

Kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in multichromophoren Makromolekülen und multimolekularen Nanopartikeln



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

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Theresa Eder

aus Deggendorf

im Jahr 2022

Promotionsgesuch eingereicht am 17.01.2022
Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. John Lupton

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Andrea Donarini
Erstgutachter: Prof. John Lupton
Zweitgutachter: Prof. Jascha Repp
weiterer Prüfer: Prof. Sergey Ganichev

Datum des Promotionskolloquium war der 05.07.2022.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Konjugierte π -Systeme	9
2.1.1	Kovalente Bindung und Bindungspotential	9
2.1.2	Konjugation und Delokalisation	12
2.1.3	Molekülschwingungen	14
2.2	Optische Eigenschaften π -konjugierter Systeme	17
2.2.1	Absorption und Emission von Chromophoren	18
2.2.2	Energietransfer zwischen Chromophoren	23
2.3	Kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in konjugierten Systemen	25
2.3.1	Theoretische Grundlagen zur Betrachtung der Kopplung in H- und J-Aggregaten	26
2.3.2	Einfluss der H- und J-Kopplung auf die Photolumineszenz konjugierter Systeme	30
2.3.3	Konjugierte Polymere als HJ-Aggregate	34
2.3.4	Der Einfluss von Temperatur auf die Photolumineszenz von J- und HJ-Aggregaten	36
3	Versuchsaufbau, Messmethoden und Datenauswertung	39
3.1	Probenherstellung	39
3.2	Einzelmolekülspektroskopie	40
3.2.1	Fluoreszenz und zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (A)	42
3.2.2	Fluoreszenz-Korrelationsspektroskopie (B)	44
3.2.3	Aufnahme von Spektren (C)	47
3.2.4	Polarisationsmessungen in Absorption	49
3.2.5	Weitfeldmessungen	51
3.3	Absorption und Emission in Lösung	53
3.4	Anisotropie der Fluoreszenz	53
3.5	Messung bei Tieftemperatur	56
4	Modellsysteme	59
4.1	Oligomere	60
4.1.1	Leiterstrukturen	60
4.1.2	Klammerstrukturen	62
4.2	Polymere und Aggregation	63
4.2.1	PPEB-Polymere	63
4.2.2	Lösungsmitteldampfbehandlung	64
4.3	Schwingungen in PPEB	66

5	Intramolekulare Kopplung in rigiden Leiterstrukturen	69
5.1	Charakterisierung der Systeme und Nachweis der Rigidität	70
5.1.1	Emissionsanisotropie in Lösung	71
5.1.2	Anregungsanisotropie einzelner Leiterstrukturen	74
5.1.3	Molekulardynamik Simulation zur theoretischen Betrachtung der Rigidität	76
5.1.4	Diskussion der Ergebnisse	78
5.2	Spektroskopische Untersuchung von Kopplungseigenschaften	80
5.2.1	Korrelation von spektralen Observablen	80
5.2.2	Lebensdauer und Intensität	84
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse	88
5.3	Photonen-Antibunching und Mobilität von Exzitonen in rigiden Leiterstrukturen	92
5.3.1	Photonenkorrelation	92
5.3.2	Zeitaufgelöste Photonen-Korrelation	94
5.3.3	Tiefemperatur-Spektroskopie	95
5.3.4	Diskussion der Ergebnisse	97
5.4	Zusammenfassung	99
6	Kohärente Kopplung in multichromophoren Makromolekülen	101
6.1	Charakterisierung der Systeme	104
6.1.1	Spektroskopisches Verhalten in Lösung	104
6.1.2	Spektroskopisches Verhalten in einer Matrixumgebung	106
6.1.3	Diskussion der Ergebnisse	108
6.2	Ermittlung von Kopplungseigenschaften durch Korrelation einzelner spektroskopischer Kenngrößen	109
6.2.1	Korrelation der 0-0-Übergangsenergie mit der Form eines Spektrums	109
6.2.2	Korrelation von Spektren mit der Fluoreszenzlebensdauer	114
6.2.3	Diskussion der Ergebnisse	116
6.3	Zusammenfassung	121
7	Kohärente Kopplung in multimolekularen Nanopartikeln	123
7.1	Anzeichen von H- und J-Kopplung in unterschiedlichen PPEB-Aggregaten	124
7.1.1	Kontrolle der Morphologie mesoskopischer Aggregate	124
7.1.2	Einfluss der Morphologie auf Kopplungsmechanismen in verschiedenen PPEB-Aggregaten	128
7.1.3	Veränderung des Kopplungsmechanismus durch Beeinflussung der Morphologie einzelner PPEB-Aggregate	130
7.1.4	Diskussion	132
7.2	Hervorhebung der H- und J-Kopplungseigenschaften durch Unterdrückung thermischer Anregungen	134
7.2.1	Vergleich von PPEB-Aggregatsspektren bei Raum- und Tieftemperatur	135
7.2.2	J-Kopplung in PPEB-Aggregaten	136
7.2.3	H-Kopplung in PPEB-Aggregaten	140
7.2.4	Diskussion	144
7.3	Vibrationen als Auslöser für Photolumineszenz in HJ-Aggregaten	146
7.3.1	Schwingungen in PPEB	146
7.3.2	Ermittlung spektraler Profile in H-gekoppelten PPEB-Aggregaten	149

7.3.3 Diskussion	152
7.4 Zusammenfassung	157
8 Zusammenfassung und Ausblick	159
Anhang A	163
Anhang B	169
Anhang C	173
Literaturverzeichnis	175
Abbildungsverzeichnis	191
Publikationsliste	195
Danksagung	197

1 Einleitung

Wie wichtig Halbleiter (HL) für die globale Wirtschaft und auch das Leben des einzelnen Menschen sind, wird seit 2021 besonders durch den als „Halbleiter-Krise“ bezeichneten Mangel dieser Stoffe deutlich [1,2]. Schmerzlich wird vor Augen geführt, dass Mikro-Chips nicht nur für Computer und elektronische Unterhaltungsindustrie von Bedeutung sind, sondern auch in fast allen Bereichen des alltäglichen Gebrauchs Verwendung finden. Neben der oft erwähnten Automobilindustrie sind besonders der Beleuchtungssektor und die Energieerzeugung durch erneuerbare Energien, insbesondere der Bau von Solarzellen, betroffen [3]. Halbleiter sind zudem im Sicherheitswesen unabdingbar und werden als Sensoren in elektrischen Haushaltsgeräten, wie beispielsweise Kühlschränken, verbaut. Weiterhin ist aufgrund der Entwicklung zukunftsweisender Technologien wie autonomes Fahren, künstliche Intelligenz und 5G-Kommunikation eine erhöhte Nachfrage an Mikro-Chips zu erwarten [1]. Die weite Verbreitung resultiert aus den vielfältigen technischen Einsatzmöglichkeiten der Materialien, die grundlegend auf eine einfache Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit, beispielsweise durch Dotierung, zurückzuführen ist. Durch Kombination unterschiedlich dotierter Halbleiter können Dioden und Transistoren hergestellt werden, die als Verstärker oder Schalter in elektrischen Bauteilen kaum wegzudenken sind [4].

Die Eigenschaften eines Halbleiters werden von den chemischen Bindungen und den daran beteiligten Elektronen bestimmt. Deren Energie wird durch Bänder beschrieben, wobei insbesondere die Energielücke zwischen dem vollständig mit Elektronen besetzten Valenz- und dem leeren Leitungsband bedeutend ist [4]. Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Bandstruktur ist somit ein vielversprechender Ansatz für weitere Forschungen bei der Optimierung und Entwicklung von auf Halbleitern basierender Technik. Neben der bereits erwähnten Dotierung, welche insbesondere die Energie der Bandlücke beeinflusst, ist die Form der Bänder bedeutend. Diese bestimmt ob es sich um einen direkten oder indirekten Halbleiter handelt. Der Unterschied ist besonders bei der Wechselwirkung mit Licht von Bedeutung, da für einen indirekten Halbleiter aufgrund der Impulserhaltung ein weiteres Teilchen vonnöten ist. Eine Möglichkeit die Art des Halbleiters zu ändern stellt die Verringerung der Dimensionalität dar, was besonders für Materialien aus einem Übergangsmetall und Chalkogenen näher betrachtet wird [5,6]. Die Atombindungen der Übergangsmetall-Dichalkogenide (TMDC¹), führen zunächst zur Ausbildung zweidimensionaler Strukturen die durch van-der-Waals-Wechselwirkung dreidimensionale Kristalle ausbilden. Eine „Exfolierung“ kann das Material zu einer sogenannten zweidimensionalen Monolage reduzieren, was die halbleitenden Eigenschaften des Materials grundlegend verändert [7,8]. Während der dreidimensionale Kristall als ein indirekter Halbleiter nur bedingt eine Wechselwirkung mit Licht aufweist, ändert sich die Bandstruktur der Monolage hin zum direkten Halbleiter. Die Wechselwirkung des Materials mit Licht wird somit mithilfe einer Variation der Morphologie, in diesem Fall durch simple Reduktion der Dimension, grundlegend verändert.

¹Aus dem Englischen „**T**ransition **m**etal **d**ichalcogenide“.

Eine Beeinflussung von optoelektronischen Eigenschaften durch Veränderung der Morphologie ist auch in einer weiteren Klasse von halbleitenden Materialien möglich. Bauteile aus organischen Molekülen mit konjugiertem π -Elektronensystem konnten innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte ebenfalls als sogenannte organische Halbleiter überzeugen und werden bereits vielfach in Displays von Geräten der Unterhaltungselektronik verwendet [9–14]. Die Möglichkeit organische Solarzellen und Sensoren herzustellen bietet zusätzliche vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten [15–18]. Die Besonderheit der organischen Materialien liegt in der Delokalisation von Elektronen über eine einzelne Atombindung hinaus. Dadurch wird die Wechselwirkung des Stoffes mit Licht in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (380–780 nm) verschoben [19]. Die Moleküle erscheinen zunehmend farbig, weshalb die optisch aktiven Einheiten der konjugierten Stoffe als Chromophore bezeichnet werden. Das Wort leitet sich aus den griechischen Begriffen „chromos“ und „phoros“ ab, was übersetzt „farbgebend“ bedeutet [20].

Wie bei TMDCs kann in dieser Klasse von halbleitenden Materialien ebenfalls eine Beeinflussung der Morphologie stattfinden. Dies beginnt bereits bei der Synthese, die es ermöglicht, von mikroskopischen Systemen aus nur wenigen Atomen bis hin zu Makromolekülen wie Polymeren definierte Strukturen herzustellen [21–24]. Es ist allerdings nicht nur die Form einzelner Moleküle, sondern insbesondere deren Agglomeration von Bedeutung [25,26]. Neben einer schwachen intermolekularen Bindung, wie der van-der-Waals Kraft, können auch starke Coulomb-Wechselwirkungen stattfinden, welche die photophysikalischen Eigenschaften in Molekülfilmen beeinflussen [27]. Dies ist insbesondere für anwendungsbezogene Forschung bedeutend, da in Displays oder Solarzellen aus organischem Material fast ausschließlich kondensierte dünne Schichten verwendet werden [27–29].

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen konjugierten Systemen ist jedoch ebenfalls sehr vielseitig. So kann beispielsweise ein Transfer von Anregungsenergie im Rahmen des Förster-Resonanz-Energietransfers stattfinden, was oft als „schwache Kopplung“ bezeichnet wird [30,31]. Diese beschreibt eine inkohärente Wechselwirkung, da zwischen den Phasen der koppelnden lokal angeregten Zustände keine Korrelation besteht. Eine solche Interaktion wirkt sich nicht auf die Übergangsenergie beteiligter Moleküle aus. Es wird nur beeinflusst, welcher der Kopplungspartner die Anregungsenergie aufnimmt bzw. abgibt. Dies ändert sich im Fall der sogenannten „starken Kopplung“. Darunter wird eine kohärente Wechselwirkung mit fester Phasenbeziehung der angeregten Zustände verstanden, welche mit einer Delokalisierung der Anregungsenergie über die beteiligten Partner verbunden ist. Um die Energie eines solchen Systems und dessen Licht-Materie-Wechselwirkung zu beschreiben wird meist das von J. Frenkel 1931 eingeführte „Exziton“ verwendet [32]. Das Quasiteilchen beschreibt ein, durch Coulomb-Anziehung gebundenes, Elektron-Loch-Paar, das nach der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband eines Halbleiters entsteht. Der Transfer von Anregungsenergie in stark gekoppelten Systemen kann durch die Bewegung des Exzitons im Molekül oder Festkörper beschrieben werden [33]. Da sich ein solches Bändermodell auch für organische Halbleiter verwenden lässt, ist die Beschreibung von Licht-Materie-Wechselwirkung durch Exzitonen möglich [30,34–36]. Es werden hauptsächlich sogenannte Frenkel-Exzitonen und Wannier-Mott-Exzitonen betrachtet, die sich in ihrer Bindungsenergie unterscheiden. In klassischen anorganischen Halbleitern treten hauptsächlich Wannier-Mott-Exzitonen auf, die einen großen räumlichen Abstand von Elektron und Loch über mehrere Gitterkonstanten hinweg aufweisen. In organischen Halbleitern werden gebundene Elektron-Loch-Paare durch Frenkel-Exzitonen beschrieben, wobei eine

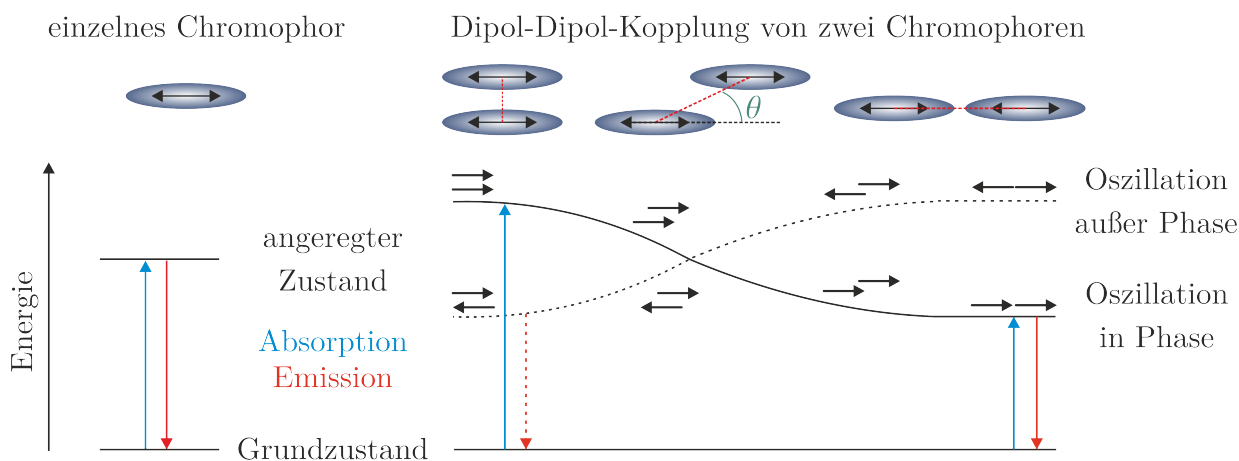


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus des angeregten Zustands eines einzelnen Chromophors (Ellipse) und eines Dimers aus zwei Chromophoren. Die Aufspaltung wird durch eine Oszillation der Übergangsdipolmomente (schwarze Pfeile) entweder in Phase (durchgezogen) oder außer Phase (gestrichelt) bedingt. Die Energie der Niveaus ist abhängig von der geometrischen Anordnung beider Dipole zueinander, welche durch den Winkel θ beschrieben wird. Nach [39].

Lokalisation auf einem Molekül stattfindet und die Bindungsenergie mit etwa 1 eV um eine Größenordnung höher als die der Wannier-Mott-Exzitonen ist [27].

Mithilfe des Modells molekularer Exzitonen wurde bereits 1958 von E. McRae und M. Kasha gezeigt, dass in einem Aggregat eine Abhängigkeit der Photophysik von der Anordnung einzelner Moleküle zueinander besteht [37,38]. Hierzu werden die Chromophore eines konjugierten Systems als oszillierende Dipole mit einem Dipolmoment genähert und die Coulomb-Kopplung benachbarter Segmente bestimmt. So hatte M. Kasha gezeigt, dass eine parallele Anordnung von Chromophoren im Vergleich zu einer ungekoppelten Einheit eine Blauverschiebung der Absorption zur Folge hat [39,40]. Aufgrund der Verschiebung zu höheren Frequenzen bezeichnete er die Anordnung als „H-Aggregat“, was sich aus dem Wort „hypsochrom“ ableitet und übersetzt „hohe Farbe“ bedeutet. Der Grund für das beobachtete Verhalten liegt in der Coulomb-Kopplung, die zur Ausbildung eines Exzitonen-Energiebandes führt, dessen höchstenergetischer Zustand die vollständige Oszillatorstärke des Systems trägt [41].

