der Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  als Funktion der Makrozeit (unten rechts) kann die Triplett-Polaron-Annihilation (TPA) indirekt anhand des veränderlichen Auftretens von STA nachvollzogen werden. Dieser Prozess führt zu einer völligen Unterdrückung des Triplett-Blinkens während der Lebenszeit des Polarons.

Weiterhin ist auch eine anregungsseitige Beeinflussung der Photonenstatistik möglich. Unter Doppelpulsanregung wird in Abhängigkeit des zeitlichen Pulsabstandes gezielt eine erneute Anregung des Moleküls herbeigeführt. Die Wahrscheinlichkeit, dabei die Emission eines zweiten Photons innerhalb einer Makrozeiteinheit zu induzieren, hängt von der Lebenszeit des angeregten Zustandes ab, welche so anhand des Photon Antibunchings extrahiert werden kann (oben).

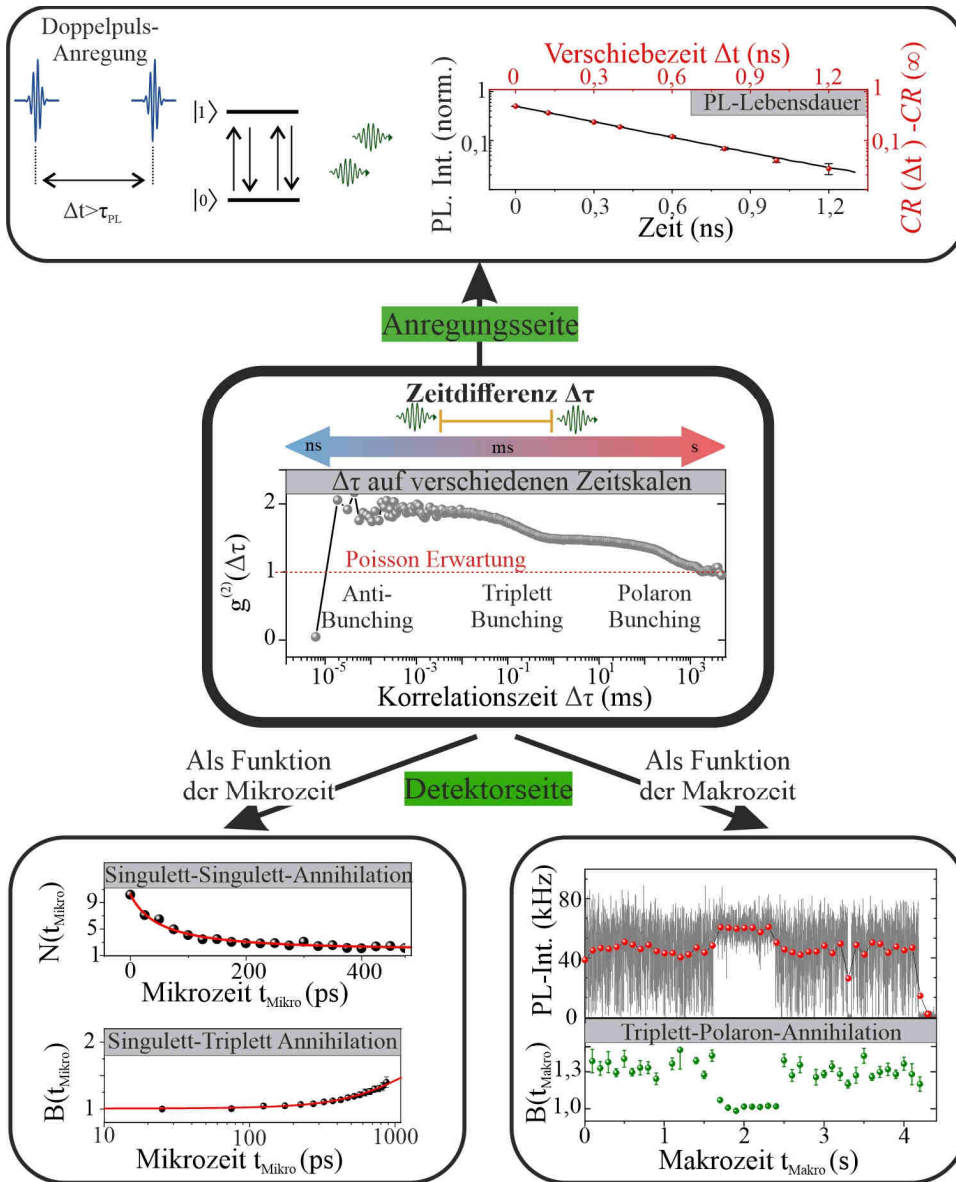


Abbildung 8-1 Korrelationsanalyse an einzelnen Molekülen: Die Verteilung der Ankunftszeitdifferenz zweier Photonen (Mitte) zeigt das Auftreten von Photon Antibunching, Triplet-Bunching und Polaron-Bunching in Einzelmolekülexperimenten. Die Photonenstatistik unter Doppelpulsanregung stellt auf der Anregungsseite eine Observable zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer dar (oben). Die mikrozeitaufgelöste Korrelationsanalyse (unten links) eröffnet detektorseitig den experimentellen Zugang zu den Annihilationsraten  $k_{SSA}$  sowie  $k_{STA}$ . Die selektive Triplet-Polaron-Annihilation (unten rechts) wird anhand der Korrelationsamplitude über die Messzeit (Makrozeit) hinweg nachvollzogen. Zu allen Punkten sind an dem Polymer PhLPPP gemessene Datensätze gezeigt.

---

In dieser Arbeit wurde zunächst eine systematische Untersuchung der Photophysik einzelner leiterartiger Polymere, insbesondere des Moleküls PhLPPP vorgestellt und ein Vergleich mit dem neuartigen Leiterpolymer PAL durchgeführt. Dabei stand besonders der Einfluss der Morphologie auf die Emissionseigenschaften einzelner Polymerketten im Vordergrund. Anhand des Emissionsspektrums und der PL-Lebenszeit konnte in PAL eine Streuung der intramolekularen Kopplungsstärke vom J-Typ nachgewiesen werden. Diese Inhomogenität wurde mit Unterschieden bezüglich der Morphologie einzelner PAL-Moleküle in Verbindung gesetzt. Durch die rigide Struktur von PhLPPP konnten hingegen in diesem Materialsystem keine signifikanten Variationen der intramolekularen J-Kopplung auf Einzelmolekülebene beobachtet werden. In diesem Zusammenhang wurde zum ersten Mal der experimentelle Nachweis von Photon Antibunching in PhLPPP-Polymeren erbracht. Es zeigte sich, dass in der betrachteten Probe nahezu perfekte Einzelphotonenemission auftritt. Erneut steht dies im starken Kontrast zu PAL, in welchem die zugrundeliegende Singulett-Singulett-Annihilation bei vergleichbarem Molekulargewicht deutlich ineffizienter ist.

Einen zentralen Aspekt dieser Arbeit stellte die Untersuchung des Triplett-Zustandes in einzelnen LPPP-Ketten dar. Unter Verwendung der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie wurden zunächst die Be- und Entvölkerungsraten des Triplett-Zustandes für eine hohe Zahl einzelner Moleküle bestimmt. Als erstes wichtiges Ergebnis dieser Messreihe ist festzuhalten, dass in der Emission aller betrachteten Moleküle die fluoreszenzlöschende Wirkung von Triplett-Exzitonen durch Singulett-Triplett-Annihilation nachgewiesen werden konnte. Dies ist insbesondere bei der Frage nach dem Einfluss des eingebrachten Palladiums von Bedeutung. Dieses ermöglicht durch die lokal erhöhte Spin-Bahn-Wechselwirkung den strahlenden Zerfall von Triplett-Zuständen im Molekülfilm. In der aufgenommenen Molekülstatistik konnte jedoch kein signifikanter Anteil an Molekülen identifiziert werden, die ein Pd-Atom an ihr Molekülrückgrad gebunden haben. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls durch Vergleichsmessungen mit weiteren LPPP-Derivaten erhärtet.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten jedoch in einzelnen LPPP-Molekülen signifikante zeitliche Veränderungen im Auftreten der STA nachgewiesen werden. Die Analyse der zeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  ergab, dass die Fluoreszenzlöschung durch Triplett-Exzitonen über Intervalle von Sekunden gänzlich unterdrückt werden kann. Aufgrund der Zeitskala, über welche die selektive Löschung von Triplett-Zuständen auftritt, konnte diese mit Exziton-Polaron-Wechselwirkungen in Verbindung gebracht werden. Polaronen eröffnen einen effizienten nichtstrahlenden Zerfallsweg für Exzitonen, sowohl in deren Singulett- als auch in deren Triplett-Konfiguration. Beide Mechanismen, also SPA und TPA, konnten auch hier in den betrachteten LPPP-Systemen nachgewiesen werden. Jedoch ist die Dynamik, mit der die Effizienz der SPA in einer einzelnen Polymerkette über die Zeit variieren kann, eine bisher einzigartige Beobachtung. Ein Zusammenspiel aus der Lokalisation von Polaronen und den unterschiedlichen intramolekularen Diffusionslängen von Singulett- und Triplett-Exzitonen wurde zur Erklärung dieses Phänomens herangezogen. Die vorgestellten Untersuchungen der Exziton-Polaron-Annihilation in PhLPPP tragen dazu bei, ein grundlegendes Verständnis über diese Prozesse in organischen Halbleitermaterialien zu gewinnen. Von großer Bedeutung ist die hier durchgeführte Darstellung dieser Prozesse auf der Ebene von einzelnen Molekülen. In Ensemblemessungen würden diese zeitlichen Variationen verborgen bleiben. Den einzelnen Prozessen könnte lediglich eine effektive Annihilationsrate zugeordnet werden, wodurch eine mechanistische Beschreibung der zugrundeliegenden Energietransferschritte erschwert wird.

In einem nächsten Schritt wurde das Auftreten der selektiven TPA in ausgedehnten Nanopartikeln, bestehend aus mehreren einzelnen LPPP-Ketten, untersucht. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden



aber zunächst die Annihilationsraten für SPA, SSA und STA als Funktion der Partikelgröße ermittelt. Die errechneten Annihilationskoeffizienten stehen in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Werten in LPPP-Filmen. Der vorgestellte Datensatz belegt somit, dass anhand der Photonenstatistik eine quantitative Analyse von Annihilationsprozessen in Nanopartikeln organischer Halbleiter durchgeführt werden kann. Dies eröffnet zahlreiche weitere Möglichkeiten an experimentellen Untersuchungen. Es wäre zum Beispiel von besonderem Interesse, den Beitrag der Exzitonendiffusion zur Annihilation detailliert darstellen zu können. In einem Nanopartikel, dessen räumliche Ausdehnung deutlich größer als die Diffusionslängen der Exzitonen ist, sind die auftretenden Annihilationsraten durch Diffusion nach oben beschränkt. Eine Veränderung der Exzitonemobilität könnte demnach direkt anhand dieser Raten nachvollzogen werden. Eine einfache Stellschraube zur Beeinflussung der effektiven Diffusionskoeffizienten in einem Nanopartikel ist das Molekulargewicht der einzelnen Polymerketten. Im Falle eines hohen Molekulargewichtes dominiert bei gegebener Partikelgröße die intramolekulare Exzitonendiffusion. Wird ein gleich großes Aggregat aus vielen kurzen Polymerketten hergestellt, so bestimmt die intermolekulare Beweglichkeit die Diffusion. Dies ist insofern von Bedeutung, da sich die Diffusionskoeffizienten von Singulett- und Triplett-Exzitonen je für inter- und intramolekulare Energietransferschritte voneinander unterscheiden [137]. Dies könnte in einer Messreihe an einzelnen Nanopartikeln mit identischem Volumen überprüft werden, in welcher die bimolekularen Annihilationskoeffizienten für SSA, STA sowie für SPA als Funktion des verwendeten Molekulargewichts bestimmt werden. Weiterhin wurde das Auftreten von STA über die Zeit hinweg anhand der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  in den Nanopartikeln betrachtet. Bereits in kleinen Aggregaten konnte jedoch keinerlei bimodale Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  mehr nachgewiesen werden. Die selektive Löschung von Triplett-Exzitonen ohne gleichzeitig auftretende SPA ist also strikt auf intramolekulare Annihilations- und Diffusionsprozesse begrenzt. In Nanopartikeln mit großem Volumen konnte die beobachtete Dynamik in  $B(t_{\text{Makro}})$  auf die Abnahme der Annihilationsraten  $k_{\text{STA}}$  sowie  $k_{\text{SPQ}}$  zurückgeführt werden.