Anschaulich kann dieser Zusammenhang durch den vereinfachten Fall einer Kopplung von zwei parallelen Dipolen nachvollzogen werden, was schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Ein Chromophor wird in der Skizze durch eine Ellipse mit einem Dipolmoment (schwarzer Doppelpfeil) beschrieben. Im ungekoppelten Fall eines einzelnen Chromophors existiert nur ein Energieniveau für den angeregten Zustand, während für gekoppelte Chromophore zwei energetisch unterschiedliche Niveaus auftreten. Die Aufspaltung resultiert aus der Phasenbeziehung der Dipolmomente, die entweder in Phase (durchgezogene Linie) oder außer Phase (gestrichelte Linie) oszillieren können. Der Liniestil wurde gewählt um das Übergangsdipolmoment wiederzugeben, das durch Addition der individuellen Dipolmomente erhalten wird und im gegenphasigen Fall verschwindet. Eine Absorption (blau) erfolgt daher zu einem im Vergleich zum Grundzustand energetisch höher liegenden Niveau, was die von Kasha beobachtete Blauverschiebung erklärt. Die Energie der beiden Zustände ist abhängig von der geometrischen Anordnung beteiligter Chromophore. Diese wird durch

den Winkel θ (grün) zwischen der Schwingungsachse und dem Verbindungsvektor (rot) der Dipole quantifiziert. Für eine parallele Anordnung mit $\theta = 90^\circ$ weisen die Chromophore bei gleichphasiger Oszillation die stärkste Abstoßung und damit die höchste Energie auf. Werden die Chromophore zunehmend linear nebeneinander angeordnet, nimmt die Abstoßung und damit einhergehend die Energie ab. In dem Fall erfährt das Dimer durch gegenphasige Oszillation die größte Abstoßung und damit die höchste Energie. Absorption erfolgt in einem solchermaßen gekoppelten Dimer rotverschoben im Vergleich zum ungekoppelten Chromophor. Der Zusammenhang wurde von E. Jelley und G. Scheibe entdeckt und die entsprechende Anordnung von ihnen jeweils als J- bzw. Scheibe-Aggregat bezeichnet [42,43]. Die Aufspaltung des angeregten Zustandes durch Coulomb-Wechselwirkung, die als Dipol-Dipol-Kopplung genähert wird, wirkt sich jedoch nicht nur auf die Absorption, sondern insbesondere auch auf die Emission von Photonen aus, die als Photolumineszenz (PL) bezeichnet wird. Der Übergang wird in der Abbildung durch rote Pfeile dargestellt und erfolgt nach der Kasha-Regel [44] immer vom niedrigsten angeregten Zustand aus. Im Fall von H-Aggregaten handelt es sich dabei um das Exziton mit dem verschwindenden Übergangsdipolmoment. In einer solchen geometrischen Anordnung erfahren konjugierte Systeme demnach eine Unterdrückung der PL (gestrichelter Pfeil) [41].

Organische Halbleiter mit H-Kopplung sind in ihren spektroskopischen Eigenschaften vergleichbar mit indirekten Halbleitern und versprechen aufgrund ihrer hohen Fluoreszenzlebensdauer einen weitreichenden Transport von Exzitonen, was sie für Lichtsammelkomplexe bedeutend macht [45,46]. In J-Aggregaten hingegen ist aufgrund der Addition von Dipolmomenten beteiligter Kopplungspartner eine Erhöhung der Emissionsintensität im Vergleich zu einzelnen Chromophoren zu erwarten. Diese Eigenschaft J-gekoppelter Systeme eröffnet die Möglichkeit kollektiver Mechanismen wie beispielsweise der Superradianz [47], die bereits in einigen J-Aggregaten konjugierter Systeme beobachtet werden konnte [48,49]. Im Bezug auf Licht-Materie-Wechselwirkung können solche Aggregate mit direkten Halbleitern verglichen werden. In einem realen System mit Wechselwirkung vieler Chromophore liegen die diskutierten Fälle nicht isoliert vor und es muss davon ausgegangen werden, dass sich konjugierte Einheiten sowohl linear nebeneinander als auch parallel zueinander anordnen. Eine entsprechende Betrachtung ist insbesondere für multimolekulare Aggregate konjugierter Polymere bedeutend, die von F. Spano und H. Yamagata als „HJ-Aggregate“ bezeichnet wurden [50,51]. In dem Modell wird eine intramolekulare J-Kopplung innerhalb der einzelnen Polymerketten sowie eine intermolekulare H-Kopplung zwischen den Makromolekülen angenommen. Die maßgeblichen Eigenschaften des Aggregats werden dann durch ein sensibles Zusammenspiel aus beiden Kopplungstypen bestimmt [51–53].

Aufgrund der beschriebenen Sensibilität für Veränderungen der Morphologie verspricht eine Beeinflussung der Anordnung von Polymeren in einem Aggregat damit einhergehend eine Manipulation der PL, wie bereits für das bekannte Polymer P3HT² untersucht wurde [54–56]. So wird ein erhöhter intermolekularer Abstand eine Ausbildung von H-Kopplung verringern und nur die intramolekulare J-Kopplung zum Vorschein treten [41]. Das Verhalten ist vergleichbar mit der bereits erwähnten Herstellung von Monolagen aus Übergangsmetall-Dichalkogeniden, die zu einer Veränderung der Bandstruktur und damit zu der Transformation eines indirekten in einen direkten Halbleiter führt. Während einzelne gerade angeordnete Polymerketten wie ein direkter Halbleiter eine verstärkte Emission aufweisen, führt eine parallele Anordnung zu einer reduzierten Fluoreszenz. Wie in Abbildung

²Poly-(3-hexylthiophen).

1.1 angedeutet wird, ermöglicht die Beeinflussung kohärenter Dipol-Dipol-Kopplung in der Theorie eine systematische Konstruktion der „Bandstruktur“ von organischen Halbleitern, was in dieser Arbeit experimentell mithilfe verschiedener Modellsysteme untersucht werden soll.

Zunächst muss der Zusammenhang zwischen Morphologie und Kopplungsmechanismus nachvollzogen werden, was in ungeordneten Molekülfilmen aufgrund ihrer Heterogenität nicht möglich ist. Darin befinden sich die konjugierten Systeme in unterschiedlichen Anordnungen und sind zudem, je nach Position im Film, verschiedenen Hintergrundeinflüssen ausgesetzt [57,58]. Eine Möglichkeit, die Ensemble-Mittelung aufzuheben, bietet die Einzelmolekülspektroskopie. Dadurch wird eine optische Anregung und Betrachtung nur eines einzelnen Moleküls ermöglicht, was die Methode nach Aussage des Nobelpreisträgers W. Moerner³ „seit ihrer ersten Entwicklung in den 80er Jahren zu einem der bedeutendsten Werkzeuge der naturwissenschaftlichen und medizinischen Forschung macht“ [59,60]. Auch die Photolumineszenz konjugierter Systeme konnte dadurch besser verstanden werden. So wurde beispielsweise von P. Barbara *et al.* 1997 gezeigt, dass die Fluoreszenz von Polymeren Fluktuationen aufweist, was von ihm als „flackern“ bezeichnet wurde [61]. Aus dieser Beobachtung konnte geschlossen werden, dass ein fluoreszenzlöschender Effekt die gesamte PL einer etwa 900 kDa schweren Polymerkette betreffen kann. Eine solche Eigenschaft hätte im Ensemble nicht erkannt werden können. Ein Meilenstein im Bereich der Einzelmolekülspektroskopie beschreibt die Bestimmung des sogenannten Photonen-Antibunching. Es wird die gequantelte Natur des Lichts genutzt, um die Anzahl simultaner Emittierer in einem konjugierten System zu bestimmen [62]. Die Moleküle werden gepulst angeregt, wobei der Abstand aufeinanderfolgender Pulse größer als die Lebensdauer der Exzitonen gewählt wird. Die anschließende Fluoreszenz wird durch einen 50:50 Strahlteiler auf zwei Detektoren geleitet. Bei diesem Aufbau handelt es sich um eine Abwandlung des von R. Hanbury-Brown und R. Twiss vorgeschlagenen Interferometers [63,64]. Wird nach jedem Laserpuls maximal ein Photon emittiert, kann dies durch Korrelation des Signals beider Detektoren bei einem Zeitversatz von Null ermittelt werden. Die Methode erlaubt es beispielsweise Farbstoffmoleküle als Einzelphotonenemitter zu identifizieren [65].

Allerdings ist bereits die Möglichkeit, PL-Spektren einzelner Moleküle getrennt voneinander aufzunehmen, bedeutend für die Untersuchung kohärenter Kopplung. Es wird die Intensität der Emission konjugierter Systeme mithilfe eines Gitterspektrometers in ihre enthaltenen Wellenlängen aufgespalten. So kann die Energie der PL durch den umgekehrt proportionalen Zusammenhang ($E \sim 1/\lambda$) ermittelt und verglichen werden. Im Vergleich zu den erwähnten Messungen zum Photonen-Antibunching oder der Fluoreszenzlöschung eines Makromoleküls durch nur einen Quencher, erscheint die Aufnahme von Spektren geradezu trivial. Die Erkenntnis, dass Licht aufgrund unterschiedlicher Brechung verschiedener Wellenlängen aufgespalten werden kann, zeigte Isaac Newton bereits in seinem 1704 erschienenen Werk „Opticks“ [66]. Spektrometer sind ebenfalls seit dem 19. Jahrhundert bekannt und können mittlerweile in einfacher Ausführung als Erweiterung zur Smartphone-Kamera von Laien gebastelt werden [67]. Mithilfe der PL-Spektren kann jedoch nicht nur eine einzelne Eigenschaft kohärenter Kopplung, sondern mehrere Observablen gleichzeitig untersucht werden. So wird die energetische Verschiebung der Photolumineszenz, die aus der Aufspaltung des angeregten Zustandes von Aggregaten im Vergleich zu ungekoppelten Chromophoren resultiert, erkennbar. Da die Verschiebung von der Stärke der Coulomb-Kopplung abhängt,

³Nobelpreis für Chemie 2014 für die Entwicklung hoch-auflösender Fluoreszenz-Mikroskopie.

kann anhand der Emissionsenergie auf die Kopplungsstärke geschlossen werden. Weiterhin ist die Verringerung (H-Kopplung) und Verstärkung (J-Kopplung) der Fluoreszenz durch Betrachtung der PL-Intensität mithilfe von Spektren auszumachen. Optische Anregungen von konjugierten Systemen haben nicht nur eine Emission vom niedrigsten elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zur Folge, sondern sind auch mit Bewegungen der Atomkerne verbunden [41]. Daraus folgende Vibrationen im Molekül, die ebenfalls zu einem besseren Verständnis der Beschaffenheit des konjugierten Systems sowie dessen PL beitragen, können mithilfe von Spektren untersucht werden [68].

Ein solcher Datensatz für ungeordnete Molekülfilme kann durchaus bereits Anzeichen einer kohärenten Wechselwirkung hervorheben, zeigt jedoch im Ensemble nur einen Mittelwert über viele Systeme, die eine unterschiedlich starke Kopplung aufweisen [69]. Aussagekräftiger ist dagegen die Untersuchung einzelner Partikel dieses Films in hoher Statistik. Durch Betrachtung einer Verteilung von Datenpunkten können weiterhin Korrelationen verschiedener spektroskopischer Kenngrößen untersucht werden. So kann nicht nur zwischen verschiedenen Modellsystemen verglichen, sondern auch die Verteilung innerhalb eines Molekültyps betrachtet werden. In dieser Arbeit wurden dazu beispielsweise jeweils mehrere tausend Spektren verschiedener konjugierter Oligomere gemessen, um eine aussagekräftige Korrelation zwischen Energie und Intensität der Photolumineszenz zu erhalten.

Mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie kann zudem ein Einblick in die Morphologie der Systeme gewonnen werden [60,70], was im Hinblick auf die Abhängigkeit der kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung von der Anordnung wechselwirkender Chromophore bedeutend ist. Ebenso kann die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt werden, die aufgrund des unterschiedlichen Übergangsdipolmoments zur Identifikation des Kopplungstyps beitragen kann [41]. Für beide Kopplungsmechanismen wurde bisher angenommen, dass die Emission nach der Kasha-Regel vom niedrigsten angeregten Zustand ausgeht. Allerdings kann eine Boltzmann-Besetzung durch thermische Anregungen in höherenergetische Niveaus erfolgen, was sowohl die spektroskopischen Eigenschaften eines H-Aggregates wie auch eines J-Aggregates abschwächt [51]. So ermöglicht neben der Wahl aussagekräftiger Observablen die Veränderung der experimentellen Umgebungsbedingungen, insbesondere der Temperatur, weiteren Aufschluss.

Es stellt sich allerdings die Frage, welche Modellsysteme geeignet sind, um eine systematische Untersuchung des Zusammenspiels der Kopplungsmechanismen durchführen zu können. Dazu soll zunächst die Abhängigkeit der intramolekularen J-Kopplung von der Rigidität des konjugierten Systems untersucht werden. In einer Zusammenarbeit mit dem Kekulé-Institut in Bonn⁴ wurde von S. Meißner die Synthese von Molekülen durchgeführt, welche die Struktur einer klassischen Sprossenleiter aufweisen [71]. Die Länge der Makromoleküle variiert von 10 nm bis über 100 nm, weshalb von der Ausbildung mehrerer Chromophore ausgegangen werden kann [60]. Die experimentelle Untersuchung der intramolekularen kohärenten Kopplung zwischen verschiedenen Chromophoren dieser Leitern wird in Kapitel 5 vorgestellt und durch theoretische Simulationen der Arbeitsgruppe Grimme aus Bonn⁵ unterstützt. Die gezeigten Daten und die Diskussion der Ergebnisse sind zum Teil in Referenz [71] veröffentlicht.

⁴Arbeitsgruppe Prof. Sigurd Höger, Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str.1, 53121 Bonn.

⁵Arbeitsgruppe Prof. Stefan Grimme, Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Berlingstr. 4, 53115 Bonn.

Weiterhin soll der Einfluss einer zusätzlichen intermolekularen H-Kopplung genauer betrachtet werden. Allerdings ist eine Agglomeration mehrerer Moleküle im Allgemeinen schwer zu kontrollieren, was eine systematische Untersuchung erschwert. So werden erneut die enormen Fortschritte in der Synthese konjugierter Systeme genutzt, um beide Kopplungsmechanismen innerhalb eines einzelnen Moleküls zu ermöglichen. Es soll einerseits eine lineare J-Kopplung wie auch eine Wechselwirkung von parallel zueinander liegenden Chromophoren stattfinden. Dadurch wird die kontrollierte Kopplung einer definierten Anzahl von Chromophoren erreicht, was in begrenztem Rahmen eine quantitative Untersuchung der Kopplungsstärke erlaubt [72,73]. Entsprechende Modellsysteme wurden von K.Remmersen⁴ synthetisiert. Die Untersuchung des Zwischenspiels von intramolekularer H- und J-Kopplung an verschiedenen Modellmolekülen erfolgt in Kapitel 6 und ist in den Referenzen [73] und [74] veröffentlicht.

Um die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in einem ungeordneten Molekülfilm zu verstehen, ist eine Betrachtung einzelner Makromoleküle hilfreich, aber dennoch nicht ausreichend. Der Einfluss intermolekularer Kopplung kann erst durch multimolekulare Agglomeration vollständig nachvollzogen werden. Da die Ensemble-Mittelung in dicken Molekülfilmen eine deterministische Untersuchung bestimmter Kopplungseigenschaften unmöglich macht, soll ein Zwischenschritt zu einzelnen Makromolekülen geschaffen werden. Die Herstellung von Aggregaten konjugierter Polymere mit Lösungsmitteldampfbehandlung hat sich dafür als vielversprechend erwiesen [75–77]. Mithilfe des thermodynamischen Prozesses der Ostwald-Reifung wird eine weitgehend geordnete Anlagerung der Polymerketten ermöglicht [78]. Eine spektroskopische Untersuchung der kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung von multimolekularen Nanopartikeln erfolgt in Kapitel 7. Zunächst werden die Aggregate bei Raumtemperatur untersucht und die Kopplungsmechanismen herausgearbeitet, was bereits in Referenz [79] veröffentlicht wurde. Anschließend erfolgt eine Vermessung der Nanopartikel bei tiefen Temperaturen. Dadurch sollen thermische Anregungen unterdrückt werden, was die Untersuchung von Kopplungseigenschaften ohne den abschwächenden Einfluss hoher Umgebungstemperatur ermöglicht. Die dazu vorgestellten Daten sind zum Teil in Referenz [80] vorgestellt.

Durch Variation der Modellsysteme wird in dieser Arbeit mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie Schritt für Schritt ein umfassendes Bild der Auswirkung kohärenter Coulomb-Kopplung auf konjugierte Materialien gewonnen. Indem gezeigt wird, wie die systematische Beeinflussung der Morphologie eines Nanopartikels das Zusammenspiel der Kopplungsmechanismen beeinflusst, können Erkenntnisse gewonnen werden, die möglicherweise das vielgepriesene „Bandgap-Engineering“ von 2D-Materialien auch in organischen Halbleitern vorantreiben.

2 Theoretische Grundlagen

Für die Untersuchung von kohärenter Dipol-Dipol-Kopplung in organischen Halbleitern, müssen zunächst grundlegende spektroskopische Eigenschaften der Systeme betrachtet werden. Das konjugierte π -Elektronensystem organischer Materialien spielt in dem Zusammenhang eine übergeordnete Rolle. Es ist nicht nur für eine Veränderung der intermolekularen van-der-Waals-Kraft im Vergleich zu herkömmlichen Halbleitern wie Silizium verantwortlich, sondern auch die Ursache für das Vorhandensein freier Ladungsträger in organischen Halbleitern [81].