Zuletzt wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Messmethode (FeDEX) zur Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes eines einzelnen Moleküls entwickelt und deren Funktionsweise an drei verschiedenen Modellsystemen demonstriert. Durch Anregung mit zwei zeitlich voneinander getrennten Laserpulsen, wurden gezielt Mehrfachanregung eines einzelnen Emitters induziert und deren Häufigkeit anhand des Photon Antibunchings ausgelesen. Es konnte eine exponentielle Zunahme dieser Wahrscheinlichkeit mit der Verschiebezeit  $\Delta t$  gemäß der PL-Lebensdauer bestätigt und anhand des Koinzidenzverhältnisses quantifiziert werden. Mittels FeDEX wurde die Fluoreszenzlebensdauer von PhLPPP sowie die charakteristische intramolekulare Energietransferzeit in einem Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekül bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit herkömmlichen TCSPC- beziehungsweise mit transienten Absorptionsmessungen verglichen und zeigten hervorragende Übereinstimmung. Zuletzt konnte mittels FeDEX der strahlende Zerfall einzelner plasmonisch verstärkter Farbstoffe untersucht und somit mit hoher Messgenauigkeit Unterschiede zwischen einzelnen Molekülen herausgearbeitet werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, da der Einsatz von FeDEX ein präzises Werkzeug bei der Entwicklung und Optimierung plasmonischer Nanostrukturen zur Fluoreszenzverstärkung darstellen kann. Ein besonders interessantes Anwendungsbeispiel wäre die Implementierung eines FRET-Paares in einen Hotspot. Zusätzlich zu der Erhöhung der Fluoreszenzrate des Donors wird auch eine Steigerung der FRET-Rate erwartet [277-279]. Je nach betrachtetem System wären extrem hohe Energietransferraten im Bereich weniger Pikosekunden denkbar. In Analogie zu den in Abschnitt 7.2 gezeigten Messungen an Akzeptor-Donor-Akzeptor Molekülen könnte FeDEX die exakte Untersuchung solcher FRET-Paare im Hotspot ermöglichen.





## 9 Anhang

### Anhang A

#### Keto-Defektemission in PhLPPP

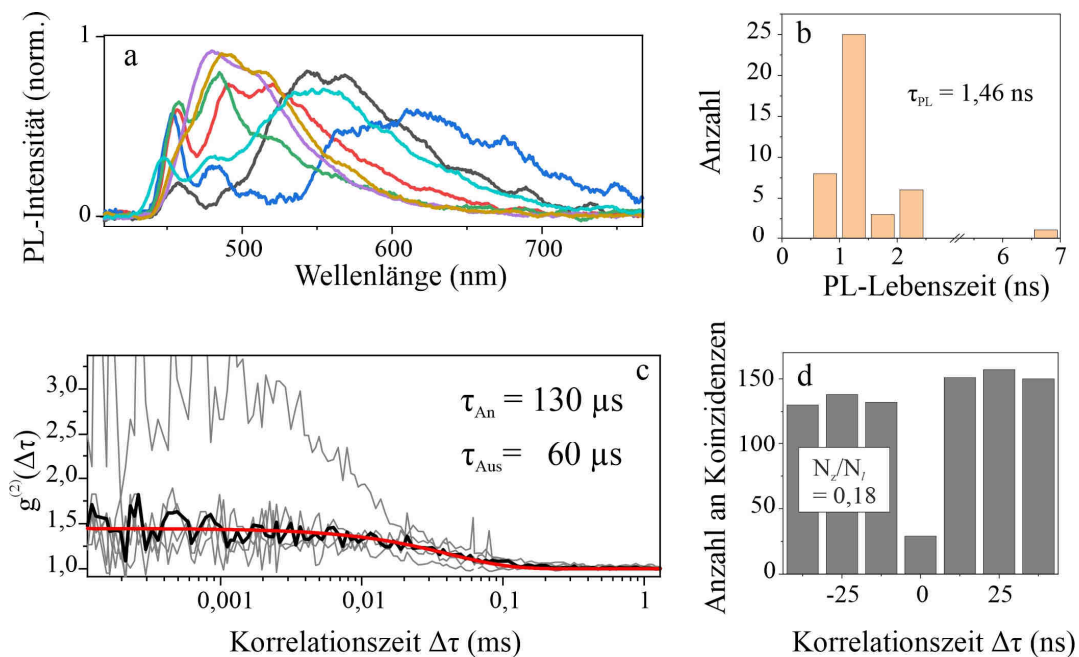


Abbildung A-1 Charakterisierung der Keto-Defektemission in einzelnen PhLPPP-Molekülen. (a) PL-Spektren einzelner PhLPPP-Moleküle mit Defektemission im Bereich zwischen 450 und 750 nm. Die Spektren wurden geglättet (Gleitender Durchschnitt über je 25 Datenpunkte). (b) Histogramm der PL-Lebensdauer bestimmt aus Bereichen der charakteristischen Defektemission. Der Mittelwert ergibt sich zu  $\tau_{PL} = 1,46 \text{ ns}$ . (c) Korrelationskurven einzelner PhLPPP-Moleküle errechnet aus Bereichen mit Defektemission (grau) und errechneter Median (schwarz). Eine monoexponentielle Anpassung ergibt Zeiten von  $\tau_{An} = 130 \mu s$  sowie  $\tau_{Aus} = 60 \mu s$ . (d) Mittleres Antibunching-Histogramm einzelner PhLPPP-Moleküle errechnet aus Bereichen mit Defektemission. Das Koinzidenzverhältnis ergibt sich zu  $N_z/N_l = 0,18$ .

## Anhang B

### Selektive Triplet-Polaron-Annihilation in einzelnen MeLPPP-Molekülen

In Analogie zur in Abschnitt 5.3 gezeigten Molekülstatistik an PhLPPP wird die selektive Triplet-Polaron-Annihilation an dem Methyl-substituierten LPPP-Derivat MeLPPP untersucht. Die verwendete Probe hat ein Molekulargewicht von  $M_w = 54,1$  kDa sowie  $M_n = 26,0$  kDa. Anhand der Amplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  kann das Auftreten der STA ( $B_{\text{Durchschnitt}} > 1$ ) auch in jedem der gemessenen MeLPPP-Moleküle nachgewiesen werden. Wird die Integrationszeit zur Berechnung der Korrelationsamplitude auf einen Wert von 100 ms verringert ist auch in MeLPPP eine bimodale Verteilung von  $B(t_{\text{Makro}})$  erkennbar. Das Auftreten von Werten  $B(t_{\text{Makro}}) \approx 1$  ist signifikant erhöht.

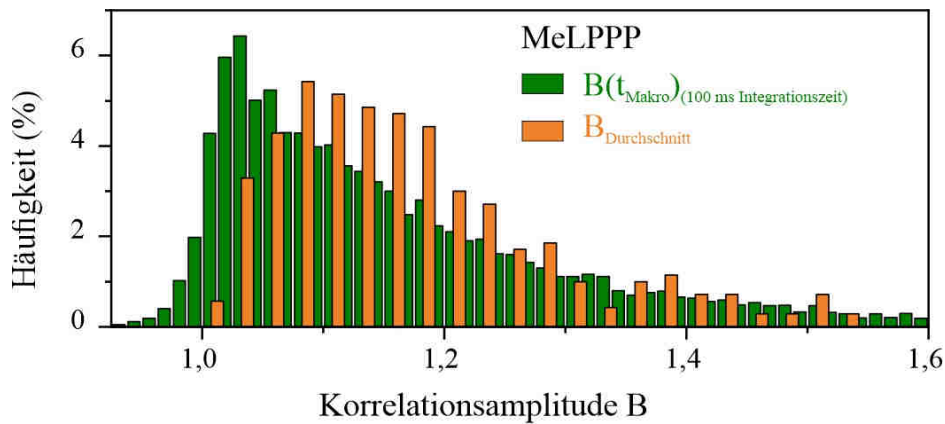


Abbildung B-1 Statistische Analyse der makrozeitabhängigen Triplet-Dynamik in MeLPPP: (a) Verteilung der durchschnittlichen Korrelationsamplitude  $B_{\text{Durchschnitt}}$  (orange Balken) errechnet über die gesamten Intensitätsspuren von 350 einzelnen MeLPPP-Molekülen. Verteilung der über 100 ms errechneten zeitabhängigen Amplitude  $B(t_{\text{Makro}})$  (grüne Balken). Beide Histogramme wurden auf die Gesamtzahl der eingehenden Datenpunkte (orange: 350 – grün: 12912) normiert. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an eingehenden Werten ist die Intervallbreite des Histogramms über  $B_{\text{Durchschnitt}}$  im Vergleich zu  $B(t_{\text{Makro}})$  erhöht.

## Anhang C

Abhängigkeit der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude für verschiedene Werte von  $B_{\text{Durchschnitt}}$

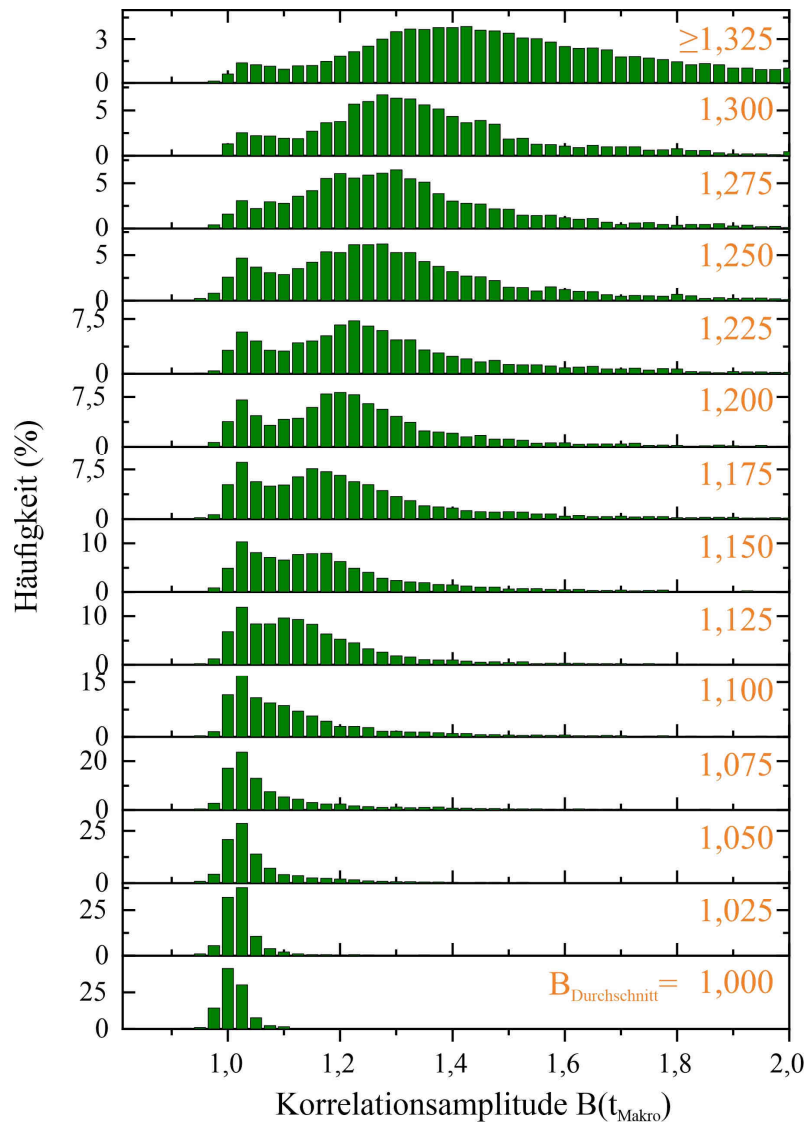


Abbildung C-1 Verteilungen von  $B(t_{\text{Makro}})$  von PhLPPP-Molekülen mit unterschiedlichem  $B_{\text{Durchschnitt}}$ : Es wurden für jedes Histogramm Moleküle aus Intervallen von  $B_{\text{Durchschnitt}}$  mit Breite 0,025 gewählt. Diese Intervalle entsprechend den Balken des Histogramms über  $B_{\text{Durchschnitt}}$  in Abbildung 5-9 (a). Die Mittelwerte der Intervalle sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben (orange).

## Abhängigkeit der makrozeitaufgelösten Korrelationsamplitude von der PL-Intensität

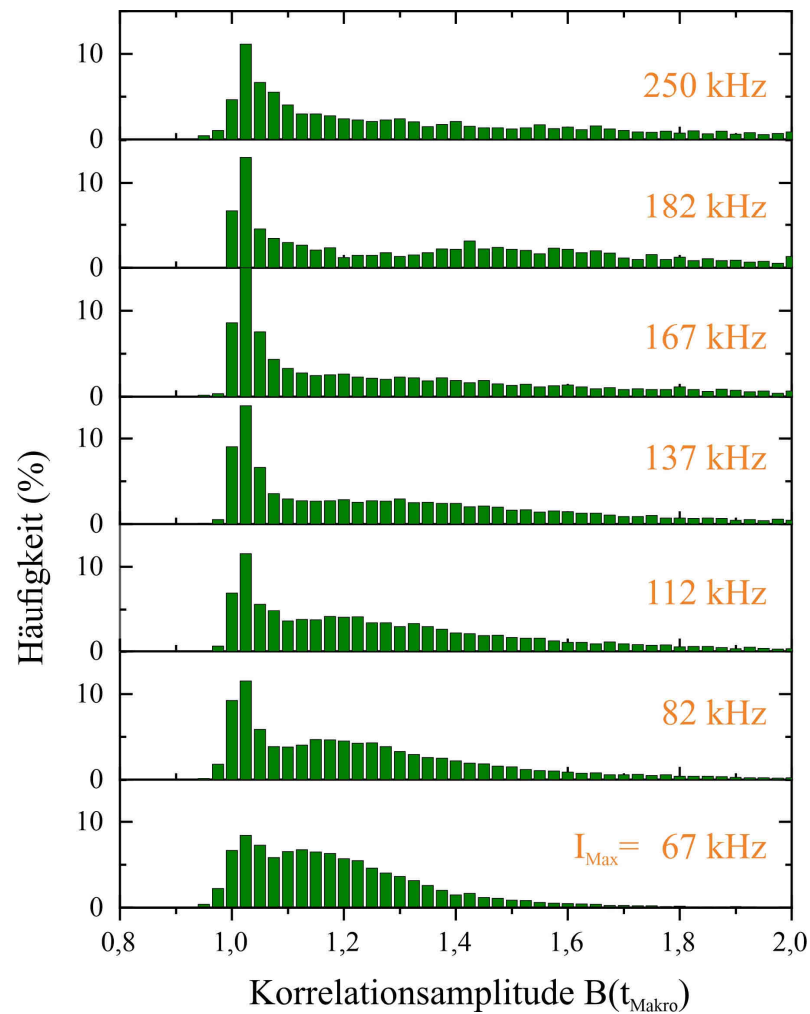


Abbildung C-2 Verteilungen von  $B(t_{\text{Makro}})$  von PhLPPP-Molekülen mit unterschiedlicher maximaler PL-Intensität  $I_{\text{Max}}$ : Die Mittelwerte von  $I_{\text{Max}}$  der gewählten Moleküle sind in den zugehörigen Histogrammen angegeben (orange).



---

## Anhang D

### Publikationsliste

1. Wilhelm, P.; Schedlbauer, J.; Hinderer, F.; Hennen, D.; Höger, S.; Vogelsang, J.; Lupton, J. M., *Molecular excitonic seesaws*. Proceedings of the National Academy of Sciences **2018**, 115, (16), E3626.
2. Schedlbauer, J.; Wilhelm, P.; Grabenhorst, L.; Federl, M. E.; Lalkens, B.; Hinderer, F.; Scherf, U.; Hoyer, S.; Tinnefeld, P.; Bange, S.; Vogelsang, J.; Lupton, J. M., *Ultrafast Single-Molecule Fluorescence Measured by Femtosecond Double-Pulse Excitation Photon Antibunching*. Nano Letters **2020**, 20, (2), 1074-1079.
3. Schedlbauer, J.; Scherf, U.; Vogelsang, J.; Lupton, J. M., *Dynamic Quenching of Triplet Excitons in Single Conjugated-Polymer Chains*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2020**, 11, (13), 5192-5198.
4. Geisler, I.; Forster, M.; Misimi, B.; Schedlbauer, J.; Riedl, T.; Lupton, J. M.; Scherf, U., *Reductive Coupling Synthesis of a Soluble Poly(9,10-anthrylene ethynylene)*. Organic Materials **2021**, 03, (02), 184-190.
5. Unruh, M. T.; Scherf, U.; Bahmann, H.; Rodrigues, A. C. B.; Cunha, C.; Seixas de Melo, J. S.; Schedlbauer, J.; Lupton, J. M., *Unexpectedly flexible graphene nanoribbons with a polyacene ladder skeleton*. Journal of Materials Chemistry C **2021**, 9, 16208-16216.
6. Schröder, T.; Bange, S.; Schedlbauer, J.; Steiner, F.; Lupton, J. M.; Tinnefeld, P.; Vogelsang, J., *How Blinking Affects Photon Correlations in Multichromophoric Nanoparticles*. ACS Nano **2021**, 15, (11), 18037-18047.
7. Schedlbauer, J.; Streicher, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Vogelsang, J.; Lupton, J. M., *Tracking exciton diffusion and exciton annihilation in single nanoparticles of conjugated polymers by photon correlation spectroscopy*. Adv. Opt. Mater. **2022**, 10, 2200092.



---

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Rodieck, R.W., *The first steps in seeing*. Sinauer Associates: Sunderland, Mass. (1998).
- [2] Jonas, J.B., U. Schneider, and G.O.H. Naumann, *Count and density of human retinal photoreceptors*. Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol. **230**. 6: S. 505-510. (1992).
- [3] Quirke, S., *The cult of Ra : sun-worship in ancient Egypt*. Thames & Hudson: New York. (2001).
- [4] Pyne, S.J., *Fire in the mind: changing understandings of fire in Western civilization*. Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci. **371**. 1696: S. 20150166. (2016).
- [5] Wang, D., Z. Xiang, and D.R. Fesenmaier, *Smartphone Use in Everyday Life and Travel*. J. Travel Res. **55**. 1: S. 52-63. (2016).
- [6] Dirac, P.A.M. and N.H.D. Bohr, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*. Proc. Math. Phys. Eng. Sci. **114**. 767: S. 243-265. (1927).
- [7] Arnon, D.I., *Conversion of Light into Chemical Energy in Photosynthesis*. Nature. **184**. 4679: S. 10-21. (1959).
- [8] Grätzel, M., *The Artificial Leaf, Molecular Photovoltaics Achieve Efficient Generation of Electricity from Sunlight*. Comments Inorg. Chem. **12**. 2-3: S. 93-111. (1991).
- [9] Loudon, R., *The Quantum Theory of Light*. OUP: Oxford. (2000).
- [10] Jabloski, A., *Polarised Photoluminescence of Adsorbed Molecules of Dyes*. Nature. **133**. 3352: S. 140-140. (1934).
- [11] Bancroft, W.D., *Chemical production of light*. Journal of the Franklin Institute. **175**. 2: S. 129-149. (1913).
- [12] Eda, G., H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M.W. Chen, and M. Chhowalla, *Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>*. Nano Lett. **11**. 12: S. 5111-5116. (2011).
- [13] Zhu, S.J., Q.N. Meng, L. Wang, J.H. Zhang, Y.B. Song, H. Jin, K. Zhang, H.C. Sun, H.Y. Wang, and B. Yang, *Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging*. Angew. Chem. **52**. 14: S. 3953-3957. (2013).
- [14] Takai, Y., T. Mizutani, and M. Ieda, *Photoluminescence Study in Polymers*. Jpn. J. Appl. Phys. **17**. 4: S. 651-658. (1978).
- [15] Monemar, B., *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*. Phys. Rev. B. **10**. 2: S. 676-681. (1974).
- [16] Englman, R. and J. Jortner, *The energy gap law for non-radiative decay in large molecules*. J. Lumin. **1-2**: S. 134-142. (1970).
- [17] Strickler, S.J. and R.A. Berg, *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. J. Chem. Phys. **37**. 4: S. 814-822. (1962).
- [18] Schworer, M., *Organische Elektronik*, Springer: Berlin, Heidelberg. (2011).
- [19] Franck, J. and R. Livingston, *Remarks on Intra- and Inter-Molecular Migration of Excitation Energy*. Rev. Mod. Phys. **21**. 3: S. 505-509. (1949).
- [20] Leverenz, H.W. and F. Seitz, *Luminescent materials*. J. Appl. Phys. **10**. 7: S. 479-493. (1939).
- [21] Jung, H., G.H. Döhler, H. Künzel, K. Ploog, P. Ruden, and H.J. Stolz, *Photoluminescence study of electron-hole recombination across the tunable effective gap in GaAs n-i-p-i superlattices*. Solid State Commun. **43**. 4: S. 291-294. (1982).
- [22] Plakhotnik, T., W.E. Moerner, V. Palm, and U.P. Wild, *Single molecule spectroscopy: maximum emission rate and saturation intensity*. Opt. Commun. **114**. 1: S. 83-88. (1995).
- [23] Kimble, H.J., M. Dagenais, and L. Mandel, *Photon Antibunching in Resonance Fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **39**. 11: S. 691-695. (1977).

- [24] Basché, T., W.E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon, *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*. Phys. Rev. Lett. **69**. 10: S. 1516-1519. (1992).
- [25] Abbarchi, M., C.A. Mastrandrea, A. Vinattieri, S. Sanguinetti, T. Mano, T. Kuroda, N. Koguchi, K. Sakoda, and M. Gurioli, *Photon antibunching in double quantum ring structures*. Phys. Rev. B. **79**. 8: S. 085308. (2009).
- [26] Hu, F., H. Zhang, C. Sun, C. Yin, B. Lv, C. Zhang, W.W. Yu, X. Wang, Y. Zhang, and M. Xiao, *Superior Optical Properties of Perovskite Nanocrystals as Single Photon Emitters*. ACS Nano. **9**. 12: S. 12410-12416. (2015).
- [27] Wang, F., G. Dukovic, E. Knoesel, L.E. Brus, and T.F. Heinz, *Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes*. Phys. Rev. B. **70**. 24: S. 241403. (2004).
- [28] Tzabari, L., V. Zayats, and N. Tessler, *Exciton annihilation as bimolecular loss in organic solar cells*. J. Appl. Phys. **114**. 15: S. 154514. (2013).
- [29] Daniel, C., L.M. Herz, C. Silva, F.J.M. Hoeben, P. Jonkheijm, A.P.H.J. Schenning, and E.W. Meijer, *Exciton bimolecular annihilation dynamics in supramolecular nanostructures of conjugated oligomers*. Phys. Rev. B. **68**. 23: S. 235212. (2003).
- [30] Kraus, H., S. Bange, F. Frunder, U. Scherf, C. Boehme, and J.M. Lupton, *Visualizing the radical-pair mechanism of molecular magnetic field effects by magnetic resonance induced electrofluorescence to electrophosphorescence interconversion*. Phys. Rev. B. **95**. 24: S. 241201. (2017).
- [31] Lupton, J.M., D.R. McCamey, and C. Boehme, *Coherent Spin Manipulation in Molecular Semiconductors: Getting a Handle on Organic Spintronics*. ChemPhysChem. **11**. 14: S. 3040-3058. (2010).
- [32] van Eersel, H., P.A. Bobbert, R.A.J. Janssen, and R. Coehoorn, *Effect of Förster-mediated triplet-polaron quenching and triplet-triplet annihilation on the efficiency roll-off of organic light-emitting diodes*. J. Appl. Phys. **119**. 16: S. 163102. (2016).
- [33] Murawski, C., K. Leo, and M.C. Gather, *Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes*. Adv. Mater. **25**. 47: S. 6801-6827. (2013).
- [34] Baker, W.J., D.R. McCamey, K.J. van Schooten, J.M. Lupton, and C. Boehme, *Differentiation between polaron-pair and triplet-exciton polaron spin-dependent mechanisms in organic light-emitting diodes by coherent spin beating*. Phys. Rev. B. **84**. 16: S. 165205. (2011).
- [35] McIsaac, A.R., V. Vaissier Welborn, M. Einzinger, N. Geva, H. Weir, M.A. Baldo, and T. Van Voorhis, *Investigation of External Quantum Efficiency Roll-Off in OLEDs Using the Mean-Field Steady-State Kinetic Model*. J. Phys. Chem. C. **124**. 27: S. 14424-14431. (2020).
- [36] Lee, K.J., W. Xin, and C. Guo, *Annihilation mechanism of excitons in a MoS<sub>2</sub> monolayer through direct Förster-type energy transfer and multistep diffusion*. Phys. Rev. B. **101**. 19: S. 195407. (2020).
- [37] Jones, G.A. and D.S. Bradshaw, *Resonance Energy Transfer: From Fundamental Theory to Recent Applications*. Front. Phys. **7**. (2019).
- [38] Hofkens, J., M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K.D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Mullen, D. Beljonne, J.L. Bredas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, and F. De Schryver, *Revealing competitive Förster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules*. P Natl Acad Sci USA. **100**. 23: S. 13146-13151. (2003).
- [39] Li, X., Z. Huang, R. Zavala, and M.L. Tang, *Distance-Dependent Triplet Energy Transfer between CdSe Nanocrystals and Surface Bound Anthracene*. J. Phys. Chem. Lett. **7**. 11: S. 1955-1959. (2016).
- [40] Högele, A., C. Galland, M. Winger, and A. Imamoğlu, *Photon Antibunching in the Photoluminescence Spectra of a Single Carbon Nanotube*. Phys. Rev. Lett. **100**. 21: S. 217401. (2008).