Zunächst werden die chemischen Zusammenhänge, die für die Bildung eines konjugierten Systems benötigt werden, aufgearbeitet und anschließend dessen Wechselwirkung mit Licht betrachtet. Das Chromophor wird als optisch aktive Einheit vorgestellt und Kopplungen zwischen solchen in konjugierten Systemen nachvollzogen. Eine Coulomb-Kopplung dieser Einheiten wird mithilfe von M. Kashas Modell molekularer Exzitonen durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung angenähert [40]. Allerdings soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit zudem eine Berücksichtigung der Elektron-Vibrationskopplung erfolgen, die bei elektronischen Zustandsänderungen die auftretende Verschiebung der Atomkerne sowie die zusätzlichen Vibrationsfreiheitsgrade mit berücksichtigt [41]. Besonderer Fokus liegt abschließend auf der Betrachtung des Zwischenspiels gegensätzlicher Kopplungsmechanismen. In diesem Zusammenhang wird das von H. Yamagata und F. Spano eingeführte Modell eines HJ-Aggregats vorgestellt und dessen erwartetes spektroskopisches Verhalten herausgearbeitet [51].

2.1 Konjugierte π -Systeme

Alle organischen Halbleiter, seien sie geeignet für die Herstellung von Leuchtdioden oder Solarzellen, bestehen aus einem Grundgerüst von Kohlenstoffatomen. Das einzigartige Bindungsverhalten des Stoffes ermöglicht die Delokalisation von Elektronen über einzelne Atombindungen hinaus und bedingt die Ausbildung sogenannter π -Elektronensysteme. In diesem Abschnitt soll eine kurze Aufarbeitung der zugrundeliegenden chemischen Bindungen von Molekülen und der Hybridisierung des Kohlenstoffs erfolgen, welche die energetische Struktur eines konjugierten Systems bestimmt. Abschließend wird das Orbitalmodell mithilfe eines Potentialtopf-Modells angenähert, um die Übergangsenergie konjugierter Systeme beschreiben zu können.

2.1.1 Kovalente Bindung und Bindungspotential

Chemische Bindungen zwischen Atomen können in der organischen Chemie unter Berücksichtigung sogenannter Valenzelektronen nachvollzogen werden, die im Rahmen des

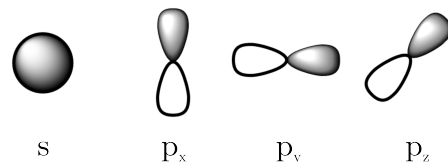


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Symmetrie von s - und p -Orbitalen. Das Vorzeichen der entsprechenden Wellenfunktion wird durch die Schattierung unterschieden. Je nach Orientierung in eine bestimmte Raumrichtung erhalten die drei p -Orbitale eine entsprechende Kennzeichnung.

Schalenmodells eines Atoms als diejenigen der äußersten Schale einzuordnen sind. Die Energiezustände der Elektronen können durch Wellenfunktionen Ψ dargestellt werden, welche als Atomorbitale (AO) bezeichnet werden. Die AO beschreiben einen wahrscheinlichen Aufenthaltsraum für die betreffenden Elektronen und können unterschiedliche Ausdehnungen und Formen annehmen. Die Wellenfunktion Ψ mit der niedrigsten Energie beschreibt das sogenannte $1s$ -Orbital, das in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Es besitzt eine Kugelsymmetrie und keine Knotenebenen. Die Lösung mit der nächsthöheren Energie ist ebenfalls kugelsymmetrisch ($2s$), wobei die Wellenfunktion in radialer Richtung einen Knotenpunkt aufweist [19]. Das nächsthöhere Energieniveau ist entartet, da sich drei Lösungen für die Wellenfunktion ergeben. Diese werden als $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale bezeichnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist durch eine charakteristische Keulenform mit definierter räumlicher Orientierung, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, gegeben [82]. Das unterschiedliche mathematische Vorzeichen wird in der Abbildung durch Schattierungen gekennzeichnet. Höherenergetische Lösungen der Wellenfunktion werden nicht betrachtet, da sie für auf Kohlenstoff basierte Systeme von untergeordneter Bedeutung sind. Dies lässt darauf zurückzuführen, dass Kohlenstoff (C) als Element der Ordnungszahl 6 entsprechend sechs Valenzelektronen besitzt. Jedes Atomorbital kann bis zu zwei Elektronen enthalten, wobei die Ausfüllung von niedrigstem zum höchstem Energieniveau nach dem Pauli-Prinzip und der Hund'schen Regel¹ erfolgt. Nach Auffüllen der beiden s -Orbitale gemäß dem Pauli-Prinzip verbleiben nur zwei Valenzelektronen, die nach der Hund'schen Regel zwei der drei p -Orbitale besetzen. Die Valenzelektronen und ihre Konfiguration in den AO bestimmen das Reaktionsverhalten eines Atoms und können durch Wechselwirkung mit Valenzelektronen anderer Atome chemische Bindungen ausbilden.

Die Wellenfunktion Ψ eines Elektrons, das sich um einen Kern bewegt, ist in Abbildung 2.2(a) für die Atome **a** und **b** in Abhängigkeit des Ortes x schematisch dargestellt. Wird die Distanz zwischen den Kernen verringert, beginnen sich die beiden Wellenfunktionen zu überschneiden, was als Überlappung bezeichnet wird. Je nach Vorzeichen der beteiligten Orbitale ergeben sich die Gesamtwellenfunktionen $\Psi_+ = c(\Psi_a + \Psi_b)$ oder $\Psi_- = c(\Psi_a - \Psi_b)$, wobei c eine Konstante ist, die durch Normierung der Gesamtwellenfunktion bestimmt werden kann [82]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist proportional zum Quadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$. Im symmetrischen Fall (+) steigt diese zwischen den beiden beteiligten Atomkernen an, wie schematisch in Abbildung 2.2(b) verdeutlicht wird. Anschaulich betrachtet profitieren die Elektronen von der Coulomb'schen Anziehungskraft beider Protonen, solange deren Abstand groß genug ist, um die Coulomb-Abstoßung der

¹Die beiden Regeln besagen unter anderem, dass zwei Elektronen niemals in allen Quantenzahlen übereinstimmen und dass der Gesamtspin in einem Orbital den höchstmöglichen Wert annimmt.

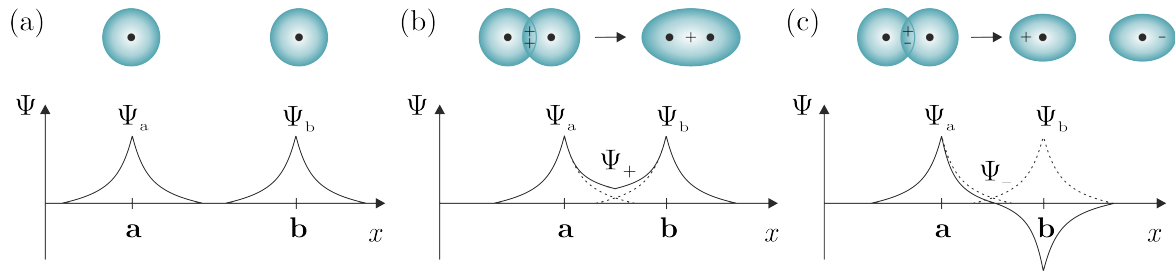


Abbildung 2.2: Wellenfunktionen Ψ_a und Ψ_b der Elektronen zweier Atome **a** und **b** in der Nähe ihrer Kerne (a). Wird der Abstand zwischen den beiden Atomen verringert kommt es zu einem Überlapp der Wellenfunktionen und es entstehen zwei mögliche Gesamtwellenfunktionen, wobei zwischen dem bindendem Fall Ψ_+ in (b) und dem antibindendem Fall Ψ_- in (c) unterschieden wird. Der Überlapp von Atomorbitalen wird für alle untersuchten Fälle schematisch im oberen Bereich der Abbildung dargestellt. Nach [82].

Kerne zu verhindern. Die potentielle Energie des Gesamtsystems wird verringert und der Zustand als bindend bezeichnet. Im antisymmetrischen Fall ($-$) hingegen sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ der Elektronen zwischen den Kernen aufgrund des Nulldurchgangs der Wellenfunktion ab und der Zustand wird als antibindend bezeichnet. Dies wird in Abbildung 2.2(c) schematisch dargestellt. Das Vorhandensein solcher Knotenpunkte, wie die Nulldurchgänge der Wellenfunktion auch bezeichnet werden, beschreibt also, ob das entstehende Molekülorbital (MO) bindend oder antibindend ist.

In Abbildung 2.3 wird die zu den vorgestellten Wellenfunktionen gehörige Energie in Abhängigkeit vom Abstand $R = |R_a - R_b|$ der beiden Bindungspartner dargestellt. Die Energie der bindenden Funktion Ψ_+ weist bei einem Abstand R_0 zwischen den Kernen ein Potentialminimum auf. Für diese sogenannte Bindungslänge ist die Molekülbindung am stärksten und die Energie minimal. $|E_B|$ wird dann als Bindungsenergie bezeichnet. Für eine stärkere Annäherung $R < R_0$ überwiegt die Coulomb-Abstoßung der Protonen im Atomkern und die Energie steigt rapide an. Für höhere Abstände $R > R_0$ nimmt die Coulomb-Anziehung ab, bis keine Bindung mehr möglich ist und die Energie gegen Null geht. Wie in der Abbildung 2.3 dargestellt entspricht dies dem ungebundenen Fall. Die antibindende Funktion Ψ_- , deren Potential in der Abbildung grau dargestellt ist, weist eine abnehmende Energie mit zunehmendem Abstand und damit einhergehender geringerer Abstoßung auf. Eine Energie-minimierende Zusammenstellung von zwei Valenzelektronen mit entgegengesetztem Spin wird als kovalente Bindung bezeichnet. Findet die Überlappung von Orbitalen entlang der Molekülachse statt, entstehen sogenannte σ -Bindungen. Falls sich Orbitale außerhalb der σ -Bindungsebene Elektronen teilen, tritt eine π -Bindung auf.

Um auf Grundlage dieser Basis das Bindungsverhalten von Kohlenstoff nachvollziehen zu können, muss zudem das Modell der Hybridisierung berücksichtigt werden. Darunter wird die Linearkombination von s- und p-Orbitalen zu Hybridorbitalen verstanden, wobei die Anzahl der beteiligten p-Orbitale die Bindung bestimmt. Da der Ladungsschwerpunkt verschoben wird, besitzen die entstehenden Hybridorbitale eine veränderte räumliche Verteilung der Elektronen, was die Geometrie der Moleküle beeinflusst. Wird das s-Orbital mit allen drei p-Orbitalen kombiniert, entstehen vier äquivalente sp^3 -Hybridorbitale, die Bindungen eingehen können. Diese beschreiben σ -Bindungen mit einem Bindungswinkel von je $109,5^\circ$ zueinander, was schließlich zu einer tetraedrischen Ausrichtung führt. Die Kombination

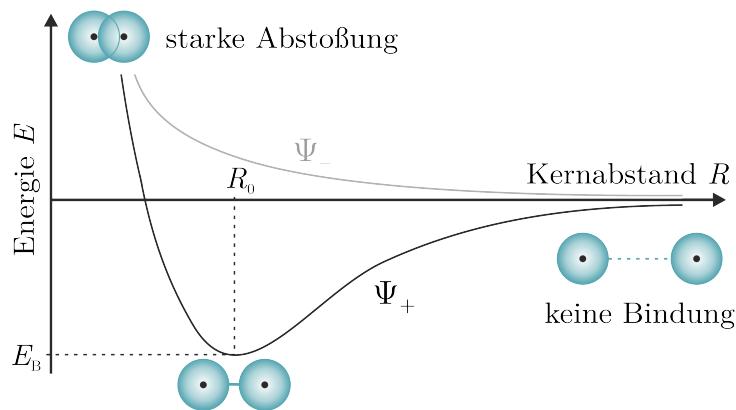


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Bindungsenergie von zwei Atomen in Abhängigkeit des Kernabstands $R = |R_a - R_b|$. Es ist das Potential für den bindenden Ψ_+ (schwarz) sowie für den antibindenden Fall Ψ_- (grau) aufgetragen. Mit kleinen Abständen R ist eine starke Abstoßung und damit eine hohe Energie verknüpft. Im bindenden Fall findet sich bei der sogenannten Bindungslänge R_0 ein Energieminimum mit der Bindungsenergie E_B . Wird der Abstand der Atome weiter erhöht nimmt die Coulomb-Anziehung ab, bis keine Bindung mehr vorliegt und die Energie gegen Null geht. Für Ψ_- nimmt nur die Abstoßung mit zunehmenden Abstand ab und es entsteht kein Potentialminimum und damit keine Molekülbindung. Nach [19].

eines s- mit zwei p-Orbitalen führt zur Ausbildung von drei sp^2 -Hybridorbitalen mit einem Winkel von 120° . Solche trigonal planaren Strukturen sind in Kohlenstoffverbindungen an der Ausbildung von Doppelbindungen beteiligt. Zusätzlich zur σ -Bindung überlappen sich zudem die nicht an der Hybridisierung beteiligten p-Orbitale, welche senkrecht auf der Bindungsebene stehen. Dies resultiert in der Ausbildung einer sogenannten π -Bindung. Zuletzt ist es möglich, das s-Orbital mit nur einem p-Orbital zu kombinieren und somit zwei sp -Hybridorbitale zu erzeugen. Diese bilden ein lineares System, zu dem die verbleibenden zwei p-Orbitale senkrecht stehen. Bei der Ausbildung einer σ -Bindung können diese wieder mit den benachbarten p-Orbitalen überlappen und somit zwei π -Bindungen bilden, was als Dreifachbindung bezeichnet wird. Durch Überlappung von p-Orbitalen und der daraus entstehenden π -Bindung wird somit ein bindendes und antibindendes π -Orbital erzeugt, wobei deren Energie zwischen den jeweiligen Orbitalen der σ -Einfachbindung liegt.

2.1.2 Konjugation und Delokalisation

Die vorgestellte Bildung von Molekülen mithilfe kovalenter Bindungen kann nun über mehrere Atome erweitert werden. Energetisch besonders stabil sind konjugierte Systeme, was auf die sogenannte Resonanzstabilisierung zurückzuführen ist [19]. Die p-Orbitale der sp^2 - oder sp -hybridisierten Atome wechselwirken in solchen Systemen über eine einzelne Bindung hinaus, sodass deren Elektronen über mehrere Atome delokalisiert werden. Dadurch können ausgedehnte konjugierte Systeme gebildet werden, deren Energie mit zunehmender Delokalisation abnimmt, was im Folgenden mithilfe des Potentialtopf-Modells veranschaulicht wird. Wie bei der Bindung zweier Atome in Abschnitt 2.1.1 können hier antibindende Molekülorbitale entstehen und die Mobilität der Elektronen einschränken. Dies wird in

Abbildung 2.4(a) schematisch anhand von zwei Beispielmolekülen betrachtet. Zunächst werden die MO des Ethen C_2H_2 aufgetragen, wobei die Ausrichtung und damit das Vorzeichen der p-Orbitale die Energie der Konfiguration bestimmt. Das bindende Orbital mit der höchsten Energie wird als HOMO² und das antibindende mit der niedrigsten Energie als LUMO³ bezeichnet. Für größere Moleküle ergeben sich mehrere Konfigurationen der π -Molekülorbitale, wobei deren Energie durch die Anzahl der Knotenebenen bestimmt wird. So zeigt sich bei der Betrachtung von 1,3-Butadien (C_4H_6), dass es vier verschiedene Konformationen der beteiligten p-Orbitale gibt. Neben der Ausbildung eines über alle vier Kohlenstoffatome ausgedehnten π -MO und einer nicht bindenden Konfiguration bestehen zwei weitere Anordnungen, die nun das HOMO und LUMO beschreiben. So können, je nach Anzahl der Knotenebenen, entweder ein (LUMO) oder zwei (HOMO) kleinere π -MO gebildet werden. Der energetische Abstand (ΔE) zwischen den beiden MO wird dadurch für größere Systeme verringert.