- 
- [41] Lüer, L., S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, and G. Lanzani, *Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes*. Nat. Phys. **5**. 1: S. 54-58. (2009).
- [42] Moritsubo, S., T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, and Y.K. Kato, *Exciton Diffusion in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **104**. 24: S. 247402. (2010).
- [43] Ishii, A., M. Yoshida, and Y.K. Kato, *Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes*. Phys. Rev. B. **91**. 12: S. 125427. (2015).
- [44] Ishii, A., T. Uda, and Y.K. Kato, *Room-Temperature Single-Photon Emission from Micrometer-Long Air-Suspended Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Appl. **8**. 5: S. 054039. (2017).
- [45] Eatemadi, A., H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, and S.W. Joo, *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*. Nanoscale Res. Lett. **9**. 1: S. 393. (2014).
- [46] Fakhri, N., D.A. Tsyboulski, L. Cognet, R.B. Weisman, and M. Pasquali, *Diameter-dependent bending dynamics of single-walled carbon nanotubes in liquids*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106**. 34: S. 14219. (2009).
- [47] Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Mater. Sci. Eng. R Rep. **43**. 3: S. 61-102. (2004).
- [48] Green, M.J., N. Behabtu, M. Pasquali, and W.W. Adams, *Nanotubes as polymers*. Polymer. **50**. 21: S. 4979-4997. (2009).
- [49] Lee, J., A.J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, and L. Fang, *Fully conjugated ladder polymers*. Chem. Sci. **8**. 4: S. 2503-2521. (2017).
- [50] Zaumseil, J., *Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes or Very Rigid Conjugated Polymers: A Comparison*. Adv. Electron. Mater. **5**. 2: S. 1800514. (2019).
- [51] Barford, W., *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. OUP Oxford: Oxford. (2005).
- [52] Cotts, P.M., T.M. Swager, and Q. Zhou, *Equilibrium Flexibility of a Rigid Linear Conjugated Polymer*. Macromolecules. **29**. 23: S. 7323-7328. (1996).
- [53] Lin, X., J. Li, and S. Yip, *Controlling Bending and Twisting of Conjugated Polymers via Solitons*. Phys. Rev. Lett. **95**. 19: S. 198303. (2005).
- [54] Bounos, G., S. Ghosh, A.K. Lee, K.N. Plunkett, K.H. DuBay, J.C. Bolinger, R. Zhang, R.A. Friesner, C. Nuckolls, D.R. Reichman, and P.F. Barbara, *Controlling Chain Conformation in Conjugated Polymers Using Defect Inclusion Strategies*. J. Am. Chem. Soc. **133**. 26: S. 10155-10160. (2011).
- [55] Lupton, J.M., *Single-Molecule Spectroscopy for Plastic Electronics: Materials Analysis from the Bottom-Up*. Adv. Mater. **22**. 15: S. 1689-1721. (2010).
- [56] Overberger, C.G. and J.A. Moore. *Ladder polymers*. in *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. 1970. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [57] Teo, Y.C., H.W.H. Lai, and Y. Xia, *Synthesis of Ladder Polymers: Developments, Challenges, and Opportunities*. Chem. Eur. J. **23**. 57: S. 14101-14112. (2017).
- [58] Scherf, U. and K. Müllen, *Polyarylenes and poly(arylenevinylens)*, 7. *A soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly(p-phenylene)-precursors*. Macromol. Rapid Commun. **12**. 8: S. 489-497. (1991).
- [59] Scherf, U., *Ladder-type materials*. J. Mater. Chem. **9**. 9: S. 1853-1864. (1999).
- [60] Lupton, J.M., A. Pogantsch, T. Piok, E.J.W. List, S. Patil, and U. Scherf, *Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a pi-Conjugated Polymer*. Phys. Rev. Lett. **89**. 16: S. 167401. (2002).

- [61] Reufer, M., P.G. Lagoudakis, M.J. Walter, J.M. Lupton, J. Feldmann, and U. Scherf, *Evidence for temperature-independent triplet diffusion in a ladder-type conjugated polymer*. Phys. Rev. B. **74**. 24: S. 241201. (2006).
- [62] Chmeliov, J., J. Narkeliunas, M.W. Graham, G.R. Fleming, and L. Valkunas, *Exciton–exciton annihilation and relaxation pathways in semiconducting carbon nanotubes*. Nanoscale. **8**. 3: S. 1618-1626. (2016).
- [63] Brüggemann, B., J.L. Herek, V. Sundström, T. Pullerits, and V. May, *Microscopic Theory of Exciton Annihilation: Application to the LH2 Antenna System*. J. Phys. Chem. B. **105**. 46: S. 11391-11394. (2001).
- [64] Yu, J., R. Lammi, A.J. Gesquiere, and P.F. Barbara, *Singlet–Triplet and Triplet–Triplet Interactions in Conjugated Polymer Single Molecules*. J. Phys. Chem. B. **109**. 20: S. 10025-10034. (2005).
- [65] Hedley, G.J., T. Schröder, F. Steiner, T. Eder, F.J. Hofmann, S. Bange, D. Laux, S. Höger, P. Tinnefeld, J.M. Lupton, and J. Vogelsang, *Picosecond time-resolved photon antibunching measures nanoscale exciton motion and the true number of chromophores*. Nat. Commun. **12**. 1: S. 1327. (2021).
- [66] Unruh, M.T., U. Scherf, H. Bahmann, A.C.B. Rodrigues, C. Cunha, J.S. Seixas de Melo, J. Schedlbauer, and J.M. Lupton, *Unexpectedly flexible graphene nanoribbons with a polyacene ladder skeleton*. J. Mater. Chem. C. (2021).
- [67] Zade, S.S. and M. Bendikov, *Reactivity of acenes: mechanisms and dependence on acene length*. J. Phys. Org. Chem. **25**. 6: S. 452-461. (2012).
- [68] Eisenhut, F., T. Kühne, F. García, S. Fernández, E. Guitián, D. Pérez, G. Trinquier, G. Cuniberti, C. Joachim, D. Peña, and F. Moresco, *Dodecacene Generated on Surface: Reopening of the Energy Gap*. ACS Nano. **14**. 1: S. 1011-1017. (2020).
- [69] Schedlbauer, J., U. Scherf, J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Dynamic Quenching of Triplet Excitons in Single Conjugated-Polymer Chains*. J. Phys. Chem. Lett. **11**. 13: S. 5192-5198. (2020).
- [70] Schedlbauer, J., S. Streicher, M. Forster, U. Scherf, J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Tracking exciton diffusion and exciton annihilation in single nanoparticles of conjugated polymers by photon correlation spectroscopy*. Adv. Opt. Mater. **10**, 2200092. (2022).
- [71] Schedlbauer, J., P. Wilhelm, L. Grabenhorst, M.E. Federl, B. Lalkens, F. Hinderer, U. Scherf, S. Hoyer, P. Tinnefeld, S. Bange, J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Ultrafast Single-Molecule Fluorescence Measured by Femtosecond Double-Pulse Excitation Photon Antibunching*. Nano Lett. **20**. 2: S. 1074-1079. (2020).
- [72] Riedle, E., M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Appl. Phys. B. **71**. 3: S. 457-465. (2000).
- [73] Francis A. Carey, R.J.S., *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*. Advanced Organic Chemistry. Springer, Boston, MA: Boston. (2007).
- [74] Hermann Haken and H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*. 5 ed., Springer: Berlin Heidelberg. (2006).
- [75] Moliton, A. and R.C. Hiorns, *Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics*. Polym. Int. **53**. 10: S. 1397-1412. (2004).
- [76] Autschbach, J., *Why the Particle-in-a-Box Model Works Well for Cyanine Dyes but Not for Conjugated Polyenes*. J. Chem. Educ. **84**. 11: S. 1840. (2007).
- [77] Jaiswal, M. and R. Menon, *Polymer electronic materials: a review of charge transport*. Polym. Int. **55**. 12: S. 1371-1384. (2006).
- [78] Bergmann, L., R. Kassing, C. Schaefer, and S. Blügel, *Festkörper*. De Gruyter: Berlin. (2005).

- 
- [79] Hughes, M.P., K.D. Rosenthal, N.A. Ran, M. Seifrid, G.C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, *Determining the Dielectric Constants of Organic Photovoltaic Materials Using Impedance Spectroscopy*. *Adv. Funct. Mater.* **28**. 32: S. 1801542. (2018).
- [80] Forrest, S.R., *Excitons and the lifetime of organic semiconductor devices*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* **373**. 2044: S. 20140320. (2015).
- [81] Hill, I.G., A. Kahn, Z.G. Soos, and J.R.A. Pascal, *Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules*. *Chem. Phys. Lett.* **327**. 3: S. 181-188. (2000).
- [82] Puschnig, P. and C. Ambrosch-Draxl, *Excitons in organic semiconductors*. *C R Phys.* **10**. 6: S. 504-513. (2009).
- [83] Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US: Boston. (2007).
- [84] Kasha, M., *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. *Discuss. Faraday Soc.* **9**. 0: S. 14-19. (1950).
- [85] Valeur, B. and M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications Second Edition*. Wiley-VCH: Weinheim. (2012).
- [86] Reineke, S. and M.A. Baldo, *Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors*. *Sci. Rep.* **4**. 1: S. 3797. (2014).
- [87] Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: Sausalito. (1991).
- [88] Marian, C.M., *Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **72**. 1: S. 617-640. (2021).
- [89] Beljonne, D., Z. Shuai, G. Pourtois, and J.L. Bredas, *Spin–Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers: A Configuration Interaction Description*. *J. Phys. Chem. A.* **105**. 15: S. 3899-3907. (2001).
- [90] Zhao, J., K. Xu, W. Yang, Z. Wang, and F. Zhong, *The triplet excited state of Bodipy: formation, modulation and application*. *Chem. Soc. Rev.* **44**. 24: S. 8904-8939. (2015).
- [91] Köhler, A. and D. Beljonne, *The Singlet–Triplet Exchange Energy in Conjugated Polymers*. *Adv. Funct. Mater.* **14**. 1: S. 11-18. (2004).
- [92] Elbjeirami, O., M.A. Rawashdeh-Omary, and M.A. Omary, *Phosphorescence sensitization via heavy-atom effects in d10 complexes*. *Res. Chem. Intermed.* **37**. 7: S. 691. (2011).
- [93] Englman, R. and J. Jortner, *The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*. *Mol. Phys.* **18**. 2: S. 145-164. (1970).
- [94] Dimitrov, S.D., B.C. Schroeder, C.B. Nielsen, H. Bronstein, Z. Fei, I. McCulloch, M. Heeney, and J.R. Durrant, *Singlet Exciton Lifetimes in Conjugated Polymer Films for Organic Solar Cells*. *Polymers.* **8**. 1: S. 14. (2016).
- [95] Condon, E.U., *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*. *Phys. Rev.* **32**. 6: S. 858-872. (1928).
- [96] Launay, J.P. and M. Verdaguer, *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*. OUP: Oxford. (2018).
- [97] Vivas, M.G., D.L. Silva, J. Malinge, M. Boujtita, R. Zalesny, W. Bartkowiak, H. Ågren, S. Canuto, L. De Boni, E. Ishow, and C.R. Mendonca, *Molecular Structure – Optical Property Relationships for a Series of Non-Centrosymmetric Two-photon Absorbing Push-Pull Triarylamine Molecules*. *Sci. Rep.* **4**. 1: S. 4447. (2014).
- [98] Gettinger, C.L., A.J. Heeger, J.M. Drake, and D.J. Pine, *The Effect of Intrinsic Rigidity on the Optical Properties of PPV Derivatives*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256**. 1: S. 507-512. (1994).
- [99] Fox, M., *Quantum Optics: An Introduction*. OUP Oxford. (2006).
- [100] Hilborn, R.C., *Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that*. *Am. J. Phys.* **50**. 11: S. 982-986. (1982).
- [101] Silva, C., D.M. Russell, A.S. Dhoot, L.M. Herz, Cl m. Daniel, N.C. Greenham, A.C. Arias, S. Setayesh, K. M llen, and R.H. Friend, *Exciton and polaron dynamics in a step-ladder*