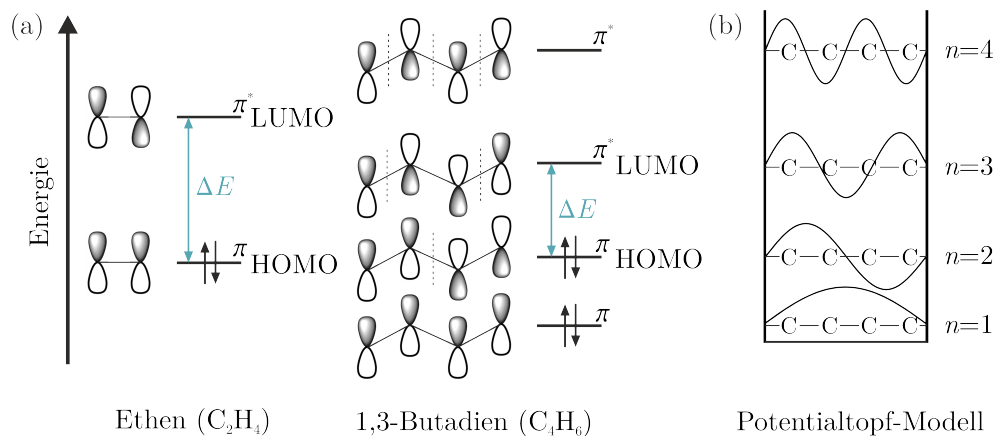


Abbildung 2.4: (a) Vergleich der Energien von Molekülorbitalen unterschiedlich ausgedehnter konjugierter Systeme. Je nach Größe der konjugierten Systeme existieren mehrere Möglichkeiten zur Ausbildung eines π -Orbitals durch Kopplung von p-Orbitalen. Für Ethen sind nur zwei Konfigurationen (bindend und antibindend) möglich, während es bei 1,3-Butadien jeweils zwei bindende und antibindende Anordnungen gibt. Die Knotenebenen der Wellenfunktion sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Je mehr davon existieren, desto höher wird die Energie der Konfiguration. Das höchste besetzte (HOMO) und niedrigste unbesetzte (LUMO) Orbital werden für jedes Molekül mit Energiedifferenz ΔE (cyan) gekennzeichnet. Darstellung nach [20]. (b) Energieniveaus des 1,3-Butadien im Rahmen des Potentialtopf-Modells als stehende Wellen mit festem Ende. Die Anzahl der Knoten wird durch die Quantenzahl n angegeben.

Die Energien der Molekülorbitale mit unterschiedlicher Anzahl an Knotenebenen werden oft im Rahmen des Potentialtopf-Modells angenähert [83]. Die potentielle Energie entlang der Länge L des Moleküls wird als konstant und an den Enden als unendlich hoch betrachtet. Die Lösungen der Wellenfunktion

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.1)$$

²Aus dem Englischen: „Highest occupied molecular orbital“.

³Aus dem Englischen: „Lowest unoccupied molecular orbital“.

sind in Abbildung 2.4(b) als stehende Wellen mit festem Ende schematisch dargestellt. n beschreibt eine Quantenzahl, die ganzzahlige Werte $n = 1, 2, 3, \dots$ annehmen kann und x eine räumliche Variable, welche die Verschiebung entlang des Moleküls beschreibt. Deren erlaubte Energie kann damit durch

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (2.2)$$

mit der Planck Konstante h und der Masse des Elektrons m bestimmt werden [83]. Daraus folgt, dass der energetische Abstand ΔE zwischen HOMO und LUMO

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m} \frac{n_{\text{LUMO}}^2 - n_{\text{HOMO}}^2}{L^2} \quad (2.3)$$

stark von der Länge L abhängt. Je größer die Länge des Systems, desto stärker nähern sich die Energieniveaus an.

Mit der Annäherung kann die Delokalisation von Elektronen und das daraus folgende halbleitende Verhalten nachvollzogen werden. Weiterhin wird die wichtigste Eigenschaft konjugierter Systeme hervorgehoben: Die Absorption und Emission von sichtbarem Licht, welche für die Färbung vieler natürlicher Stoffe, wie beispielsweise dem β -Carotin in Karotten verantwortlich ist [19]. Während das in Abbildung 2.4(a) dargestellte Ethen bei einer Wellenlänge von 171 nm absorbiert, gilt für 1,3-Butadien bereits $\lambda_{\text{abs}} = 217$ nm. Durch Hinzufügen weiterer konjugierter Mehrfachbindungen wird das Absorptionsvermögen weiter zu höheren Wellenlängen verschoben, bis der Bereich des sichtbaren Lichts ($\sim 380 - 780$ nm) erreicht wird und die Moleküle zunehmend farbig erscheinen [19]. Carotin weist beispielsweise mit $\lambda_{\text{abs}} = 480$ nm eine Absorption von blauem Licht auf, was für die charakteristische orange Färbung verantwortlich ist [19]. Der absorbierende Molekülteil mit dem ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystem wird aufgrund dieser Eigenschaft als Chromophor bezeichnet, dessen Wechselwirkung mit Licht in Kapitel 2.2 vorgestellt werden soll.

2.1.3 Molekülschwingungen

Bevor auf die optischen Übergänge in konjugierten π -Systemen genauer eingegangen werden kann, müssen die in solchen Molekülen möglichen Schwingungen berücksichtigt werden. Bisher wurden die elektronischen Energiezustände stets für starre Moleküle als Funktion des Kernabstandes R betrachtet. Allerdings bewegen sich diese in realen Systemen und es können Schwingungen und Rotationen auftreten. Deren Energie ist deutlich geringer als die der elektronischen Übergänge, welche sich in konjugierten Systemen im Bereich der Frequenz des sichtbaren Lichts befinden. Während für Schwingungen Energien im Infraroten und Terahertz-Bereich möglich sind, weisen Rotationen Energiewerte im Mikrowellen-Bereich auf [82].

Zur Beschreibung von Schwingungen in Molekülen, wird zunächst eine harmonische Näherung verwendet und das Bindungspotential parabelförmig angenähert. Für die Annahme eines einfachen zweiatomigen Moleküls in Hantelform, das mit der Federkonstanten D

oszilliert, ergeben sich zum Potential V_{harm} die entsprechenden Energieeigenwerte $E_{\text{vib,harm}}$ [82].

$$V_{\text{harm}} = \frac{D}{2}(R - R_0)^2 \quad \rightarrow \quad E_{\text{vib,harm}} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.4)$$

Hieraus folgt, dass die niedrigste mögliche Energie $E_{\text{vib,harm}}(0) = \hbar\omega/2$ (für $\nu = 0$) beträgt, was als „Nullpunktsenergie“ bezeichnet wird. Die äquidistanten Schwingungsniveaus mit Abstand $\hbar\omega$ sind in Abbildung 2.5(a) mit den zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\Psi|^2$ der Kerne dargestellt.

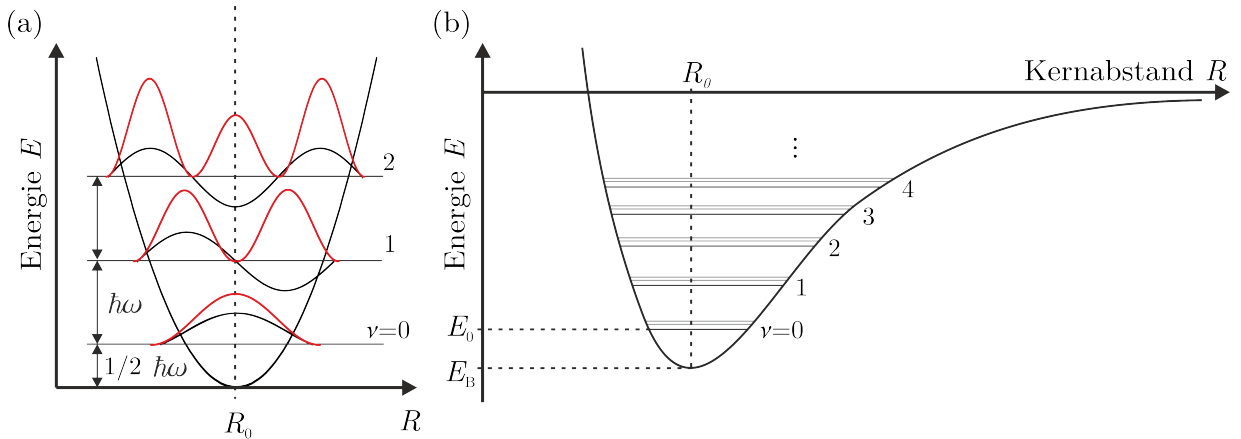


Abbildung 2.5: (a) Schwingungswellenfunktionen (schwarz) und ihre Absolutquadrate (rot) für einen harmonischen Oszillator. Die Energie des Vibrationsgrundzustandes ist um $1/2 \hbar\omega$ gegen den Nullpunkt des Parabelpotentials erhöht. Die Energiedifferenz zu den höheren Vibrationsquanten ($\nu = 1, 2, \dots$) beträgt danach $\hbar\omega$. (b) Darstellung der Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus (grau) im Morsepotential. Im Vergleich zum harmonischen Potential ist eine Abnahme der Energiedifferenz zwischen den Schwingungsniveaus $\nu = 0, 1, \dots$ erkennbar. Zusätzlich sind mögliche Rotationsniveaus für jedes Schwingungsniveau in grau schematisch dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Abbildung der Schwingungswellenfunktionen wie in (a) verzichtet und nur die Energieniveaus eingezeichnet.

Die reale Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls ist jedoch nicht parabelförmig, sondern eine wie in Abbildung 2.3 dargestellte Kombination aus Coulomb-Anziehung und Coulomb-Abstoßung. Eine mögliche mathematische Beschreibung dessen wurde von Morse vorgeschlagen und dementsprechend als Morse-Potential bezeichnet [82].

$$V_{\text{Morse}} = E_{\text{B}} \left[1 - e^{-a(R-R_0)} \right]^2 \quad (2.5)$$

Bei a handelt es sich um eine molekülspezifische Größe $a = (m_{\text{r}}/2E_{\text{B}})^{1/2} \omega_0$, die von der reduzierten Masse m_{r} und der Schwingungsfrequenz ω_0 des harmonischen Oszillators abhängt [82]. Für die Energieeigenwerte folgt

$$E_{\text{vib,Morse}} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{4E_{\text{B}}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.6)$$

Im realitätsnäheren Morsepotential liegt somit die Nullpunktsenergie etwas niedriger als in der harmonischen Näherung und die energetischen Abstände zwischen den Schwingungsniveaus nehmen mit zunehmender Quantenzahl ν ab. Dies ist in Abbildung 2.5(b) dargestellt.

Neben den Schwingungen trägt die Möglichkeit einer Rotation der Moleküle zu einer Aufspaltung der Energieniveaus bei. Die Rotationsenergie ist geringer als die der Schwingungen und in Abbildung 2.5(b) durch graue Linien gekennzeichnet. Die gesamte Energie eines Moleküls kann durch die Summe

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2.7)$$

aus elektronischer Energie sowie Schwingungs- und Rotationsenergie beschrieben werden. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten konjugierten Systeme sind vor allem elektronische Übergänge sowie Molekülschwingungen von Bedeutung.

Die Frequenz einer Schwingung kann im anharmonischen (Morsepotential) Fall durch

$$\omega_{0,\text{Morse}} = \sqrt{\frac{2a^2 E_{\text{B}}}{m_{\text{r}}}} \quad (2.8)$$

bestimmt werden [82]. Durch direkten Vergleich mit der Frequenz für die harmonische Näherung $\omega_{0,\text{harm}} = \sqrt{D/m_{\text{r}}}$ kann $\omega_{0,\text{Morse}}$ als klassische Oszillation mit Kraftkonstante $D = 2a^2 E_{\text{B}}$ betrachtet werden. Daraus lassen sich verschiedene grundlegende Eigenschaften von Molekülschwingungen herleiten. So wird die Vibration in großen Molekülen langsamer, da m_{r} zunimmt. Weiterhin wird deutlich, dass die Schwingungen schneller sind, je stärker die Bindungsenergie E_{B} ist. Vibrationen in Molekülen lassen sich damit bereits in grundlegende Bereiche unterteilen. Im niedrigen Frequenzbereich finden sich vor allem Schwingungen von Einfachbindungen. Diese können bei unterschiedlichen konjugierten Systemen sehr verschieden sein, weshalb der entsprechende Bereich eines Vibrationsspektrums als „Fingerabdruckbereich“ bezeichnet wird [84]. Etwas schneller schwingen Gerüstschwingungen von Kohlenstoff-Doppelbindungen, die in fast jedem konjugierten π -System auftreten. Kohlenstoff-Dreifachbindungen finden sich im letzten Bereich, bei zunehmend höheren Schwingungsenergien. Die relevanten Schwingungen für die untersuchten konjugierten Systeme, werden in Kapitel 4 nach der allgemeinen Einführung verwendeter Modellsysteme genauer betrachtet.

Bei den oben behandelten Schwingungen handelt es sich um innere Molekülschwingungen, bei welchen die einzelnen Atome und Moleküle um ihre Gleichgewichtslage schwingen, ohne dass sich der Schwerpunkt des Moleküls verändert. Im Gegensatz dazu können zudem äußere Molekülschwingungen auftreten, die als Phononen bezeichnet werden [27]. Dabei schwingen die gesamten Moleküle um ihre Ruhelage. Die Frequenz der Schwingungen hängt von der Masse und dem Trägheitsmoment der Moleküle, aber auch von Faktoren wie der intermolekularen Wechselwirkung ab [27,85]. Im Vergleich zu den inneren Molekülschwingungen sind die Frequenzen der Phononen sehr klein und bei Raumtemperatur spektroskopisch nicht auflösbar. Nur bei tiefen Temperaturen lässt sich der rein elektronische Übergang, die sogenannte Null-Phonon-Linie (NPL) von den durch Elektron-Phonon-Kopplung verursachten Übergängen, dem Phononen-Seitenband (PSB) separieren, das durch die simultane Anregung von Phononen in der Umgebung des Chromophors auftreten kann [86,98].

2.2 Optische Eigenschaften π -konjugierter Systeme

Ausgehend von der im vorigem Kapitel dargestellten energetischen Struktur, lassen sich die grundlegenden optischen Eigenschaften konjugierter Systeme zunächst auf Übergänge zwischen den Energieniveaus zurückführen. Der Grundzustand des Systems wird durch ein vollständig besetztes HOMO und ein unbesetztes LUMO beschrieben und als G oder, da es sich um einen Singulettzustand mit antiparallelen Spins handelt, als S_0 bezeichnet. Zur Besetzung eines höher energetischen Molekülorbitals, absorbiert das Molekül im Rahmen der Licht-Materie-Wechselwirkung ein Lichtquant der entsprechenden Energiedifferenz ΔE . Wird ein Elektron durch Absorption angeregt, wird dies als erster angeregter Singulett-Zustand (S_1) bezeichnet. Kommt es zu einer Umkehrung eines Spins aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung, entsteht der erste angeregte Triplett-Zustand (T_1) [31,88]. Diese Zustände sowie deren Besetzung durch Elektronen entsprechender Spins sind in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

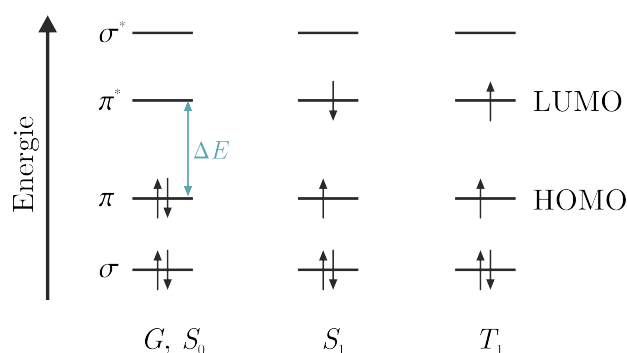


Abbildung 2.6: Schematische Beschreibung verschiedener energetischer Zustände von konjugierten Systemen durch die Besetzung von Molekülorbitalen. Es werden Übergänge eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO betrachtet. Wird aus dem Grundzustand G ein Elektron in das LUMO angehoben, handelt es sich um einen angeregten Singulett-Zustand S_1 . Kommt es zu einer Spinumkehr des Elektrons im angeregten Zustand entsteht ein Triplett T_1 .

Durch die beschriebenen Übergänge kommt es zu einer Änderung der Ladungsträgerverteilung im Molekül. Das HOMO hat sowohl im Fall S_1 als auch für T_1 ein Elektronendefizit, das als Loch bezeichnet werden kann. Durch Coulomb-Wechselwirkung des im LUMO befindlichen negativ geladenen Elektrons mit dem positiven Loch aus dem HOMO entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Dieses kann, wie bei klassischen Halbleitern, mithilfe eines Exzitons beschrieben werden [30,34–36].

Für diese Quasiteilchen muss unterschieden werden, ob eine weitreichende Wechselwirkung mit starker räumlicher Separation (Wannier-Mott-Exzitonen) oder eine Lokalisierung von Elektron und Loch vorliegt (Frenkel-Exzitonen). Die Anregung eines linearen Chromophors in einem konjugierten System wird als stark gebunden, mit geringem Abstand von Elektron und Loch angenommen. Im Folgenden wird daher das Verhalten von Frenkel-Exzitonen in konjugierten Systemen betrachtet [30,89,90].

2.2.1 Absorption und Emission von Chromophoren

Der Übergang eines Elektrons zwischen HOMO und LUMO in Chromophoren und die zugehörige Wechselwirkung mit Photonen kann quantenmechanisch mithilfe der Störungstheorie beschrieben werden. Dabei wird die Veränderung eines Ausgangszustandes $|A\rangle$ zu einem Endzustand $|E\rangle$ durch den Einfluss des elektromagnetischen Feldes als Störoperator untersucht. Meist kann eine Dipolnäherung verwendet werden, um den Zusammenhang zu vereinfachen und analytisch lösbar zu machen⁴. Die Störung des Systems kann im semiklassischen Modell durch Interaktion des elektrischen Feldes \mathcal{E}_0 mit dem elektrischen Dipol \mathbf{p} beschrieben werden [91].

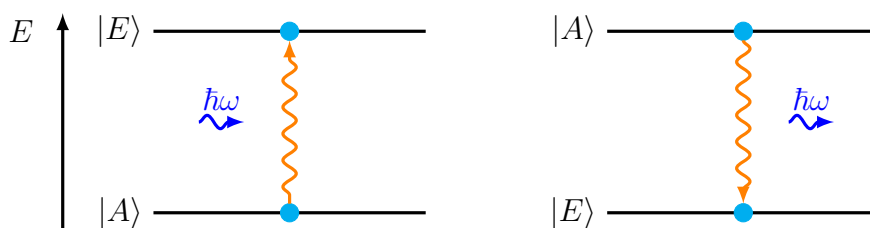


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der grundlegenden Übergänge in einem Chromophor. Beide Vorgänge beschreiben den Übergang des Systems vom Ausgangszustand $|A\rangle$ in den Endzustand $|E\rangle$ durch Aufnahme (Absorption) oder Abgabe (Emission) eines Lichtquants mit der Energie $\hbar\omega$.

Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs $|A\rangle \rightarrow |E\rangle$ durch Interaktion des Moleküls mit einem Photon der Energie $\hbar\omega$, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, wird durch ein Matrixelement M_{AE} ausgedrückt.

$$M_{AE} = \langle A | \mathcal{E}_0 \mathbf{p} | E \rangle \quad (2.9)$$

Das Matrixelement kann durch ein Skalarprodukt aus elektrischer Feldamplitude und dem Übergangsdipolmoment $\mu_{AE} = \langle A | e\mathbf{r} | E \rangle$ beschrieben werden, wobei angenommen wird, dass nur Elektronen beteiligt sind und der Dipoloperator durch $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ gegeben ist.

$$M_{AE} = -\mu_{AE} \cdot \mathcal{E}_0 \quad (2.10)$$

Hier wird deutlich, dass Absorption nur entlang der Achse des Dipolmoments eines Moleküls erfolgen kann, da ansonsten das Skalarprodukt des elektrischen Einheitsvektors mit \mathbf{r} Null ergibt und damit das Übergangsmatrixelement verschwindet. Bei konjugierten Systemen ist μ_{AE} typischerweise entlang der Molekülachse orientiert [83]. Die Oszillatorstärke eines Übergangs kann ebenfalls mithilfe des Übergangsdipolmoments ermittelt werden und ist direkt proportional zu dessen Betragsquadrat $|\mu_{AE}|^2$.

Zur übersichtlichen Beschreibung von Absorptions- und Emissionsprozessen zwischen Zuständen in konjugierten Systemen, wird oft das Perrin-Jablonski-Diagramm⁵ hinzugezogen. Ein Beispiel für eine solche Darstellung ist in Abbildung 2.8 vorgestellt. Wie bereits in Abbildung 2.6 werden nur die Zustände G bzw. S_0 sowie S_1 und T_1 betrachtet. Die Absorption

⁴Von allen Übergängen, die im Rahmen der Störung durch Wechselwirkung mit Licht in Fermis goldener Regel betrachtet werden, ist der elektrische Dipol mit Abstand der stärkste [91].

⁵Benannt nach Francis Perrin (1901-1992) und Alexander Jablonski (1898-1980).

eines Lichtquants ermöglicht den Übergang vom Grundzustand des Chromophors in einen angeregten Zustand mit der Rate k_A , wobei die Spin-Multiplizität erhalten bleiben muss. Eine Absorption kann bei ausreichenden Photonenenergien auch in höhere Singulett-Zustände S_n mit $n = 2, 3, \dots$ stattfinden. Unabhängig vom Endzustand des Absorptionsvorgangs erfolgt anschließend eine schnelle (~ 1 ps) Relaxation des Systems in den Vibrationsgrundzustand von S_1 [92]. Dies führt dazu, dass die Emission in fast allen konjugierten Systemen immer von diesem Zustand ausgeht und damit unabhängig von der Anregungsenergie ist, was als Kasha-Regel bezeichnet wird [44,92]. Von dort kann das Molekül mit der Übergangsrates k_s strahlend in den Grundzustand übergehen, was als Fluoreszenz bezeichnet wird. Neben der Aussendung eines Photons kann die Energie durch innere Umwandlung abgegeben werden und das System somit mit der Rate k_{ns} strahlungslos in den Grundzustand wechseln. Zusätzlich ist es aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung möglich, dass sich der Spin des Elektrons umkehrt, was einen Übergang des Systems von $S_1 \rightarrow T_1$ mit der Rate k_{ISC} ⁶ zur Folge hat. Die Relaxation von dort in den Grundzustand ist jedoch dipolverboten, weshalb der Triplett sehr langlebig ist [88,92]. Der entsprechende strahlende Übergang wird als Phosphoreszenz bezeichnet und setzt eine erneute Spin-Umkehrung voraus. In den meisten Kohlenwasserstoffen stehen jedoch keine Mechanismen zur Förderung der Umkehr zur Verfügung, weshalb eine Entvölkerung des T_1 -Zustandes nicht-strahlend erfolgt [93,94]. Die gesamte Emission eines Systems nach optischer Anregung wird als Photolumineszenz bezeichnet und setzt sich aus Fluoreszenz und Phosphoreszenz zusammen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein System mit Zustand S_1 unter Aussendung eines Photons spontan in einen niederenergetischen Zustand übergeht, wird durch $k = k_s + k_{ns} + k_{ISC}$ als Summe über alle möglichen Raten beschrieben. Die Zahl der im Zeitintervall dt übergehenden Systeme ist gegeben durch $dN_1 = -kN_1dt$, woraus durch Integration die zeitabhängige Besetzungsdichte des Zustandes $N_1(t)$ bestimmt werden kann [95]:

$$N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.11)$$

Die Besetzung des angeregten Zustandes S_1 sinkt somit von einem Startwert $N_1(0)$ exponentiell auf null ab. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Entvölkerung des angeregten Zustandes S_1 im Zeitintervall t bis $t + dt$ stattfindet, ist mit

$$dN_1(t)/N_1(0) = e^{-kt} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.12)$$

als exponentieller Abfall mit mittlerer Lebensdauer $\tau = 1/k$ darstellbar. τ wird oft als Fluoreszenzlebensdauer bezeichnet. Aus den Raten lässt sich neben τ eine weitere molekülspezifische Eigenschaft ableiten. Die sogenannte Fluoreszenz-Quantenausbeute, welche den Anteil der strahlenden Emission im Vergleich zur gesamten aufgenommenen Energie angibt. Diese kann mithilfe der vorgestellten Raten durch das Verhältnis $Q = k_s/k$ bestimmt werden.

Obwohl die Betrachtung von Übergängen eines Jablonski-Diagramms ausreicht, um grundlegende Übergänge und deren Raten darzustellen, wird eine wichtige Variable vernachlässigt, die bei einer vollständigen Darstellung spektroskopischer Eigenschaften mit berücksichtigt werden muss. Die Energieniveaus, welche in Abbildung 2.8 als horizontale Linien dargestellt sind, weisen einen Potentialverlauf auf, der abhängig von den Kernkoordinaten R ist. Es muss eine mögliche Verschiebung des Potentials eines angeregten Zustandes (S_1) im Vergleich

⁶Aus dem Englischen: „Intersystem crossing“

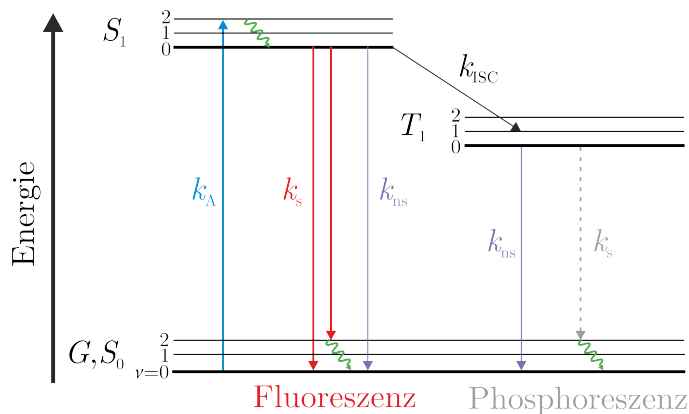


Abbildung 2.8: Beispiel eines Perrin-Jablonski Diagramms zur Beschreibung der grundlegenden spektroskopischen Eigenschaften eines Chromophors. Eine Anregung (blau) erfolgt durch Aufnahme eines Photons passender Energie in den S_1 -Zustand. Das System kann zum einen strahlend mit der Rate k_s in den Grundzustand S_0 übergehen, was als Fluoreszenz (rot) bezeichnet wird. Zudem gibt es die Möglichkeit, dass der angeregte Zustand durch innere Umwandlung relaxiert, was mit der Rate k_{ns} geschieht. Durch Spintumkehr ist außerdem ein Übergang vom Singulett- in einen Triplet-Zustand möglich, was durch Rate k_{ISC} dargestellt wird. Der strahlende Übergang von dort in den Grundzustand ist jedoch dipolverboten, was durch die graue gestrichelte Linie veranschaulicht wird. Kommt es zu einer Besetzung eines höheren Vibrationszustands $\nu \neq 0$, erfolgt nach kurzer Zeit (~ 1 ps) eine Relaxation in den Vibrationsgrundzustand, was durch grüne Pfeile schematisch gekennzeichnet wird.

zum Grundzustand (S_0) berücksichtigt werden. Allerdings können Übergänge als vertikale Linien, wie in Abbildung 2.9 für die Absorption (blau) und Emission (rot), dargestellt werden. Dies beruht auf einer Näherung, die als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet wird. Es wird angenommen, dass der Wechsel von Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen so schnell stattfindet, dass sich der Abstand der Atomkerne während des Absorptions- bzw. Emissionsvorgangs nicht ändert [31]. Dies kann, ähnlich wie bei der Born-Oppenheimer Näherung⁷, durch die geringe Masse der Elektronen gegenüber den Atomkernen begründet werden [31,96]. Es wird gezeigt, dass die Intensität eines Überganges $|A\rangle \rightarrow |E\rangle$ durch das Produkt aus Übergangsdipolmoment $|\mu_{AE}|^2$ und einem Überlappungsintegral genähert werden kann. Letzteres ist ausschließlich von den Koordinaten der beteiligten Kerne abhängig und bestimmt, dass die Stärke eines Übergangs von der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen beteiligter Atomkerne beeinflusst wird. In Systemen, in welchen die angeregten Zustände eine Verschiebung des Potentials im Vergleich zum Grundzustand ($\Delta R_0 > 0$) aufweisen, werden aufgrund dieses Prinzips angeregte Vibrationszustände (Franck-Condon-Zustände) stärker besetzt. Die Intensitätsverteilung verschiedener Vibrationsübergänge ist damit vom Überlappintegral abhängig, dessen Betragsquadrat als Franck-Condon-Faktor bezeichnet wird. Der Zusammenhang wird oft mithilfe des sogenannten Huang-Rhys-Faktors S quantifiziert

$$S = \frac{D(\Delta R_0)^2}{2\hbar\omega}, \quad (2.13)$$

wobei D die Kraftkonstante des Oszillators beschreibt. Aus dem Zusammenhang wird

⁷Die Näherung dient der Vereinfachung der Schrödingergleichung von Molekülen.

deutlich, dass der HR-Faktor direkt proportional zur Verschiebung der Atomrümpfe (ΔR_0) von angeregtem Zustand und Grundzustand ist [41].

Was ebenfalls bei Betrachtung des Jablonski-Diagramms in Abbildung 2.8 auffällt, ist die höhere Energie des aufgenommenen Photons im Vergleich zum emittierten. Die energetische Verschiebung von Absorptions- und Emissionsmaximum wird als sogenannte Stokes-Verschiebung Δ_{Stokes} bezeichnet [31].

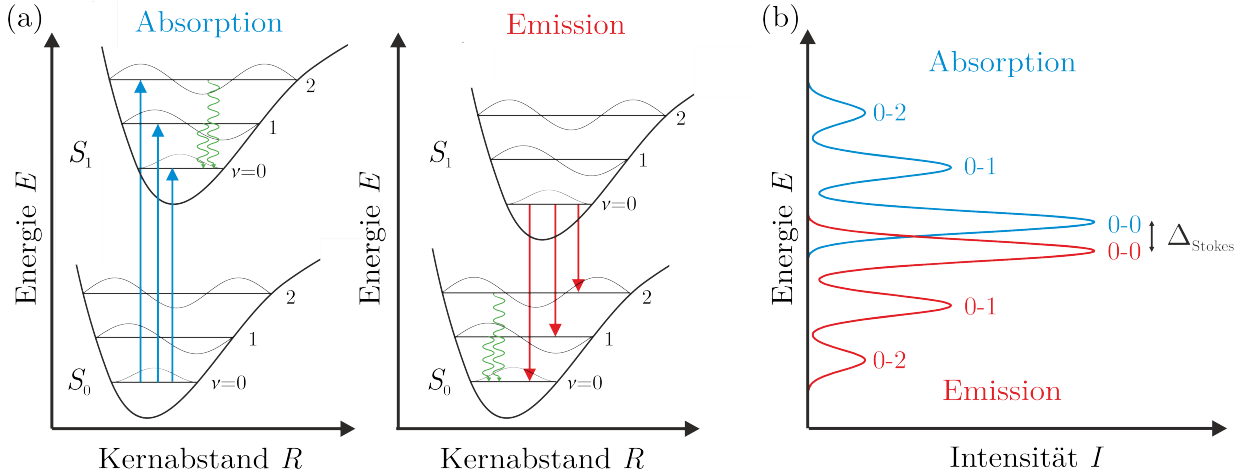


Abbildung 2.9: (a) Darstellung der Übergänge zwischen Grundzustand S_0 und angeregtem Zustand S_1 nach dem Franck-Condon-Prinzip. Für die schematische Abbildung wird angenommen, dass der höhere elektronische Zustand nur eine geringe Veränderung des Potentials erfährt. Die Absorption (blau) und Emission (rot) sind für drei mögliche Vibrationsquanten $\nu = 0, 1, 2$ dargestellt. (b) Skizze von Spektren, die aus den in (a) beschriebenen optischen Übergängen resultieren. Die Differenz zwischen dem 0-0-Übergang der Absorption und Emission wird als Stokes-Verschiebung Δ_{Stokes} bezeichnet.

Die optischen Übergänge in konjugierten Systemen können mithilfe von Spektren betrachtet werden. Dabei wird die Intensität in Abhängigkeit von der Energie (E), Frequenz (ν) oder Wellenlänge (λ) aufgetragen. In Abbildung 2.9(a) sind beispielhafte Übergänge $S_0 \rightleftharpoons S_1$ nach dem Franck-Condon Prinzip für eine geringe Verschiebung der nuklearen Potentiale dargestellt. Auf eine Absorption (blau) in teils höhere Vibrationszustände $\nu > 0$ folgt zunächst eine Relaxation nach $\nu = 0$ (grün). Von dort geht die Emission (rot) aus, auf welche im Fall einer Besetzung höherer Vibrationsquanten von S_0 ebenfalls ein schneller Übergang in den Vibrationsgrundzustand folgt. Abbildung 2.9(b) zeigt schematisch das Absorptions- und Emissionsspektrum in Abhängigkeit von der Energie E , das aus den dargestellten Übergängen entsteht. Die Intensität der jeweiligen Peaks $0 - i$ für $i = 0, 1, 2$ ist unter anderem von der Verschiebung ΔR_0 abhängig und im Idealfall symmetrisch [92]. Δ_{Stokes} beschreibt in der Darstellung die durch Interaktion mit der Umgebung bedingte energetische Verschiebung der 0-0-Übergänge zwischen den Vibrationsgrundzuständen von S_0 und S_1 . Die Bezeichnung $0 - i$ für $i = 1, 2, \dots$ soll im Verlauf der nächsten Kapitel zur Darstellung von Übergängen in Vibrationsquanten des elektronischen Grundzustandes verwendet werden. Mithilfe der Zusammenhänge

$$E = hf \quad \text{sowie} \quad f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{und} \quad \tilde{f} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.14)$$

können die Spektren mit dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c in Frequenz (f) oder Wellenlänge (λ) überführt werden. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird vor allem bei der Darstellung von Schwingungen verwendet. Für die Untersuchung der Spektrallinien wird im Folgenden die Frequenz verwendet.

Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung ist nicht diskret und monochromatisch, wie im Beispiel des Jablonski-Diagramms in Abbildung 2.8 angedeutet wird, sondern die Intensität $I(f - f_0)$ zeigt eine Verteilung um die Mittenfrequenz f_0 [97]. Die endliche Linienbreite, welche wie in Abbildung 2.10(a) durch ein Lorentz-Profil dargestellt werden kann, kommt daher, dass die angeregten Energieniveaus der Atome nicht beliebig scharf sind. Durch die Energieunschärfe folgt direkt die entsprechende Unschärfe der Frequenz nach $\Delta E \cdot \Delta t > \hbar$. Für den Übergang von S_1 mit Lebensdauer τ_S in den Grundzustand, für den $\tau_G = \infty$ gilt, hängt die Linienbreite damit nur von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab [97].

$$\delta f = \frac{1}{2\pi\tau_S} \quad (2.15)$$

Da δf ohne externe Einflüsse nur aus der endlichen Abstrahldauer des Systems entsteht, wird diese als natürliche oder homogene Linienbreite bezeichnet. In realen Systemen bewegen sich die an Absorption und Emission beteiligten Atome aufgrund ihrer thermischen Energie, sodass es zu statistisch verteilten Verschiebungen der Frequenzen und damit zu einer Linienverbreiterung kommt [95]. Durch elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionskräfte oder mechanische Verspannungen des Umgebungsmaterials kann eine inhomogene Linienverbreiterung in konjugierten Systemen verursacht werden [98,99]. Die statistische Verteilung der Übergangsfrequenzen mit Standardabweichung wird dabei als gaußförmig mit inhomogener Linienbreite δf_{inh} angenommen, was schematisch in Abbildung 2.10(b) dargestellt ist.