- polymeric semiconductor: the influence of interchain order*. J. Condens. Matter Phys. **14**. 42: S. 9803-9824. (2002).
- [102] Kafle, T.R., B. Kattel, S. Wanigasekara, T. Wang, and W.-L. Chan, *Spontaneous Exciton Dissociation at Organic Semiconductor Interfaces Facilitated by the Orientation of the Delocalized Electron–Hole Wavefunction*. Adv. Energy Mater. **10**. 10: S. 1904013. (2020).
- [103] Brédas, J.L., D. Beljonne, J. Cornil, J.P. Calbert, Z. Shuai, and R. Silbey, *Electronic structure of  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a quantum–chemical approach to transport properties*. Synth. Met. **125**. 1: S. 107-116. (2001).
- [104] Mahani, M.R., A. Mirsakiyeva, and A. Delin, *Breakdown of Polarons in Conducting Polymers at Device Field Strengths*. J. Phys. Chem. C. **121**. 19: S. 10317-10324. (2017).
- [105] Bombile, J.H., M.J. Janik, and S.T. Milner, *Polaron formation mechanisms in conjugated polymers*. Phys. Chem. Chem. Phys. **20**. 1: S. 317-331. (2018).
- [106] Arkhipov, V., H. Bässler, E. Emelyanova, D. Hertel, V. Gulbinas, and L. Rothberg, *Exciton dissociation in conjugated polymers*. Macromol Symp. **212**. 1: S. 13-24. (2004).
- [107] Wohlgenannt, M., W. Graupner, G. Leising, and Z.V. Vardeny, *Photogeneration Action Spectroscopy of Neutral and Charged Excitations in Films of a Ladder-Type Poly(Para-Phenylene)*. Phys. Rev. Lett. **82**. 16: S. 3344-3347. (1999).
- [108] Arkhipov, V.I., E.V. Emelianova, and H. Bässler, *Hot Exciton Dissociation in a Conjugated Polymer*. Phys. Rev. Lett. **82**. 6: S. 1321-1324. (1999).
- [109] Arkhipov, V.I., E.V. Emelianova, S. Barth, and H. Bässler, *Ultrafast on-chain dissociation of hot excitons in conjugated polymers*. Phys. Rev. B. **61**. 12: S. 8207-8214. (2000).
- [110] Basko, D.M. and E.M. Conwell, *Hot exciton dissociation in conjugated polymers*. Phys. Rev. B. **66**. 15: S. 155210. (2002).
- [111] Hodgkiss, J.M., S. Albert-Seifried, A. Rao, A.J. Barker, A.R. Campbell, R.A. Marsh, and R.H. Friend, *Exciton–Charge Annihilation in Organic Semiconductor Films*. Adv. Funct. Mater. **22**. 8: S. 1567-1577. (2012).
- [112] Ghosh, R. and F.C. Spano, *Excitons and Polarons in Organic Materials*. Acc. Chem. Res. **53**. 10: S. 2201-2211. (2020).
- [113] Winkler, S., P. Amsalem, J. Frisch, M. Oehzelt, G. Heimel, and N. Koch, *Probing the energy levels in hole-doped molecular semiconductors*. Mater. Horiz. **2**. 4: S. 427-433. (2015).
- [114] Heimel, G., *The Optical Signature of Charges in Conjugated Polymers*. ACS Cent. Sci. **2**. 5: S. 309-315. (2016).
- [115] List, E.J.W., C.H. Kim, A.K. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner, and J. Shinar, *Interaction of singlet excitons with polarons in wide band-gap organic semiconductors: A quantitative study*. Phys. Rev. B. **64**. 15: S. 155204. (2001).
- [116] Zozoulenko, I., A. Singh, S.K. Singh, V. Gueskine, X. Crispin, and M. Berggren, *Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT*. ACS Appl. Polym. **1**. 1: S. 83-94. (2019).
- [117] Kahmann, S., M.A. Loi, and C.J. Brabec, *Delocalisation softens polaron electronic transitions and vibrational modes in conjugated polymers*. J. Mater. Chem. C. **6**. 22: S. 6008-6013. (2018).
- [118] Wohlgenannt, M., C.P. An, and Z.V. Vardeny, *Polarons in Ladder-Type Polymer Films; Recombination Channels and Electron–Phonon Coupling*. J. Phys. Chem. B. **104**. 16: S. 3846-3850. (2000).
- [119] Wohlgenannt, M., X.M. Jiang, and Z.V. Vardeny, *Confined and delocalized polarons in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length*. Phys. Rev. B. **69**. 24: S. 241204. (2004).
- [120] Schindler, F. and J.M. Lupton, *Single Chromophore Spectroscopy of MEH-PPV: Homing-In on the Elementary Emissive Species in Conjugated Polymers*. ChemPhysChem. **6**. 5: S. 926-934. (2005).



- 
- [121] Bässler, H. and B. Schweitzer, *Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Conjugated Polymers and Oligomers*. Acc. Chem. Res. **32**. 2: S. 173-182. (1999).
- [122] Bolinger, J.C., M.C. Traub, J. Brazard, T. Adachi, P.F. Barbara, and D.A. Vanden Bout, *Conformation and Energy Transfer in Single Conjugated Polymers*. Acc. Chem. Res. **45**. 11: S. 1992-2001. (2012).
- [123] Mikhnenko, O.V., P.W.M. Blom, and T.-Q. Nguyen, *Exciton diffusion in organic semiconductors*. Energy Environ. Sci. **8**. 7: S. 1867-1888. (2015).
- [124] Lunt, R.R., N.C. Giebink, A.A. Belak, J.B. Benziger, and S.R. Forrest, *Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching*. J. Appl. Phys. **105**. 5: S. 053711. (2009).
- [125] Tamai, Y., H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency*. J. Phys. Chem. Lett. **6**. 17: S. 3417-3428. (2015).
- [126] Samiullah, M., D. Moghe, U. Scherf, and S. Guha, *Diffusion length of triplet excitons in organic semiconductors*. Phys. Rev. B. **82**. 20: S. 205211. (2010).
- [127] Förster, T., *10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation*. Discuss. Faraday Soc. **27**. 0: S. 7-17. (1959).
- [128] Stein, I.H., V. Schüller, P. Böhm, P. Tinnefeld, and T. Liedl, *Single-Molecule FRET Ruler Based on Rigid DNA Origami Blocks*. ChemPhysChem. **12**. 3: S. 689-695. (2011).
- [129] Sustarsic, M. and A.N. Kapanidis, *Taking the ruler to the jungle: single-molecule FRET for understanding biomolecular structure and dynamics in live cells*. Curr. Opin. Struct. Biol. **34**: S. 52-59. (2015).
- [130] Narayan, M.R. and J. Singh, *Roles of binding energy and diffusion length of singlet and triplet excitons in organic heterojunction solar cells*. Phys. Status Solidi C. **9**. 12: S. 2386-2389. (2012).
- [131] Yeboah, D. and J. Singh, *Dependence of Exciton Diffusion Length and Diffusion Coefficient on Photophysical Parameters in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. J. Electron. Mater. **46**. 11: S. 6451-6460. (2017).
- [132] Kirch, A., M. Gmelch, and S. Reineke, *Simultaneous Singlet–Singlet and Triplet–Singlet Förster Resonance Energy Transfer from a Single Donor Material*. J. Phys. Chem. Lett. **10**. 2: S. 310-315. (2019).
- [133] Baldo, M.A., M.E. Thompson, and S.R. Forrest, *High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer*. Nature. **403**. 6771: S. 750-753. (2000).
- [134] Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. J. Chem. Phys. **21**. 5: S. 836-850. (1953).
- [135] Steinbacher, F.S., R. Krause, A. Hunze, and A. Winnacker, *Triplet exciton transfer mechanism between phosphorescent organic dye molecules*. Phys. Status Solidi A. **209**. 2: S. 340-346. (2012).
- [136] Coehoorn, R., P.A. Bobbert, and H. van Eersel, *Effect of exciton diffusion on the triplet-triplet annihilation rate in organic semiconductor host-guest systems*. Phys. Rev. B. **99**. 2: S. 024201. (2019).
- [137] Xie, X. and H. Ma, *Opposite Anisotropy Effects of Singlet and Triplet Exciton Diffusion in Tetracene Crystal*. ChemistryOpen. **5**. 3: S. 201-205. (2016).
- [138] Rai, D., J.S. Bangsund, J.G. Barriocanal, and R.J. Holmes, *Impact of molecular structure on singlet and triplet exciton diffusion in phenanthroline derivatives*. J. Mater. Chem. C. **8**. 18: S. 6118-6123. (2020).
- [139] Lyskov, I., E. Trushin, B.Q. Baragiola, T.W. Schmidt, J.H. Cole, and S.P. Russo, *First-Principles Calculation of Triplet Exciton Diffusion in Crystalline Poly(p-phenylene vinylene)*. J. Phys. Chem. C. **123**. 44: S. 26831-26841. (2019).