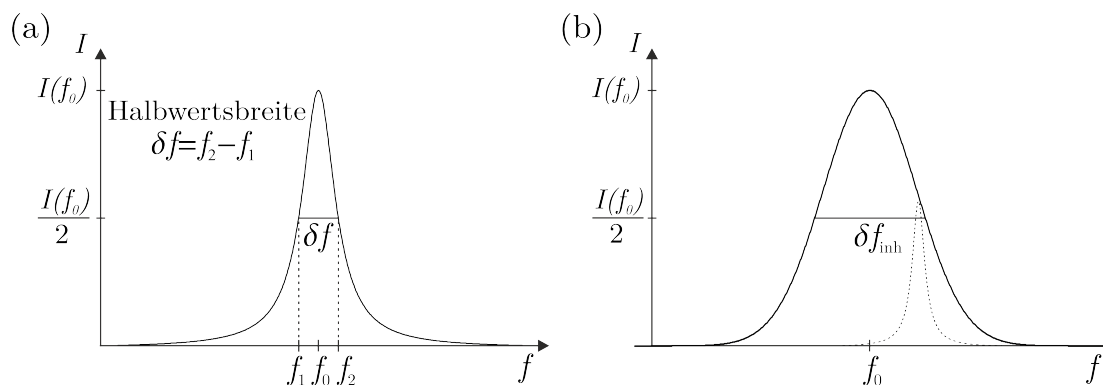


Abbildung 2.10: (a) Das Linienprofil einer Spektrallinie mit natürlicher Linienbreite kann durch ein Lorentzprofil mit Halbwertsbreite $\delta f = f_2 - f_1$ dargestellt werden kann. (b) Profil einer verbreiterten Spektrallinie, die durch eine Gaußfunktion mit Halbwertsbreite δf_{inh} beschrieben wird. Zum Vergleich ist ein Lorentzprofil eingezeichnet, aus welchem sich das Gaußprofil zusammensetzt.

2.2.2 Energietransfer zwischen Chromophoren

Im vorigen Kapitel wurde stets angenommen, dass die Absorption eines Lichtquants im selben Chromophor stattfindet wie die darauffolgende Emission. Allerdings besitzen konjugierte organische Systeme die Fähigkeit, Anregungsenergie sowohl innerhalb eines Makromoleküls, als auch zwischen unterschiedlichen Molekülen zu übertragen [31,61,100]. Um den Energietransfer innerhalb eines Makromoleküls wie beispielsweise einem konjugierten Polymer zu beschreiben, wird es als eine Reihe aus mehreren Chromophoren betrachtet, deren Ausdehnung durch auftretende strukturelle oder chemische Defekte bestimmt wird [58,101–104]. Ein Polymer, bestehend aus einer solchen Anordnung von Chromophoren, ist in Abbildung 2.11(a) schematisch dargestellt. Die unterschiedlich großen Segmente werden in verschiedenen Farben eingefärbt, was ihre nach dem Potentialtopf-Modell in Gleichung 2.3 unterschiedliche Energie ΔE zwischen HOMO und LUMO widerspiegeln soll.

Die Wechselwirkungen zwischen Chromophoren verschiedener Moleküle oder innerhalb eines Makromoleküls können durch eine Coulomb-Kopplung oszillierender Dipole beschrieben werden. Es wird zwischen einer starken Kopplung, die zu einer Delokalisierung des Exzitons über die koppelnden Chromophore führt, sowie einer schwachen Kopplung unterschieden. Der erste Fall wird oft als kohärente Kopplung bezeichnet, da eine Wellenfunktion zur Beschreibung des neuen Zustandes ausreicht und eine feste Phasenbeziehung zwischen den beteiligten Zuständen besteht. Da diese Wechselwirkung für die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen im Vordergrund steht, folgt eine ausführlichere Betrachtung der relevanten Zusammenhänge im nächsten Kapitel 2.3. Der zweite Fall beschreibt einen Transfer von Anregungsenergie eines Donor-Chromophors (D) zu einem Akzeptor (A) ohne Phasenbeziehung zwischen deren Wellenfunktionen. Somit wird hier von einer inkohärenten Dipol-Dipol-Wechselwirkung gesprochen, die dazu führt, dass Anregungsenergie zwischen voneinander unterscheidbaren Chromophoren übertragen wird [105–107].

Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2.11 dargestellt. In Teilabbildung 2.11(a) wird die Anregungsenergie zwischen benachbarten Segmenten übertragen, während in 2.11(b) ein Transfer zu einem anderen Molekül stattfindet. Der Energietransfer (ET) kann strahlend, also unter Aussendung eines Photons, von einem Donor und anschließender Absorption durch einen Akzeptor stattfinden. Abgesehen davon kann Energietransfer auch nicht-strahlend auftreten, was im Folgenden genauer betrachtet werden soll. Zunächst ist hier zu beachten, dass die Lebensdauer τ eines angeregten Zustands in konjugierten Systemen sehr kurz sein kann (etwa 1 ns). Der nicht-strahlende Transfer von Anregungsenergie muss daher vor Ablauf einer entsprechenden Zeit nach der Anregung stattfinden, was durch das Auftreten einer Art Resonanzbedingung erleichtert wird [108]. Diese wird durch eine spektrale Überlappung von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption ermöglicht. Für einen entsprechenden Energietransfer ist eine spektrale Verschiebung des Akzeptors zu niedrigeren Energien günstig [108], was in Abbildung 2.11(c) durch gestrichelte grüne Pfeile angedeutet wird. Aufgrund der Eigenschaft wird dies als Resonanz-Energie-Transfer (RET) bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine Energieübertragung vom Donor zu einem Akzeptor, wobei der zuvor im angeregten Zustand befindliche Donor $D^* \rightarrow D$ in den Grundzustand übergeht, während der Akzeptor angeregt wird ($A \rightarrow A^*$), was in Abbildung 2.11(c) ebenfalls schematisch abgebildet ist.

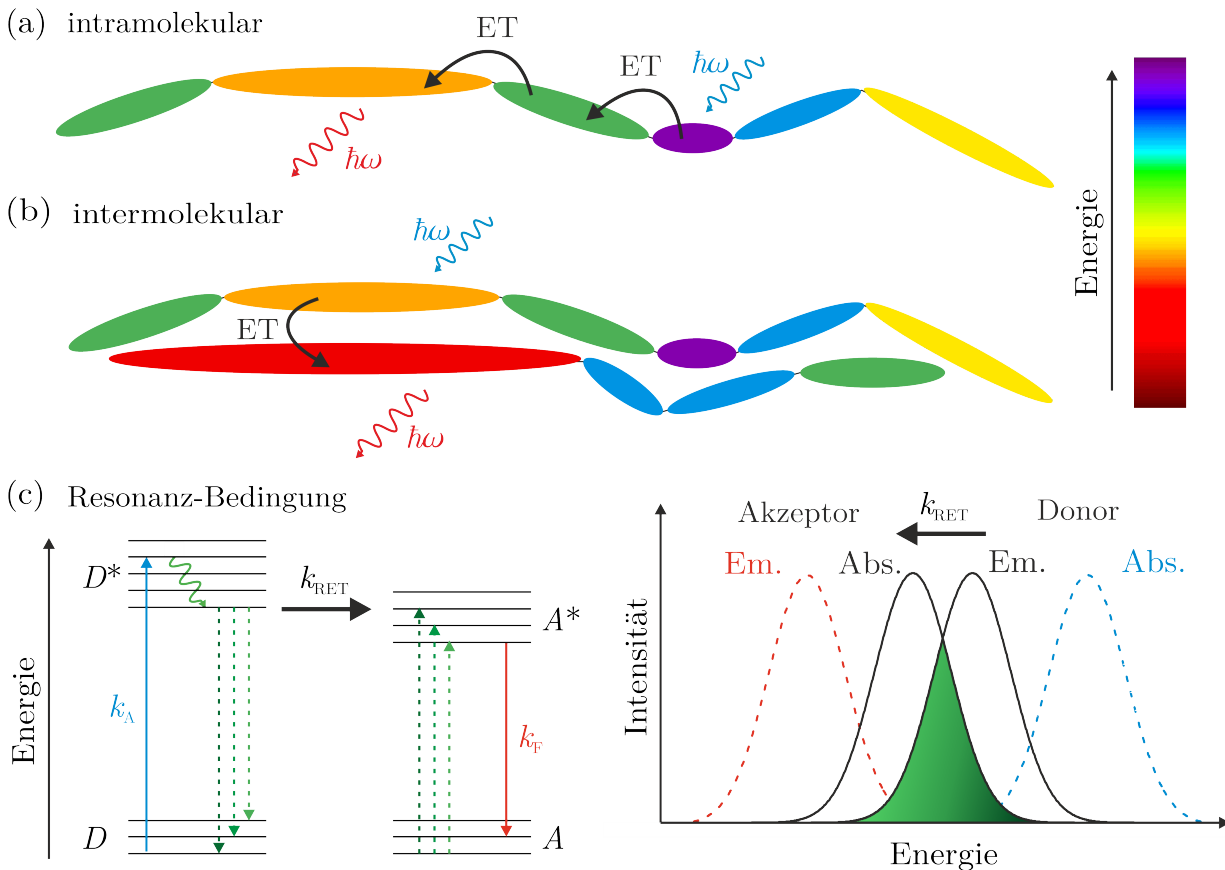


Abbildung 2.11: (a,b) schematische Darstellung eines möglichen Transfers von Anregungsenergie innerhalb und zwischen verschiedenen Molekülen. Unterschiedliche konjugierte Segmente (Chromophore) werden als Ellipsen mit unterschiedlichen Farben dargestellt, deren Energie nach dem Potentialtopf-Modell mit zunehmender Länge nach Gleichung 2.3 abnimmt. Die von einem Chromophor aufgenommene Energie kann daher durch Energietransfer (ET) zu einem anderen geringerer Energie übertragen werden. (c) Schematische Darstellung der für einen resonanten Energietransfer vorausgesetzten Resonanz-Bedingung. Es müssen Übergänge gleicher Energie in der Emission des Donors $D^* \rightarrow D$ und der Absorption des Akzeptors $A \rightarrow A^*$ auftreten. Diese sind durch die gestrichelten grünen Linien um der markierten Fläche bei den Spektren dargestellt. Nach Absorption des Donors k_A (blau) kann ein Energietransfer mit der Rate k_{RET} zum Akzeptor stattfinden, der anschließend strahlend in den Grundzustand übergeht (rot).

Aus der Dipol-Dipol-Näherung wurde von T. Förster die Übergangsrate k_{RET} zu

$$k_{RET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2.16)$$

bestimmt. Die Transferrate ist damit abhängig von der Lebensdauer des Donors τ_D , dessen Abstand r vom Akzeptor sowie dem spektralen Überlapp und der Orientierung der Übergangsdipole, die durch den sogenannten Förster-Radius R_0 in die Gleichung eingehen. Genauer beschreibt R_0 den Abstand, für den ein Energietransfer sowie ein spontaner Übergang des Donors in den Grundzustand gleich wahrscheinlich sind. Typischerweise finden sich Werte für R_0 im Bereich von 1 bis 8 nm [31]. Bei ausreichend geringem Abstand und Resonanz kann ein Energietransfer nicht nur einmal zwischen zwei Chromophoren, sondern

wiederholt stattfinden. Die Anregungsenergie wird dann schrittweise zu dem Chromophor mit der niedrigsten Energie des Komplexes transportiert [108,109], das auch in einem Abstand größer R_0 vom Ort der ursprünglichen Anregung entfernt sein kann. Dieser oft als „hüpfen“ bezeichnete Prozess spielt beispielsweise in photosynthetischen Systemen eine große Rolle [106].

Neben dem weitreichenden Prozess mit einer r^{-6} -Abhängigkeit vom Abstand gibt es weitere Möglichkeiten zum Transfer von Anregungsenergie, die nur bei besonders kurzen Abständen eine Rolle spielen [31]. Diese basieren auf einem sogenannten Austausch-Mechanismus, der von Dexter vorgestellt wurde [110]. Die Kurzstrecken-Wechselwirkung durch Überlapp von Elektronenwolken überwiegt vor allem in Systemen, welche dipolverbotene Übergänge in Donor und Akzeptor aufweisen, da in solchen der Förster-Mechanismus nur schwache Übergangsraten ermöglicht [108,110].

2.3 Kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in konjugierten Systemen

Zur Beschreibung der starken Coulomb-Kopplung zwischen Chromophoren in konjugierten Systemen, wird weitgehend A. Davydovs Theorie zu molekularen Exzitonen verwendet [34]. Mithilfe des Modells gelang es M. Kasha und E. McRae bereits in den 1960er Jahren, eine Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Vorzeichen der Coulomb-Kopplung und damit von der Geometrie beteiligter Chromophore zu ermitteln [37,38,40]. Um entsprechende Aggregate zu beschreiben, wurden die Begriffe der H- und J-Kopplung für spektroskopisch gegensätzliche Kopplungsmechanismen eingeführt. Die Namensgebung der H-Kopplung erfolgte durch Kasha, der eine Blauverschiebung (Hypsochromie) der Absorption parallel angeordneter wechselwirkender Dipole im Vergleich zu einem ungekoppelten Monomer aufzeigte [40]. Die J-Kopplung wurde nach deren Entdecker Edwin Jelley benannt [42]. Selten wird für ein J-Aggregat die Bezeichnung „Scheibe“-Aggregat verwendet [43].

Die ersten Untersuchungen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen berücksichtigen nur einen Einfluss auf die elektronischen Übergänge der gekoppelten Systeme. Eine detailliertere Untersuchung unter Einbezug der Vibrationskopplungen sowie der in Aggregaten häufig auftretenden Unordnung wird von F. Spano und Mitarbeitern seit 1980 durchgeführt und stets erweitert [41,111]. Konjugierte Polymere erfahren innerhalb der Untersuchungen eine gesonderte Betrachtung, da deren parallele Anordnung, nicht als H-Aggregat im konventionellen Sinn (eine Dipol-Dipol-Kopplung zweier Monomere zu einem Dimer) verstanden werden kann. Die einzelnen Wiederholeinheiten eines Polymers werden als J-koppelnde Segmente betrachtet, sodass es sich bei einer parallelen Anordnung von zwei oder mehreren Polymerketten um ein sogenanntes HJ-Aggregat handelt [50,51]. Für das spektroskopische Verhalten von π -konjugierten Systemen mit wechselwirkenden Chromophoren ist daher bereits eine ausführliche Theorie entwickelt worden, die in den nächsten Unterkapiteln kurz aufgearbeitet werden soll. Der Fokus der Betrachtung wird auf den Einfluss der starken Coulomb-Kopplung von Chromophoren auf das Emissionsverhalten gelegt.

2.3.1 Theoretische Grundlagen zur Betrachtung der Kopplung in H- und J-Aggregaten

Die physikalischen Grundlagen elektronischer Wechselwirkung in Aggregaten können mit der oft als „Kasha-Theorie“ bezeichneten Betrachtung von intermolekularer Kopplung als Coulomb-Wechselwirkung von Frenkel-Exzitonen beschrieben werden. Akkurat lässt sich der Coulomb-Term aus Interaktion der Elektronen und Atomkerne beteiligter Moleküle durch einen Störungsterm herleiten. Dies ist jedoch mathematisch schwer beschreibbar, weshalb vereinfacht nur eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung elektronisch angeregter Zustände betrachtet wird [40]. Neben diesen Näherungen wird zudem angenommen, dass die Kopplung durch Frenkel-Exzitonen mit geringem räumlichen Abstand von Elektron und Loch beschrieben werden können. Dies erlaubt zudem die Anwendung einer Punkt-Dipol-Näherung (pd), um die Coulomb-Kopplung zu beschreiben. Die zwischen zwei Molekülen **1** und **2** auftretende Wechselwirkung lässt sich damit als

$$J_C^{\text{pd}} = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \hat{R})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \hat{R})}{4\pi\epsilon R^3} \quad (2.17)$$

beschreiben, wobei $\boldsymbol{\mu}_1$ und $\boldsymbol{\mu}_2$ die Übergangsdipole der betrachteten Moleküle sind. Der Verschiebungsvektor $\vec{R} = R \cdot \hat{R}$ beschreibt, wie die Punkt-Dipole mit Abstand R und Richtungsvektor \hat{R} zueinander orientiert sind. Formel (2.17) lässt sich unter der Annahme, dass beide Dipole identisch sind, umformen zu

$$J_C^{\text{pd}} = \frac{\mu^2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi\epsilon R^3}. \quad (2.18)$$

Für einen Winkel von $\theta = 54,7^\circ$ gilt für den Term $(1 - 3 \cos^2 \theta) = 0$ und die Coulomb-Kopplung ist demnach Null. Der Winkel wird als sogenannter magischer Winkel θ_M bezeichnet [41]. Für alle Winkel $\theta < \theta_M$ ist die Coulomb-Kopplung somit negativ und für alle Winkel $\theta_M < \theta < \frac{\pi}{2}$ positiv. Damit wird das Kopplungsverhalten von H- und J-Aggregaten unterschieden. Wie mithilfe der schematischen Darstellung in Abbildung 2.12(a) deutlich wird, ist ein Winkel $\theta < \theta_M$ mit einer Kopf an Fuß Aneinanderreihung (J-Aggregat) und ein Winkel $\theta_M < \theta < \frac{\pi}{2}$ mit einer parallelen Anordnung (H-Aggregat) der wechselwirkenden Dipole verknüpft. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abbildung 1.1 betrachtet. Durch die Kopplung der Chromophore resultiert eine Aufspaltung des angeregten Zustandes abhängig von der Ausrichtung und Phasenbeziehung der einzelnen Dipole zueinander.