- [140] de Sousa, L.E., F.T. Bueno, D.A. da Silva Filho, L.A. Ribeiro Junior, and P.H. de Oliveira Neto, *Dynamical exciton decay in organic materials: the role of bimolecular recombination*. Phys. Chem. Chem. Phys. **21**. 4: S. 1711-1716. (2019).
- [141] Bachilo, S.M. and R.B. Weisman, *Determination of Triplet Quantum Yields from Triplet-Triplet Annihilation Fluorescence*. J. Phys. Chem. A. **104**. 33: S. 7711-7714. (2000).
- [142] Sapunov, V.V., *Determination of the rate constants of excited-complex formation and the diffusion rate constants for triplet-triplet annihilation kinetics for tetrapyrrole molecules in liquid solutions*. J. Appl. Spectrosc. **65**. 4: S. 541-547. (1998).
- [143] Grewer, C. and H.-D. Brauer, *Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular Oxygen in Solution*. J. Phys. Chem. **98**. 16: S. 4230-4235. (1994).
- [144] Hübner, C.G., A. Renn, I. Renge, and U.P. Wild, *Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen*. J. Chem. Phys. **115**. 21: S. 9619-9622. (2001).
- [145] Würsch, D., F.J. Hofmann, T. Eder, A.V. Aggarwal, A. Idelson, S. Höger, J.M. Lupton, and J. Vogelsang, *Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing*. J. Phys. Chem. Lett. **7**. 22: S. 4451-4457. (2016).
- [146] Coehoorn, R., L. Zhang, P.P. Bobbert, and H.V. Eersel, *Effect of polaron diffusion on exciton-polaron quenching in disordered organic semiconductors*. Phys. Rev. B. **95**: S. 134202. (2017).
- [147] Nguyen, T.-Q., I.B. Martini, J. Liu, and B.J. Schwartz, *Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films*. J. Phys. Chem. B. **104**. 2: S. 237-255. (2000).
- [148] Hofmann, F.J., J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Impact of charge carrier injection on single-chain photophysics of conjugated polymers*. Appl. Phys. Lett. **108**. 26: S. 263301. (2016).
- [149] Yu, J., D. Hu, and P.F. Barbara, *Unmasking Electronic Energy Transfer of Conjugated Polymers by Suppression of O<sub>2</sub> Quenching*. Science. **289**. 5483: S. 1327. (2000).
- [150] Park, S.-J., A.J. Gesquiere, J. Yu, and P.F. Barbara, *Charge Injection and Photooxidation of Single Conjugated Polymer Molecules*. J. Am. Chem. Soc. **126**. 13: S. 4116-4117. (2004).
- [151] Bolinger, J.C., M.C. Traub, T. Adachi, and P.F. Barbara, *Ultralong-Range Polaron-Induced Quenching of Excitons in Isolated Conjugated Polymers*. Science. **331**. 6017: S. 565. (2011).
- [152] Scheblykin, I.G., A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, and V. Sundström, *Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers*. J. Phys. Chem. B. **111**. 23: S. 6303-6321. (2007).
- [153] van Reenen, S., M.V. Vitorino, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, and M. Kemerink, *Photoluminescence quenching in films of conjugated polymers by electrochemical doping*. Phys. Rev. B. **89**. 20: S. 205206. (2014).
- [154] Reineke, S., K. Walzer, and K. Leo, *Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters*. Phys. Rev. B. **75**. 12: S. 125328. (2007).
- [155] van Eersel, H., P.A. Bobbert, R.A.J. Janssen, and R. Coehoorn, *Monte Carlo study of efficiency roll-off of phosphorescent organic light-emitting diodes: Evidence for dominant role of triplet-polaron quenching*. Appl. Phys. Lett. **105**. 14: S. 143303. (2014).
- [156] Hertel, D. and K. Meerholz, *Triplet-Polaron Quenching in Conjugated Polymers*. J. Phys. Chem. B. **111**. 42: S. 12075-12080. (2007).
- [157] Meng, Y., X.J. Liu, B. Di, and Z. An, *Recombination of polaron and exciton in conjugated polymers*. J. Chem. Phys. **131**. 24: S. 244502. (2009).
- [158] Coehoorn, R., P.A. Bobbert, and H. van Eersel, *Förster-type triplet-polaron quenching in disordered organic semiconductors*. Phys. Rev. B. **96**. 18: S. 184203. (2017).
- [159] Kasha, M., H.R. Rawls, and M.A. El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*. Pure Appl. Chem. **11**. 3-4: S. 371-392. (1965).

- 
- [160] Eder, T., J. Vogelsang, S. Bange, K. Remmerssen, D. Schmitz, S.-S. Jester, T.J. Keller, S. Höger, and J.M. Lupton, *Interplay Between J- and H-Type Coupling in Aggregates of  $\pi$ -Conjugated Polymers: A Single-Molecule Perspective*. *Angew. Chem.* **58**. 52: S. 18898-18902. (2019).
- [161] Eder, T., T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J.M. Lupton, and J. Vogelsang, *Switching between H- and J-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates*. *Nat. Commun.* **8**. 1: S. 1641. (2017).
- [162] Knapp, E.W., *Lineshapes of molecular aggregates, exchange narrowing and intersite correlation*. *Chem. Phys.* **85**. 1: S. 73-82. (1984).
- [163] Weston, K.D., M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Müller, D.P. Herten, and M. Sauer, *Measuring the Number of Independent Emitters in Single-Molecule Fluorescence Images and Trajectories Using Coincident Photons*. *Anal. Chem.* **74**. 20: S. 5342-5349. (2002).
- [164] Wilhelm, P., J. Vogelsang, N. Schönfelder, S. Höger, and J.M. Lupton, *Anomalous Linear Dichroism in Bent Chromophores of  $\pi$ -conjugated Polymers: Departure from the Franck-Condon Principle*. *Phys. Rev. Lett.* **122**. 5: S. 057402. (2019).
- [165] Inamdar, S.R., J.R. Mannektla, B.G. Mulimani, and M.I. Savadatti, *Rotational dynamics of nonpolar laser dyes*. *Chem. Phys. Lett.* **429**. 1: S. 141-146. (2006).
- [166] Gayathri, B.R., J.R. Mannektla, and S.R. Inamdar, *Rotational Diffusion of Coumarins in Alcohols: A Dielectric Friction Study*. *J. Fluoresc.* **18**. 5: S. 943-952. (2008).
- [167] Srivastava, A. and S. Doraiswamy, *Rotational diffusion of rose bengal*. *J. Chem. Phys.* **103**. 14: S. 6197-6205. (1995).
- [168] Thiessen, A., D. Würsch, S.-S. Jester, A.V. Aggarwal, A. Idelson, S. Bange, J. Vogelsang, S. Höger, and J.M. Lupton, *Exciton Localization in Extended  $\pi$ -Electron Systems: Comparison of Linear and Cyclic Structures*. *J. Phys. Chem. B.* **119**. 30: S. 9949-9958. (2015).
- [169] Moerner, W.E. and L. Kador, *Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid*. *Phys. Rev. Lett.* **62**. 21: S. 2535-2538. (1989).
- [170] Lord, S.J., H.-I.D. Lee, and W.E. Moerner, *Single-molecule spectroscopy and imaging of biomolecules in living cells*. *Anal. Chem.* **82**. 6: S. 2192-2203. (2010).
- [171] Laine, R.F., G.S. Kaminski Schierle, S. van de Linde, and C.F. Kaminski, *From single-molecule spectroscopy to super-resolution imaging of the neuron: a review*. *Methods and applications in fluorescence*. **4**. 2: S. 022004. (2016).
- [172] Orrit, M., J. Bernard, and R.I. Personov, *High-resolution spectroscopy of organic molecules in solids: from fluorescence line narrowing and hole burning to single molecule spectroscopy*. *J. Phys. Chem.* **97**. 40: S. 10256-10268. (1993).
- [173] Barbara, P.F., A.J. Gesquiere, S.-J. Park, and Y.J. Lee, *Single-Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymers*. *Acc. Chem. Res.* **38**. 7: S. 602-610. (2005).
- [174] Vogelsang, J. and J.M. Lupton, *Solvent Vapor Annealing of Single Conjugated Polymer Chains: Building Organic Optoelectronic Materials from the Bottom Up*. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**. 11: S. 1503-1513. (2012).
- [175] Brown, R.H. and R.Q. Twiss, *Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light*. *Nature*. **177**. 4497: S. 27-29. (1956).
- [176] Luchowski, R., Z. Gryczynski, P. Sarkar, J. Borejdo, M. Szabelski, P. Kapusta, and I. Gryczynski, *Instrument response standard in time-resolved fluorescence*. *Rev. Sci. Instrum.* **80**. 3: S. 033109. (2009).
- [177] Liu, M., M. Jia, H. Pan, L. Li, M. Chang, H. Ren, F. Argoul, S. Zhang, and J. Xu, *Instrument Response Standard in Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy at Visible Wavelength: Quenched Fluorescein Sodium*. *Appl. Spectrosc.* **68**. 5: S. 577-583. (2014).

- [178] Ebihara, Y., S. Habuchi, and M. Vacha, *Conformation-dependent Room-temperature Emission Spectra of Single MEH-PPV Chains in Different Polymer Matrices*. Chem. Lett. **38**. 11: S. 1094-1095. (2009).
- [179] Lu, H.P. and X.S. Xie, *Single-molecule spectral fluctuations at room temperature*. Nature. **385**. 6612: S. 143-146. (1997).
- [180] Brenlla, A., F. Tenopala-Carmona, A.L. Kanibolotsky, P.J. Skabara, I.D.W. Samuel, and J.C. Penedo, *Single-Molecule Spectroscopy of Polyfluorene Chains Reveals  $\beta$ -Phase Content and Phase Reversibility in Organic Solvents*. Matter. **1**. 5: S. 1399-1410. (2019).
- [181] Huser, T., M. Yan, and L.J. Rothberg, *Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **97**. 21: S. 11187. (2000).
- [182] Chandross, M., S. Mazumdar, M. Liess, P.A. Lane, Z.V. Vardeny, M. Hamaguchi, and K. Yoshino, *Optical absorption in the substituted phenylene-based conjugated polymers: Theory and experiment*. Phys. Rev. B. **55**. 3: S. 1486-1496. (1997).
- [183] Camacho, R., D. Täuber, and I.G. Scheblykin, *Fluorescence Anisotropy Reloaded—Emerging Polarization Microscopy Methods for Assessing Chromophores' Organization and Excitation Energy Transfer in Single Molecules, Particles, Films, and Beyond*. Adv. Mater. **31**. 22: S. 1805671. (2019).
- [184] Mooney, J. and P. Kambhampati, *Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra*. J. Phys. Chem. Lett. **4**. 19: S. 3316-3318. (2013).
- [185] Chakraborty, S., K. Harris, and M. Huang, *Photoluminescence properties of polystyrene-hosted fluorophore thin films*. AIP Adv. **6**. 12: S. 125113. (2016).
- [186] Lewis, A.J., A. Ruseckas, O.P.M. Gaudin, G.R. Webster, P.L. Burn, and I.D.W. Samuel, *Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton–exciton annihilation*. Org. Electron. **7**. 6: S. 452-456. (2006).
- [187] Basché, T., S. Kummer, and C. Bräuchle, *Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule*. Nature. **373**. 6510: S. 132-134. (1995).
- [188] Ambrose, W.P. and W.E. Moerner, *Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal*. Nature. **349**. 6306: S. 225-227. (1991).
- [189] Zumbusch, A., L. Fleury, R. Brown, J. Bernard, and M. Orrit, *Probing individual two-level systems in a polymer by correlation of single molecule fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **70**. 23: S. 3584-3587. (1993).
- [190] Pánek, J., L. Loukotová, M. Hrubý, and P. Štěpánek, *Distribution of Diffusion Times Determined by Fluorescence (Lifetime) Correlation Spectroscopy*. Macromolecules. **51**. 8: S. 2796-2804. (2018).
- [191] Yu, L., Y. Lei, Y. Ma, M. Liu, J. Zheng, D. Dan, and P. Gao, *A Comprehensive Review of Fluorescence Correlation Spectroscopy*. Front. Phys. **9**. (2021).
- [192] Hess, S.T., S. Huang, A.A. Heikal, and W.W. Webb, *Biological and Chemical Applications of Fluorescence Correlation Spectroscopy: A Review*. Biochemistry. **41**. 3: S. 697-705. (2002).
- [193] Schröder, T., S. Bange, J. Schedlbauer, F. Steiner, J.M. Lupton, P. Tinnefeld, and J. Vogelsang, *How Blinking Affects Photon Correlations in Multichromophoric Nanoparticles*. ACS Nano. **15**. 11: S. 18037-18047. (2021).
- [194] Yip, W.-T., D. Hu, J. Yu, D.A. Vanden Bout, and P.F. Barbara, *Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy*. J. Phys. Chem. A. **102**. 39: S. 7564-7575. (1998).
- [195] Ringemann, C., A. Schönle, A. Giske, C. von Middendorff, S.W. Hell, and C. Eggeling, *Enhancing Fluorescence Brightness: Effect of Reverse Intersystem Crossing Studied by Fluorescence Fluctuation Spectroscopy*. ChemPhysChem. **9**. 4: S. 612-624. (2008).