In Abbildung 2.12(b,c) ist die in einem Dimer durch Coulomb-Kopplung J_C verursachte Aufspaltung für die Extremfälle beider Kopplungstypen dargestellt. Das H-Aggregat in (b) wird durch eine exakt parallele ($\theta = 90^\circ$) und das J-Aggregat in (c) durch eine lineare Anordnung ($\theta = 0^\circ$) beschrieben. Die angeregten Zustände der ungekoppelten Monomere sind durch $|1\rangle \equiv |a_1 g_2\rangle$ und $|2\rangle \equiv |g_1 a_2\rangle$ gegeben, je nachdem welches der beiden Chromophore sich im Grundzustand g oder angeregten Zustand a befindet. Für das gekoppelte Dimer entstehen zwei angeregte Zustände ($|+\rangle$ und $|-\rangle$), die durch eine Linearkombination der einzelnen Chromophore beschreibbar sind.

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \quad |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \quad (2.19)$$

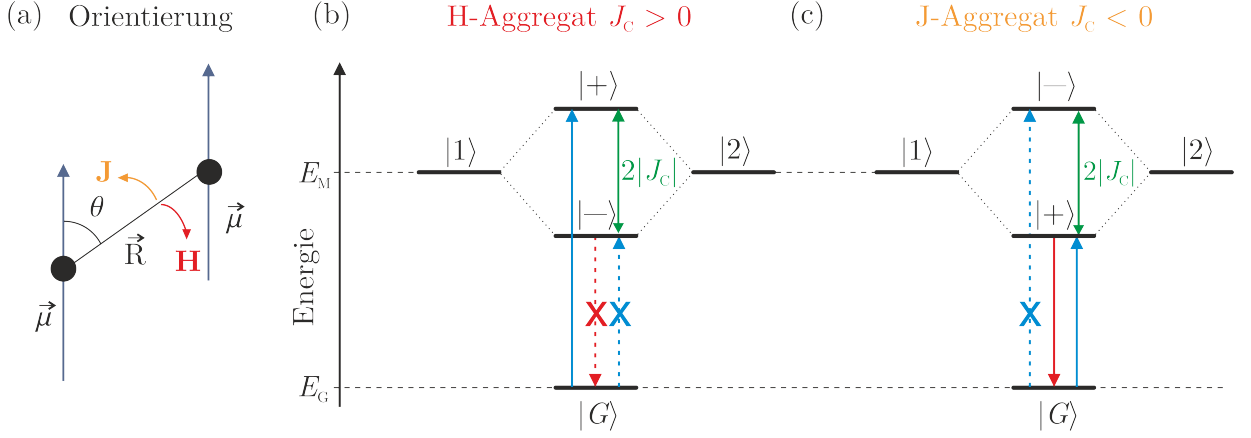


Abbildung 2.12: (a) Abhängigkeit der Kopplungsart (H, J) vom Winkel θ zwischen dem Verbindungsvektor \vec{R} der Übergangsdipolmomente $\vec{\mu}$ und der Dipolausrichtung in einer schematische Darstellung. (b) Vergleich der Energieniveaus eines H-gekoppelten Dimers mit ungekoppelten einzelnen Molekülen. Die gleichphasige Anordnung $|+\rangle$ ist um J_C gegenüber den einzelnen Molekülen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ erhöht, während die gegenphasige Anordnung $|-\rangle$ um $-J_C$ niedriger liegt. Da Übergänge zum Grundzustand nur im gleichphasigen Fall erlaubt sind, folgt daraus ein verbotener Übergang zum energetisch niedrigsten Zustand (gestrichelt). (c) In J-Aggregaten mit $J_C < 0$ liegt die gleichphasige Anordnung energetisch niedriger und Übergänge zum Grundzustand erlaubt. Abbildung entnommen und angepasst nach [40,41].

Die gleichphasige (symmetrische) Anordnung $|+\rangle$ ist um $+J_C$ und die gegenphasige (asymmetrische) Anordnung $|-\rangle$ um $-J_C$ gegenüber dem energetischen Niveau der ungekoppelten Monomere (E_M) verschoben. Daraus resultiert eine gesamte Aufspaltung der beiden Zustände um $2|J_C|$. Während die gleichphasige Anordnung zu einer Erhöhung des Übergangsdipolmomentes um $\sqrt{2}$ im Gegensatz zum Monomer führt, resultiert eine gegenphasige Anordnung in einer Auslöschung desselben [41]. An dieser Stelle macht sich das umgekehrte Vorzeichen von J_C für H- und J-Aggregate bemerkbar.

Im Fall eines H-Aggregates in (b) mit $J_C > 0$ erfährt die gleichphasige Anordnung der Dipole $|+\rangle$ eine Erhöhung der Energie um $+J_C$ und die gegenphasige Anordnung $|-\rangle$ dagegen eine Verringerung um $-J_C$. Letztere wird aufgrund der Auslöschung des Übergangsdipolmoments als sogenannter „dunkler Zustand“ bezeichnet und kann durch optische Übergänge nicht besetzt werden. Dies führt dazu, dass bei H-Aggregaten der energetisch niedriger liegende, gegenphasige Zustand nicht durch Absorption (blau) besetzt wird und die namensgebende **H**ypsochromie (Blauverschiebung) im Vergleich zu den ungekoppelten Monomeren verursacht. Ebenso besitzt der Übergang von $|-\rangle$ in den Grundzustand ($|G\rangle \equiv |g_1g_2\rangle$) mit Energie E_G ein Übergangsdipolmoment von Null, sodass von einem Dimer mit exakt paralleler Anordnung keine Emission (rot) zu erwarten ist. Verbotene Übergänge werden in der Abbildung durch Kreuze und gestrichelte Linien gekennzeichnet. Für das J-Aggregat in (c) verhält es sich genau umgekehrt. Die Absorption erfolgt in den gleichphasigen Zustand, der aufgrund des negativen Vorzeichens der Coulomb-Kopplung energetisch niedriger liegt als die angeregten Zustände der ungekoppelten Monomere. Dies führt zu einer Rotverschiebung der Absorption sowie der Emission, deren Übergangsdipolmoment eine Verstärkung um den Faktor $\sqrt{2}$ erfährt. Die Emissionsübergänge sind in Abbildung 2.12 durch gestrichelte, rote Pfeile angedeutet.

Zur Beschreibung größerer Systeme als Dimere, wird die Theorie erweitert und der sogenannte Frenkel-Exziton-Hamiltonoperator H_F verwendet [41].

$$H_F = E_M + D + \sum_{m,n} J_{m,n} |m\rangle \langle n| \quad (2.20)$$

Die delokalisierten angeregten Zustände werden als molekulare Exzitonen betrachtet und die resonante Coulomb-Kopplung zwischen den Molekülen m und n durch $J_{m,n}$ beschrieben. $|n\rangle \equiv |g_1, g_2, \dots, a_n, g_N\rangle$ stellt einen lokalen angeregten Zustand dar, bei welchem sich das n -te Chromophor des Moleküls in einem angeregten Zustand S_1 befindet, während alle anderen Chromophore im Grundzustand S_0 verbleiben. Zusätzlich muss die Übergangsenergie des Monomers E_M vom Grundzustand S_0 zum ersten angeregten Singulett Zustand S_1 sowie die veränderten Umgebungsbedingungen, die im Term D enthalten sind, berücksichtigt werden. Die Eigenwerte des Hamiltonoperators können unter periodischen Randbedingungen als wellenartige Anregungen oder Exzitonen mit Wellenvektor k beschrieben werden [41].

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} |n\rangle \quad k = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \frac{4\pi}{N}, \dots, \pi \quad (2.21)$$

Die Energie E_k des k -ten Exzitons ist gegeben durch

$$E_k = E_M + D + J_k \quad (2.22)$$

J_k kann mithilfe der bereits angenommen periodischen Randbedingungen und einer Limitierung auf die Kopplung mit dem nächsten Nachbarn als

$$J_k = 2J_C \cos(k) \quad (2.23)$$

genähert werden [41]. Die Bandbreite B linearer Aggregate kann durch Einsetzen der Extremwerte für k berechnet werden.

$$B = |J_{k=0} - J_{k=\pi}| = |2J_C \cos(0) - 2J_C \cos(\pi)| = 4|J_C| \quad (2.24)$$

Die Energie einer Kopplung von Molekülen mit mehreren Chromophoren kann somit als Band abhängig von k angegeben werden. Durch verschiedene k sind demnach Phasenbeziehungen der Dipole beschrieben, die in einer bestimmten Energie des angeregten Zustands resultieren. Da der Offset $E_M + D$ näherungsweise als konstant betrachtet werden kann, zeigt sich eine Kosinus-Abhängigkeit der Energie, die in Abbildung 2.13 dargestellt ist. Das unterschiedliche Vorzeichen von J_C für H- und J-Aggregate führt wieder zu einer Umkehrung der Funktion.

In der Darstellung zeigt sich, wie bereits in Abbildung 2.12 für das Dimer, eine unterschiedliche Absorption für H- und J-Aggregate. Während sich bei H-Aggregaten das optisch erlaubte ($k = 0$)-Exziton an der Bandoberseite befindet und eine Erhöhung der Energie im Vergleich zu ungekoppelten Monomeren nach sich zieht, ist es bei J-Aggregaten im Bandminimum bei einer niedrigeren Energie vorzufinden. Das spektrale Verhalten lässt sich anschließend direkt aus der Betrachtung des Übergangsdipolmoments herleiten. Das ($k = 0$)-Exziton besitzt hier die vollständige Oszillatorstärke, welche proportional zu $|\langle g | \hat{\mathbf{M}} | k \rangle|^2$ für den Zustand $|k\rangle$ mit Dipoloperator $\hat{\mathbf{M}} = \sum \boldsymbol{\mu}_n$ ist. $|g\rangle = |g_1, g_2, \dots, g_N\rangle$ beschreibt den Grundzustand aller beteiligten Moleküle. Die Kopplung führt zu einer Erhöhung des Übergangsdipolmoments für den Zustand $k = 0$ um einen Faktor \sqrt{N} , was aus $\langle g | \hat{\mathbf{M}} | k \rangle = \sqrt{N} \boldsymbol{\mu} \delta_{k,0}$ folgt [37]. Für die Emission eines J-Aggregates vom erlaubten ($k = 0$)-Zustand ist somit eine Erhöhung

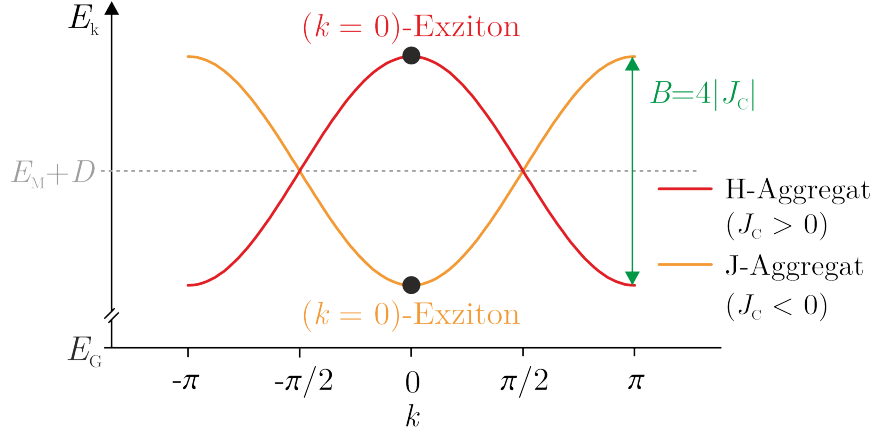


Abbildung 2.13: Energie von Exzitonen in H- (rot) und J-Aggregaten (orange) nach Gleichung 2.22 und 2.23 als Kosinusfunktion in Abhängigkeit von k . Die Energiedifferenz zum Grundzustand E_G ist nur qualitativ zu betrachten und in realen Systemen höher als die Bandbreite $B = 4|J_C|$. Je nach Kopplungsart befindet sich aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens von J_C das optisch erlaubte ($k = 0$)-Exziton an der Bandoberseite (rot) bzw. der Bandunterseite (orange).

der strahlenden Rate im Vergleich zum Monomer zu erwarten. Für H-Aggregate erfolgt nach der Absorption zum Bandmaximum bei $k = 0$ nach der Kasha-Regel eine Relaxation zum Bandminimum bei $k = \pi$. Ein strahlender Übergang in den Grundzustand ist nicht möglich, weshalb auch H-Aggregate mit mehreren Chromophoren keine Photolumineszenz aufweisen.

Im Rahmen des in diesem Unterkapitel vorgestellten Kasha-Modells für Aggregate können grundlegende Eigenschaften und Unterschiede von H- und J-Aggregaten nachvollzogen werden. So kann die spektrale Verschiebung der Absorption sowie das gegensätzliche Verhalten der Emission geklärt werden. Allerdings ist bei der Betrachtung von konjugierten Systemen die Einbeziehung von Vibrationen erforderlich. Wie in Abschnitt 2.1.3 bereits vorgestellt, treten in konjugierten Systemen Schwingungen auf, die sich nicht nur auf ungekoppelte Chromophore, sondern auch auf Coulomb-koppelnde H- und J-Aggregate auswirken können. Dazu wird der in Gleichung (2.20) vorgestellte Frenkel-Hamiltonoperator erweitert [41]. Mithilfe des sogenannten Frenkel-Holstein-Hamiltonoperators beschreiben F. Spano *et al.* Schwingungen in Chromophoren als Phononen mit Wellenvektor q analog zu den in Gleichung 2.21 vorgestellten Exzitonen. Letztere können mit den Phononen wechselwirken, wobei die Stärke der Exziton-Phonon-Kopplung durch den Huang-Rhys-Faktor S bestimmt wird. Eine eingehende Herleitung der Theorie ist in den Referenzen [41] und [111] zu finden.

Neben der Absorption und Emission zwischen rein elektronischen Zuständen werden nun zusätzlich Übergänge unter Beteiligung von Vibrationen des Grund- und angeregten Zustandes betrachtet. Für die in vorliegender Arbeit behandelten optischen Übergänge in konjugierten π -Systemen kann jedoch die Kasha Regel angenommen werden. Damit ist eine Relaxation der Anregung in den Vibrationsgrundzustand des angeregten Zustandes vorausgesetzt, was eine Betrachtung höherer Energieniveaus für die Photolumineszenz obsolet macht. Die Emission findet demnach vom niedrigsten angeregten Zustand statt, der im Folgenden als $|em\rangle$ mit Übergangsenergie E_{em} bezeichnet wird. Von dort werden

Übergänge in den Grundzustand $|g; \nu_t\rangle$ betrachtet, wobei g beschreibt, dass sich alle N Chromophore im Grundzustand S_0 befinden. Durch ν_t wird die Anzahl der Vibrationsquanten mit Energie E_{vib} auf den koppelnden Chromophoren wiedergegeben. Im Folgenden sollen vereinfacht die Ausdrücke $|G\rangle \equiv |g; 0_1, 0_2, \dots, 0_N\rangle$ für den elektronischen Grundzustand sowie $|g; 1\rangle \equiv |g; 0_1, \dots, 1_n \dots 0_N\rangle$ für ein Vibrationsquantum auf einem Chromophor verwendet werden. Ebenso wird durch $|g; 2\rangle$ das Vorhandensein zweier Vibrationsquanten der Energie E_{vib} angedeutet. Das Emissionsprofil wird vereinfacht von einer Form

$$S(E) = \sum_{\nu_t=0,1,2,\dots} I_{0-\nu_t} \Gamma(E - E_{\text{em}} + \nu_t E_{\text{vib}}) \quad (2.25)$$

angenommen, wobei $I_{0-\nu_t}$ die dimensionslose Linienstärke ist, die aus der Summe über alle möglichen Endzustände und dem Übergangsdipolmoment bestimmt werden kann [41,111]. Die spektrale Linienform $\Gamma(E)$ wird als gaußförmig angenommen.