- 
- [196] Rochira, J.A., M.V. Gudheti, T.J. Gould, R.R. Laughlin, J.L. Nadeau, and S.T. Hess, *Fluorescence Intermittency Limits Brightness in CdSe/ZnS Nanoparticles Quantified by Fluorescence Correlation Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. C*. **111**. 4: S. 1695-1708. (2007).
- [197] Hendrix, J., C. Flors, P. Dedecker, J. Hofkens, and Y. Engelborghs, *Dark states in monomeric red fluorescent proteins studied by fluorescence correlation and single molecule spectroscopy*. *Biophys J*. **94**. 10: S. 4103-4113. (2008).
- [198] Meißner, S.A., T. Eder, T.J. Keller, D.A. Hofmeister, S. Spicher, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Grimme, J.M. Lupton, and S. Höger, *Nanoscale  $\pi$ -conjugated ladders*. *Nat. Commun.* **12**. 1: S. 6614. (2021).
- [199] Müller, J.G., M. Anni, U. Scherf, J.M. Lupton, and J. Feldmann, *Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. *Phys. Rev. B*. **70**. 3: S. 035205. (2004).
- [200] Feast, W.J., F. Cacialli, A.T.H. Koch, R. Daik, C. Lartigau, R.H. Friend, D. Beljonne, and J.-L. Brédas, *Control of luminescence in conjugated polymers through control of chain microstructure*. *J. Mater. Chem.* **17**. 9: S. 907-912. (2007).
- [201] List, E.J.W., M. Gaal, R. Guentner, P.S. de Freitas, and U. Scherf, *The role of keto defect sites for the emission properties of polyfluorene-type materials*. *Synth. Met.* **139**. 3: S. 759-763. (2003).
- [202] Wu, Y.-S., J. Li, X.-C. Ai, L.-M. Fu, J.-P. Zhang, Y.-Q. Fu, J.-J. Zhou, L. Li, and Z.-S. Bo, *Interplay between the Keto Defect and the Interchain Interaction on the Green Emission of Fluorene-Based Polymer*. *J. Phys. Chem. A*. **111**. 45: S. 11473-11479. (2007).
- [203] Bange, S., U. Scherf, and J.M. Lupton, *Absence of Singlet Fission and Carrier Multiplication in a Model Conjugated Polymer: Tracking the Triplet Population through Phosphorescence*. *J. Am. Chem. Soc.* **134**. 4: S. 1946-1949. (2012).
- [204] Romaner, L., G. Heimel, H. Wiesenhofer, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, J.-L. Brédas, E. Zojer, and E.J.W. List, *Ketonic Defects in Ladder-type Poly(p-phenylene)s*. *Chem. Mater.* **16**. 23: S. 4667-4674. (2004).
- [205] List, E.J.W., R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, and U. Scherf, *The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials*. *Adv. Mater.* **14**. 5: S. 374-378. (2002).
- [206] Prins, P., F.C. Grozema, J.M. Schins, S. Patil, U. Scherf, and L.D.A. Siebbeles, *High Intrachain Hole Mobility on Molecular Wires of Ladder-Type Poly(p-Phenylenes)*. *Phys. Rev. Lett.* **96**. 14: S. 146601. (2006).
- [207] Hwang, I. and G.D. Scholes, *Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in  $\pi$ -Conjugated Polymers*. *Chem. Mater.* **23**. 3: S. 610-620. (2011).
- [208] Gulbinas, V., I. Minevičiūtė, D. Hertel, R. Wellander, A. Yartsev, and V. Sundström, *Exciton diffusion and relaxation in methyl-substituted polyparaphenylene polymer films*. *J. Chem. Phys.* **127**. 14: S. 144907. (2007).
- [209] Müller, J.G., J.M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, and U. Scherf, *Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **84**. 7: S. 1183-1185. (2004).
- [210] Uddin, S.Z., E. Rabani, and A. Javey, *Universal Inverse Scaling of Exciton-Exciton Annihilation Coefficient with Exciton Lifetime*. *Nano Lett.* **21**. 1: S. 424-429. (2021).
- [211] Catellani, M., E. Motti, and L. Paterlini, *Aromatic arylation via palladacycles: interception of reaction intermediates*. *J. Organomet. Chem.* **593-594**: S. 240-244. (2000).
- [212] Yang, K., M. Arif, M. Förster, U. Scherf, and S. Guha, *Triplet excitons in a ladder-type conjugated polymer: Application in solar cells*. *Synth. Met.* **159**. 21: S. 2338-2341. (2009).
- [213] Jiang, Y. and J. McNeill, *Superresolution mapping of energy landscape for single charge carriers in plastic semiconductors*. *Nat. Commun.* **9**. 1: S. 4314. (2018).

- [214] Lin, H., R. Camacho, Y. Tian, T.E. Kaiser, F. Würthner, and I.G. Scheblykin, *Collective Fluorescence Blinking in Linear J-Aggregates Assisted by Long-Distance Exciton Migration*. *Nano Lett.* **10**. 2: S. 620-626. (2010).
- [215] Scheblykin, I., G. Zorinians, J. Hofkens, S. De Feyter, M. Van der Auweraer, and F.C. De Schryver, *Photoluminescence intensity fluctuations and electric-field-induced photoluminescence quenching in individual nanoclusters of poly(phenylenevinylene)*. *Chemphyschem.* **4**. 3: S. 260-267. (2003).
- [216] Monkman, A.P., H.D. Burrows, I. Hamblett, S. Navaratnam, U. Scherf, and C. Schmitt, *The triplet state of the ladder-type methyl-poly(p-phenylene) as seen by pulse radiolysis-energy transfer*. *Chem. Phys. Lett.* **327**. 1: S. 111-116. (2000).
- [217] English, D.S., E.J. Harbron, and P.F. Barbara, *Probing Photoinduced Intersystem Crossing by Two-Color, Double Resonance Single Molecule Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. A.* **104**. 40: S. 9057-9061. (2000).
- [218] Fleury, L., J.M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht, and U.P. Wild, *Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature*. *Phys. Rev. Lett.* **84**. 6: S. 1148-1151. (2000).
- [219] Reufer, M., M.J. Walter, P.G. Lagoudakis, A.B. Hummel, J.S. Kolb, H.G. Roskos, U. Scherf, and J.M. Lupton, *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*. *Nat. Mater.* **4**. 4: S. 340-346. (2005).
- [220] Reufer, M., F. Schindler, S. Patil, U. Scherf, and J.M. Lupton, *Crossover from diffusion to annihilation limited phosphorescence in conjugated polymers*. *Chem. Phys. Lett.* **381**. 1: S. 60-66. (2003).
- [221] Wilhelm, P., J. Schedlbauer, F. Hinderer, D. Hennen, S. Höger, J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Molecular excitonic seesaws*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115**. 16: S. E3626. (2018).
- [222] Veerman, J.A., M.F. Garcia-Parajo, L. Kuipers, and N.F. van Hulst, *Time-Varying Triplet State Lifetimes of Single Molecules*. *Phys. Rev. Lett.* **83**. 11: S. 2155-2158. (1999).
- [223] Schindler, F., J. Jacob, A.C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J.M. Lupton, and J. Feldmann, *Counting Chromophores in Conjugated Polymers*. *Angew. Chem.* **44**. 10: S. 1520-1525. (2005).
- [224] Sahoo, D., Y. Tian, G. Sforazzini, H.L. Anderson, and I.G. Scheblykin, *Photo-induced fluorescence quenching in conjugated polymers dispersed in solid matrices at low concentration*. *J. Mater. Chem. C.* **2**. 32: S. 6601-6608. (2014).
- [225] Prins, P., F.C. Grozema, J.M. Schins, T.J. Savenije, S. Patil, U. Scherf, and L.D.A. Siebbeles, *Effect of intermolecular disorder on the intrachain charge transport in ladder-type poly(p-phenylenes)*. *Phys. Rev. B.* **73**. 4: S. 045204. (2006).
- [226] Thomsson, D., H. Lin, and I.G. Scheblykin, *Correlation Analysis of Fluorescence Intensity and Fluorescence Anisotropy Fluctuations in Single-Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymers*. *ChemPhysChem.* **11**. 4: S. 897-904. (2010).
- [227] Habuchi, S., S. Onda, and M. Vacha, *Mapping the emitting sites within a single conjugated polymer molecule*. *ChemComm.* 32: S. 4868-4870. (2009).
- [228] Steiner, F., S. Bange, J. Vogelsang, and J.M. Lupton, *Spontaneous Fluctuations of Transition Dipole Moment Orientation in OLED Triplet Emitters*. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**. 6: S. 999-1004. (2015).
- [229] Hu, D. and H.P. Lu, *Single-Molecule Triplet-State Photon Antibunching at Room Temperature*. *J. Phys. Chem. B.* **109**. 20: S. 9861-9864. (2005).
- [230] Montilla, F., A. Ruseckas, and I.D.W. Samuel, *Exciton-Polaron Interactions in Polyfluorene Films with  $\beta$ -Phase*. *J. Phys. Chem. C.* **122**. 18: S. 9766-9772. (2018).
- [231] Gesquiere, A.J., S.-J. Park, and P.F. Barbara, *Hole-Induced Quenching of Triplet and Singlet Excitons in Conjugated Polymers*. *J. Am. Chem. Soc.* **127**. 26: S. 9556-9560. (2005).

- 
- [232] Hania, P.R., D. Thomsson, and I.G. Scheblykin, *Host Matrix Dependent Fluorescence Intensity Modulation by an Electric Field in Single Conjugated Polymer Chains*. J. Phys. Chem. B. **110**. 51: S. 25895-25900. (2006).
- [233] Thomas, A.K., J.A. Garcia, J. Ulibarri-Sanchez, J. Gao, and J.K. Grey, *High Intrachain Order Promotes Triplet Formation from Recombination of Long-Lived Polarons in Poly(3-hexylthiophene) J-Aggregate Nanofibers*. ACS Nano. **8**. 10: S. 10559-10568. (2014).
- [234] Steiner, F., J.M. Lupton, and J. Vogelsang, *Role of Triplet-State Shelving in Organic Photovoltaics: Single-Chain Aggregates of Poly(3-hexylthiophene) versus Mesoscopic Multichain Aggregates*. J. Am. Chem. Soc. **139**. 29: S. 9787-9790. (2017).
- [235] Gin, D.L., J.K. Avlyanov, and A.G. MacDiarmid, *Synthesis and processing of poly(p-phenylene) via the phosphoric acid-catalyzed pyrolysis of a stereoregular precursor polymer: a characterization study*. Synth. Met. **66**. 2: S. 169-175. (1994).
- [236] List, E.J.W., U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, C.H. Kim, and J. Shinar, *Direct evidence for singlet-triplet exciton annihilation in pi-conjugated polymers*. Phys. Rev. B. **66**. 23: S. 235203. (2002).
- [237] Haugeneder, A., M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen, *Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures*. Phys. Rev. B. **59**. 23: S. 15346-15351. (1999).
- [238] List, E.J.W., U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, C.H. Kim, and J. Shinar, *Direct evidence for singlet-triplet exciton annihilation in pi-conjugated polymers*. Physical Review B. **66**. 23: S. 235203. (2002).
- [239] Lin, H., S.R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, P.-O. Larsson, and I.G. Scheblykin, *Fluorescence Blinking, Exciton Dynamics, and Energy Transfer Domains in Single Conjugated Polymer Chains*. J. Am. Chem. Soc. **130**. 22: S. 7042-7051. (2008).
- [240] Miao, W., C. Yu, E. Hao, and L. Jiao, *Functionalized BODIPYs as Fluorescent Molecular Rotors for Viscosity Detection*. Front. Chem. **7**. 825. (2019).
- [241] Su, D., C.L. Teoh, N. Gao, Q.-H. Xu, and Y.-T. Chang, *A Simple BODIPY-Based Viscosity Probe for Imaging of Cellular Viscosity in Live Cells*. Sensors. **16**. 9: S. 1397. (2016).
- [242] Gopich, I.V. and A. Szabo, *Theory of the energy transfer efficiency and fluorescence lifetime distribution in single-molecule FRET*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **109**. 20: S. 7747. (2012).
- [243] Berera, R., R. van Grondelle, and J.T.M. Kennis, *Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems*. Photosynthesis Res. **101**. 2: S. 105-118. (2009).
- [244] Dijk, E.M.H.P.v., J. Hernando, M.F. García-Parajó, and N.F.v. Hulst, *Single-molecule pump-probe experiments reveal variations in ultrafast energy redistribution*. J. Chem. Phys. **123**. 6: S. 064703. (2005).
- [245] Stoll, T., P. Maioli, A. Crut, N. Del Fatti, and F. Vallée, *Advances in femto-nano-optics: ultrafast nonlinearity of metal nanoparticles*. Eur. Phys. J. B. **87**. 11: S. 260. (2014).
- [246] Demtröder, W., *Laserspektroskopie- Grundlagen und Techniken*. Springer, Berlin: Heidelberg. (2007).
- [247] Sala, K., G. Kenney-Wallace, and G. Hall, *CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses*. IEEE J. Quantum Electron. **16**. 9: S. 990-996. (1980).
- [248] Guo, Z., B. Shen, X. Zhang, L. Ji, L. Zhang, and C. Liu, *Autocorrelation pulse-duration measurement of relativistic femtosecond laser*. Phys. Plasmas. **25**. 7: S. 073101. (2018).
- [249] Zaushitsyn, Y., K.G. Jespersen, L. Valkunas, V. Sundström, and A. Yartsev, *Ultrafast dynamics of singlet-singlet and singlet-triplet exciton annihilation in poly(3-2'-methoxy-5'-octylphenyl)thiophene films*. Phys. Rev. B. **75**. 19: S. 195201. (2007).

- [250] King, S.M., D. Dai, C. Rothe, and A.P. Monkman, *Exciton annihilation in a polyfluorene: Low threshold for singlet-singlet annihilation and the absence of singlet-triplet annihilation*. Phys. Rev. B. **76**. 8: S. 085204. (2007).
- [251] Shaw, P.E., A. Ruseckas, J. Peet, G.C. Bazan, and I.D.W. Samuel, *Exciton-Exciton Annihilation in Mixed-Phase Polyfluorene Films*. Adv. Funct. Mater. **20**. 1: S. 155-161. (2010).
- [252] Hinderer, F., R. May, S.-S. Jester, and S. Höger, *Monodisperse Oligo(p-phenylene-butadiynylene)s: GPC Conversion Factors and Self-Assembled Monolayers*. Macromolecules. **49**. 5: S. 1816-1821. (2016).
- [253] Freixas, V.M., P. Wilhelm, T. Nelson, F. Hinderer, S. Höger, S. Tretiak, J.M. Lupton, and S. Fernandez-Alberti, *Excitation Energy Transfer between bodipy Dyes in a Symmetric Molecular Excitonic Seesaw*. J. Phys. Chem. A. **125**. 38: S. 8404-8416. (2021).
- [254] Wilhelm, P., *Exzitonlokalisierung durch Symmetriebrechung in organischen Halbleitern*. 2020.
- [255] Xin, L., M. Lu, S. Both, M. Pfeiffer, M.J. Urban, C. Zhou, H. Yan, T. Weiss, N. Liu, and K. Lindfors, *Watching a Single Fluorophore Molecule Walk into a Plasmonic Hotspot*. ACS Photonics. **6**. 4: S. 985-993. (2019).
- [256] Acuna, G.P., F.M. Möller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens, and P. Tinnefeld, *Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas*. Science. **338**. 6106: S. 506. (2012).
- [257] Kinkhabwala, A., Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W.E. Moerner, *Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna*. Nat. Photon. **3**. 11: S. 654-657. (2009).
- [258] Khurgin, J.B., G. Sun, and R.A. Soref, *Practical limits of absorption enhancement near metal nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. **94**. 7: S. 071103. (2009).
- [259] Hoang, T.B., G.M. Akselrod, C. Argyropoulos, J. Huang, D.R. Smith, and M.H. Mikkelsen, *Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas*. Nat. Commun. **6**. 1: S. 7788. (2015).
- [260] Hoang, T.B., G.M. Akselrod, and M.H. Mikkelsen, *Ultrafast Room-Temperature Single Photon Emission from Quantum Dots Coupled to Plasmonic Nanocavities*. Nano Lett. **16**. 1: S. 270-275. (2016).
- [261] Yang, G., Q. Shen, Y. Niu, H. Wei, B. Bai, M.H. Mikkelsen, and H.-B. Sun, *Unidirectional, Ultrafast, and Bright Spontaneous Emission Source Enabled By a Hybrid Plasmonic Nanoantenna*. Laser Photonics Rev. **14**. 3: S. 1900213. (2020).
- [262] Klehs, K., C. Spahn, U. Endesfelder, S.F. Lee, A. Fürstenberg, and M. Heilemann, *Increasing the Brightness of Cyanine Fluorophores for Single-Molecule and Superresolution Imaging*. ChemPhysChem. **15**. 4: S. 637-641. (2014).
- [263] Rothmund, P.W.K., *Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns*. Nature. **440**. 7082: S. 297-302. (2006).
- [264] Dey, S., C. Fan, K.V. Gothelf, J. Li, C. Lin, L. Liu, N. Liu, M.A.D. Nijenhuis, B. Saccà, F.C. Simmel, H. Yan, and P. Zhan, *DNA origami*. Nat. Rev. Methods Primers. **1**. 1: S. 13. (2021).
- [265] Kuzyk, A., R. Jungmann, G.P. Acuna, and N. Liu, *DNA Origami Route for Nanophotonics*. ACS Photonics. **5**. 4: S. 1151-1163. (2018).
- [266] Zhang, T., C. Hartl, K. Frank, A. Heuer-Jungemann, S. Fischer, P.C. Nickels, B. Nickel, and T. Liedl, *3D DNA Origami Crystals*. Adv. Mater. **30**. 28: S. 1800273. (2018).
- [267] Stranik, O., R. Nooney, C. McDonagh, and B.D. MacCraith, *Optimization of Nanoparticle Size for Plasmonic Enhancement of Fluorescence*. Plasmonics. **2**. 1: S. 15-22. (2007).
- [268] Guzatov, D.V., S.V. Vaschenko, V.V. Stankevich, A.Y. Lunevich, Y.F. Glukhov, and S.V. Gaponenko, *Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment*. J. Phys. Chem. C. **116**. 19: S. 10723-10733. (2012).



- 
- [269] Tam, F., G.P. Goodrich, B.R. Johnson, and N.J. Halas, *Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence*. *Nano Lett.* **7**. 2: S. 496-501. (2007).
- [270] Puchkova, A., C. Vietz, E. Pibiri, B. Wünsch, M. Sanz Paz, G.P. Acuna, and P. Tinnefeld, *DNA Origami Nanoantennas with over 5000-fold Fluorescence Enhancement and Single-Molecule Detection at 25  $\mu$ M*. *Nano Lett.* **15**. 12: S. 8354-8359. (2015).
- [271] van Dijk, E.M.H.P., J. Hernando, M.F. García-Parajó, and N.F. van Hulst, *Single-molecule pump-probe experiments reveal variations in ultrafast energy redistribution*. *J. Chem. Phys.* **123**. 6: S. 064703. (2005).
- [272] Jelezko, F., B. Lounis, and M. Orrit, *Pump-probe spectroscopy and photophysical properties of single di-benzanthanthrene molecules in a naphthalene crystal*. *J. Chem. Phys.* **107**. 6: S. 1692-1702. (1997).
- [273] Hernando, J., E.M.H.P. van Dijk, J.P. Hoogenboom, J.-J. García-López, D.N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, M.F. García-Parajó, and N.F. van Hulst, *Effect of Disorder on Ultrafast Exciton Dynamics Probed by Single Molecule Spectroscopy*. *Phys. Rev. Lett.* **97**. 21: S. 216403. (2006).
- [274] Tao, M.-J., Q. Ai, F.-G. Deng, and Y.-C. Cheng, *Proposal for probing energy transfer pathway by single-molecule pump-dump experiment*. *Sci. Rep.* **6**. 1: S. 27535. (2016).
- [275] Otten, M., T. Kenneweg, M. Hensen, S.K. Gray, and W. Pfeiffer, *Coherent photon coincidence spectroscopy of single quantum systems*. *Phys. Rev. A.* **102**. 4: S. 043118. (2020).
- [276] Lupton, J.M. and J. Vogelsang, *Photon correlations probe the quantized nature of light emission from optoelectronic materials*. *Applied Physics Reviews.* **8**. 4: S. 041302. (2021).
- [277] Zong, H., X. Wang, X. Mu, J. Wang, and M. Sun, *Plasmon-Enhanced Fluorescence Resonance Energy Transfer*. *Chem. Rec.* **19**. 5: S. 818-842. (2019).
- [278] Kochuveedu, S.T., T. Son, Y. Lee, M. Lee, D. Kim, and D.H. Kim, *Revolutionizing the FRET-Based Light Emission in Core-Shell Nanostructures via Comprehensive Activity of Surface Plasmons*. *Sci. Rep.* **4**. 1: S. 4735. (2014).
- [279] Zhao, T., T. Li, and Y. Liu, *Silver nanoparticle plasmonic enhanced Förster resonance energy transfer (FRET) imaging of protein-specific sialylation on the cell surface*. *Nanoscale.* **9**. 28: S. 9841-9847. (2017).



---

## 11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

An erster Stelle ein großes Dankeschön an Prof. Dr. John Lupton, der mir im Anschluss an die Masterarbeit auch die Durchführung meiner Promotion an seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat. Deine Ratschläge und Hilfestellungen in der Projektplanung waren ebenso wichtig, wie dein engagierter Einsatz beim Verfassen der darauffolgenden Publikationen.

Aus den gleichen Gründen möchte ich mich auch bei PD. Dr. Jan Vogelsang bedanken. Als Leiter unserer Einzelmolekülgruppe hast du selbst während deines Aufenthaltes in München die laufenden Projekte in Regensburg nie aus den Augen verloren und an diesen aktiv mitgewirkt. Für diesen Einsatz und für die Begutachtung meiner Arbeit bedanke ich mich sehr bei dir.

Vielen Dank auch an die weiteren Mitglieder des Prüfungsausschusses Prof. Dr. Patrick Nürnberger, Prof. Dr. Rupert Huber sowie Prof. Dr. Ferdinand Evers für das Lesen meiner Arbeit und für die Teilnahme am Kolloquium.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Sebastian Bange, der stets Zeit dafür fand, sowohl fachliche als auch organisatorische Fragestellungen und Probleme zu lösen. Danke für deinen begeisterten Einsatz im Labor und bei der Erstellung von Mess- und Auswertesoftware.

Weiterhin möchte ich mich für die Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Sigurd Höger aus Bonn, Prof. Dr. Ullrich Scherf aus Wuppertal und Prof. Dr. Philip Tinnefeld aus München bedanken. Insbesondere gilt dies den Doktoranden aus den genannten Arbeitsgruppen. Dazu gehören Lennart Grabenhorst, Tim Schröder, Marvin Unruh, Robin Ammenhäuser, Dr. Florian Hinderer, Nils Schmickler und Isabell Geisler.

Ebenfalls möchte ich meinen Bachelor- und MasterstudentInnen Maria Federl, Lena Fladerer, Sabrina Streicher und Philipp Wutz Danke sagen, deren experimentelle Ergebnisse zum Teil in diese Arbeit eingeflossen sind. Vielen Dank für euren Einsatz und die Abwechslung im Labor.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG Lupton danke ich für die schöne Zeit und das angenehme Arbeitsklima. Dem ganzen Team Einzelmolekülspektroskopie danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit im Labor. Insbesondere gilt dies Dr. Felix Hofmann und Dr. Philipp Wilhelm für ihre zahlreichen Hilfestellungen im Labor.

Danke an Eva Weiß für die netten Gespräche und deine Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Einen herzlichen Dank an Theresa Eder und Dr. Felix Hofmann für das Probelesen meiner Arbeit.

Dankeschön an meinen Bürokollegen Sebastian Krug, für die technische Unterstützung bei vielen Problemen im Labor sowie die angenehme Atmosphäre im Büro. Dies gilt ebenso meiner Sitznachbarin Theresa Eder. Danke dir, für die fachlichen Diskussionen wie auch die unzähligen aufheiternden Gespräche über Themen aller Art.

Zuletzt möchte ich mich sehr bei meiner Familie bedanken. Ohne euren Zuspruch und eure Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.