2.3.2 Einfluss der H- und J-Kopplung auf die Photolumineszenz konjugierter Systeme

Das Absorptions- und Emissionsverhalten in gekoppelten konjugierten Systemen kann unter Berücksichtigung eines Kosinus-förmigen Energiebandes und einem Grundzustand mit Vibrationsquanten ν ausreichend beschrieben werden. Dies wird in Abbildung 2.14(a,b) schematisch betrachtet. Die Absorption der H-Aggregate in (a), erfolgt vom Grundzustand $|G\rangle = |g; 0\rangle$ zum optisch erlaubten ($k = 0$)-Exziton an der Bandoberseite. Von dort erfolgt eine Relaxation (grüner Pfeil) zur Bandunterseite mit dem Exziton geringster Energie, für das $k = \pi$ gilt und dessen Übergang in den Grundzustand verboten ist. Reale Aggregate sind jedoch nicht vollständig starr, weshalb nur der dipolverbotene Übergang $|em\rangle \rightarrow |G\rangle$ (0-0) unterdrückt wird [41]. Übergänge in Vibrationszustände des Grundzustandes können stattfinden, da der benötigte Quasi-Impuls durch die Vibrationsphononen des Grundzustandes gewährleistet werden kann. In Abbildung 2.14(a) sind die Übergänge an den Beispielen $|em\rangle \rightarrow |g; 1\rangle$ (0-1) und $|em\rangle \rightarrow |g; 2\rangle$ (0-2) dargestellt. Für die J-Aggregate in Abb. 2.14(b) erfolgt die Absorption $|G\rangle \rightarrow |em\rangle$ zum ($k = 0$)-Exziton, das sich an der Bandunterseite befindet. Ein Übergang von dort in den Grundzustand ist damit erlaubt. Obwohl die Oszillatorstärke auf den Übergang $|em\rangle \rightarrow |G\rangle$ konzentriert ist, können Übergänge in höhere Vibrationszustände des Grundzustandes auftreten. Der Versatz der Pfeile in der Abbildung besteht nur aus Gründen der Übersichtlichkeit. Für die dargestellte Absorption und verschiedenen Emissionsübergänge gilt $k = 0$.

Mithilfe dieser Betrachtungen lässt sich die erwartete Form der Spektren gekoppelter Systeme bestimmen, die in Abbildung 2.14(c,d) qualitativ ersichtlich ist. Die beigefügten schematischen Darstellungen der beteiligten Chromophore machen deutlich, dass deren Anordnung keine strukturelle Unordnung aufweist. Solche H-Aggregate (c) zeigen keinen 0-0-Übergang und ihre Spektren werden ausschließlich durch Übergänge in Vibrationsquanten des Grundzustandes bestimmt. Wie im Energiediagramm in (a), wird die Darstellung auf $|g; 1\rangle$ und $|g; 2\rangle$ beschränkt. Durch die fehlende 0-0-Komponente wird die strahlende Rate des H-gekoppelten Systems stark verringert. In J-Aggregaten ist der 0-0-Übergang nicht nur erlaubt, sondern wird zudem aufgrund des um \sqrt{N} -erhöhten Übergangsdipolmoments verstärkt. Die Übergänge in Vibrationsquanten des Grundzustandes, sind vergleichbar zu den H-Aggregaten in Abbildung 2.14(c). Bei den vorgestellten Skizzen ist der Fokus

hauptsächlich auf qualitative Aussagen begrenzt, weshalb keine Skalierung für die Intensität angegeben wird.

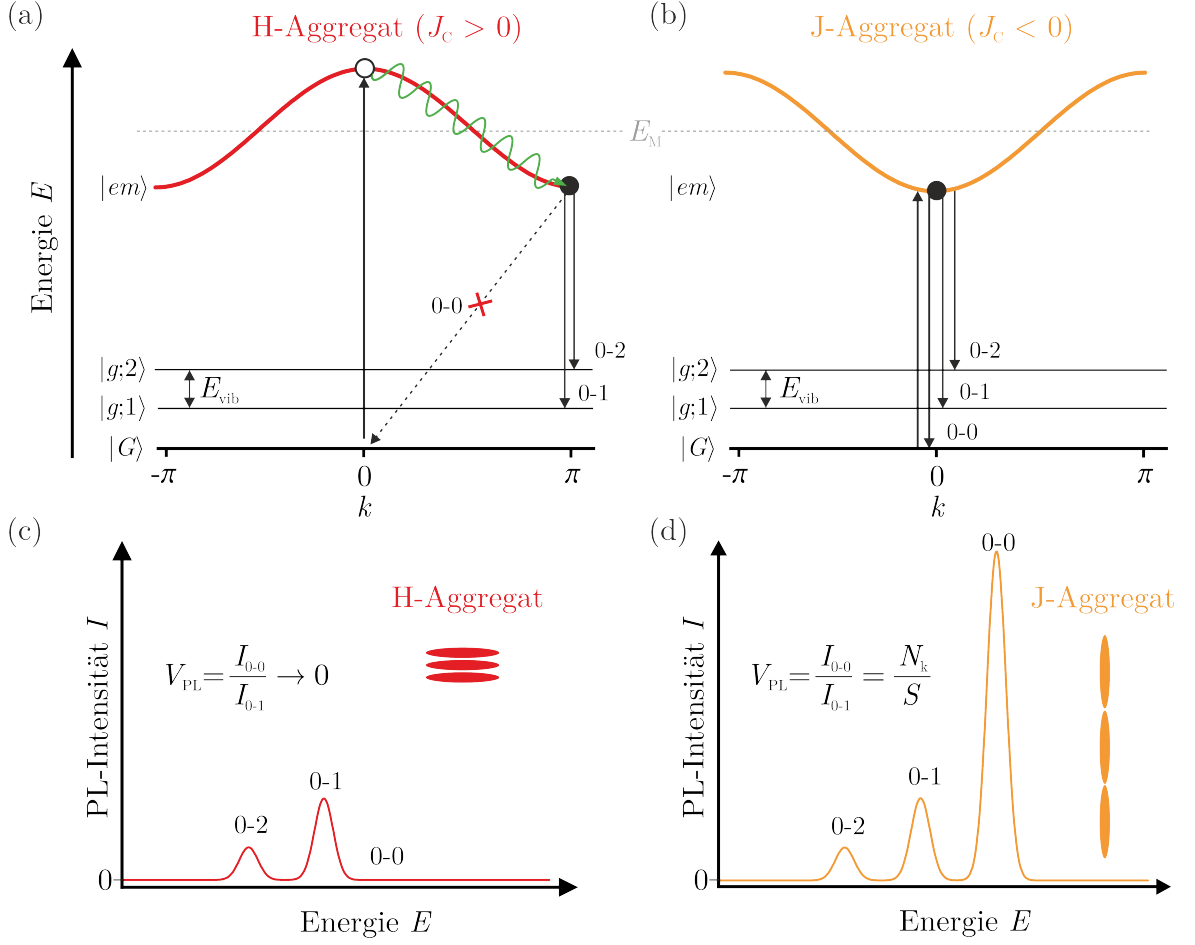


Abbildung 2.14: (a,b) Übergänge in H- und J-Aggregaten mit positiver (negativer) Coulomb-Kopplung J_C . Der angeregte Zustand wird als Band gemäß Abbildung 2.13 aufgetragen. Erlaubte Übergänge werden durch Pfeile mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet während verbotene gestrichelt dargestellt sind. Die Relaxation des Exzitons in (a) wird durch einen grünen Pfeil angedeutet. Ein gefüllter Kreis indiziert den Zustand $|em\rangle$, den das Exziton als Ausgangszustand der Emission einnimmt. Der elektronische Grundzustand wird durch den Vibrationsgrundzustand $|G\rangle$ und zwei beispielhaften Vibrationszuständen $|g;1\rangle$ und $|g;2\rangle$ dargestellt. Die aus (a,b) resultierenden Emissionsspektren sind in (c,d) in willkürlichen Einheiten der Intensität gegen die Energie schematisch aufgetragen. Zusätzlich wird der Einfluss unterschiedlicher Kopplung auf das V_{PL} -Verhältnis angegeben.

Mithilfe von Spektren, dem Verhältnis V_{PL} sowie dem Huang-Rhys-Faktor S kann in J-Aggregaten auf die Anzahl koppelnder Einheiten zurückgeschlossen werden [41,102]. Diese wird durch die sogenannte Kohärenzlänge N_k quantifiziert, welche die Anzahl der Chromophore beschreibt, über welche die Wellenfunktion unter Berücksichtigung statischer und dynamischer Störung verteilt ist [41].

$$V_{\text{PL}} = \frac{I_{0-0}}{I_{0-1}} = \frac{N_k}{S}. \quad (2.26)$$

Neben dem oben aufgeführten Einfluss der kohärenten Kopplung auf V_{PL} und die Fluoreszenzrate weisen Spektren von gekoppelten Systemen zudem einen energetischen Versatz im Vergleich zu ungekoppelten Molekülen auf. Durch die von der Coulomb-Kopplung verursachte Aufspaltung der Energie des angeregten Zustandes mit Bandbreite B wird die Emission von Aggregaten gegenüber der Energie des Monomers E_{M} verringert. Da die Bandbreite B , wie in Gleichung 2.24 gezeigt, direkt von der Stärke der Coulomb-Kopplung abhängt, kann aus der spektralen Verschiebung auf die Kopplungsstärke zurückgeschlossen werden.

Einfluss auf die spektrale Linienbreite

Die Emission von Licht in organischen Materialien wie konjugierten Polymeren wird in Gleichung 2.25 durch eine Gauß-Normalverteilung beschrieben. Durch Defekte im Molekül oder Phononen kann eine Verbreiterung der Linie verursacht werden, welche durch eine erhöhte Coulomb-Kopplung und Kohärenzlänge in gekoppelten Systemen beeinflusst werden kann [41]. Insbesondere die durch Defekte verursachte Linienverbreiterung kann mithilfe einer Delokalisation der Exzitonen aufgrund kohärenter Kopplung verändert werden. Der Effekt wurde von E. Knapp mathematisch betrachtet, wobei die Halbwertsbreite der Gaußverteilung ($\delta\Gamma$) mit Standardabweichung der Monomere σ_d durch

$$\delta\Gamma = \sigma_d 2\sqrt{2 \ln 2} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\sqrt{\frac{1 + \beta}{1 + \beta^N} \frac{1 - \beta^N}{1 - \beta}} \right) \quad (2.27)$$

bestimmt wird [112]. N beschreibt die Anzahl der Chromophore, während $\beta \equiv \exp(-1/l)$ ein räumlicher Korrelationsparameter ist. Im Falle einer Lokalisation ($l = 0$) gilt $\beta = 0$ und aus Gleichung 2.27 resultiert mit $\delta\Gamma_{\text{M}} = \sigma_d 2\sqrt{2 \ln 2}$ die Halbwertsbreite des ungekoppelten Monomers. Für eine starke Delokalisation nimmt l große Werte an und β geht gegen Eins, sodass aus Gleichung 2.27 eine Verringerung der Linienbreite um \sqrt{N} im Vergleich zu einem Monomer mit $N = 1$ abgeleitet werden kann [41]. J. Knoester *et al.* haben ebenfalls den Einfluss der Coulomb-Kopplung auf die Linienbreite für den Grenzfall großer N untersucht [113,114]. Für die Halbwertsbreite von J-Aggregaten zeigte sich eine Unabhängigkeit von N und eine Stärke von [113]

$$\delta\Gamma = 0,94 |J_{\text{C}}| \left(\frac{\sigma_d}{|J_{\text{C}}|} \right)^{1,34} \quad (2.28)$$

Die Linienbreite verringert sich mit steigender Coulomb-Kopplung J_{C} und damit der Bandbreite B .

Auswirkung von Unordnung auf kohärente Kopplung

In realen Aggregaten konjugierter Systeme muss berücksichtigt werden, dass ein gewisser Grad an struktureller Unordnung auftreten kann. Dies bedeutet, dass die oszillierenden Dipole nicht exakt parallel oder senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Eine leicht diagonale Anordnung führt zu einer Aufhebung der perfekten Symmetrie, die das Übergangsdipolmoment eines Übergangs aus $|em\rangle$ in den Grundzustand bestimmt. Dadurch wird der in H-Aggregaten verbotene 0-0-Übergang ermöglicht [115,116] während er in J-Aggregaten abgeschwächt wird [41].

Der Einfluss dieser Art der Symmetriebrechung auf die Intensität der Vibrationsübergänge ist dagegen deutlich geringer und kann vernachlässigt werden [111,117]. Daraus folgt, dass das Verhältnis $V_{\text{PL}} = I_{0-0}/I_{0-1}$ in H-Aggregaten zunimmt und in J-Aggregaten abnimmt, was

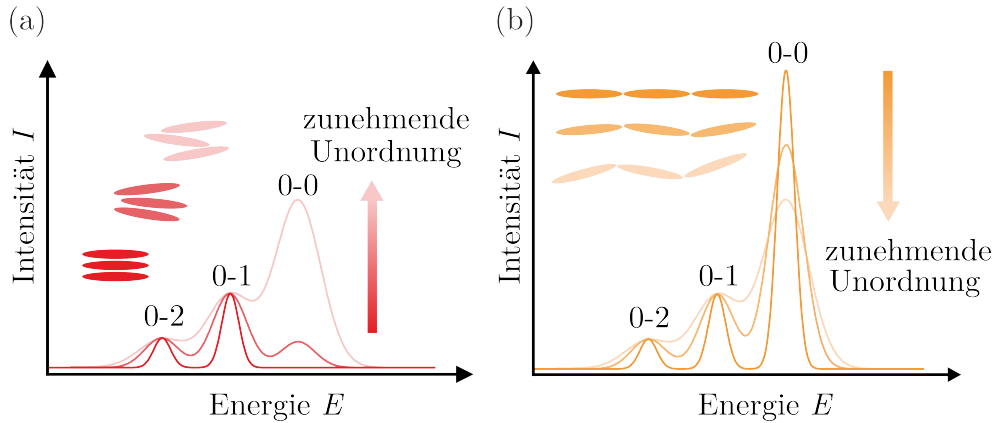


Abbildung 2.15: Qualitative Betrachtung der erwarteten Auswirkung von struktureller Unordnung in Aggregaten auf deren Emissionsspektrum. Die Zunahme der Unordnung wird durch eine Aufhellung der entsprechenden Farben, rot für H-Aggregate (a) und orange für J-Aggregate (b), dargestellt. Es wird sowohl die Auswirkung auf das V_{PL} -Verhältnis wie auch der Einfluss auf die Linienbreite skizziert.

in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt ist. Die in Abb. 2.14(c,d) vorgestellten Spektren für exakt ausgerichtete Dipole werden unter zunehmender struktureller Unordnung in helleren Farbtönen abgebildet. Neben dem Verhältnis V_{PL} wird die Linienbreite nach (2.27) zunehmend erhöht, weshalb im Grenzfall starker Unordnung ein breites Spektrum, ähnlich dem eines einzelnen Moleküls (nicht abgebildet), entsteht [41,112].

Herzberg-Teller-Kopplung in H-Aggregaten

Zusätzlich zu der vorgestellten Symmetriebrechung durch strukturelle Unordnung in gekoppelten Systemen kann in H-Aggregaten ein weiterer Effekt zur Erhöhung der Fluoreszenz beitragen. Die sogenannte Herzberg-Teller-Kopplung (HT) beschreibt in dem Zusammenhang ein durch Vibrationen gestütztes Ausleihen von Energie innerhalb elektronisch angeregter Zustände eines Moleküls [118]. Diese Art der Verstärkung von verbotenen Übergängen wurde bereits 1967 von G. Robinson als ein allgemeiner Effekt vorgestellt, der auf einer schwachen Wechselwirkung mit einem Störer basiert [119]. In H-Aggregaten kann der Effekt ebenfalls auftreten und eine Photolumineszenz ermöglichen [41,120,121]. Es wird eine Exziton-Phonon-Kopplung mit gleichem Quasi-Impuls κ betrachtet, der sich aus $\kappa = k + q$ zusammensetzt, wobei q der Wellenvektor des Phonons ist. So kann das ($k = \pi; q = 0$)-Exziton an der Bandunterseite bei H-Aggregaten mit einem ($k = 0; q = \pi$)-Exziton an der Bandoberseite⁸ mischen und Oszillatorstärke austauschen [41]. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Exzitonen beträgt $B + E_{\text{vib}}$. Durch die Kopplung mit den Vibrationsmoden kann die Phasenbeziehung der Chromophore in $|em\rangle$, die zu einer Auslöschung des Übergangsdipolmoments führt aufgehoben und die Oszillatorstärke erhöht werden. Die Basis für eine solche Symmetriebrechung bilden auch eigentlich symmetrische Franck-Condon-Moden wie die Streck-schwingungen in Benzolringen [121,122].

⁸Das Exziton weist eine gegensätzliche Anordnung der Phase schwingender Dipole auf.

2.3.3 Konjugierte Polymere als HJ-Aggregate

Bisher wurden nur konjugierte Systeme betrachtet, die entweder eine H- oder eine J-Kopplung aufweisen. Allerdings muss in H-Aggregaten aus konjugierten Polymeren berücksichtigt werden, dass nicht nur eine Wechselwirkung zwischen den parallel angeordneten Chromophoren verschiedener Ketten stattfindet, sondern zeitgleich die aneinander gereihten Chromophore innerhalb eines Polymers koppeln können. Ein solches Aggregat kann wie ein 2D-Material betrachtet werden, in dem die Exzitonen entlang und zwischen den Polymerketten delokalisiert sein können [51]. Die einzelnen Polymere werden als ein eindimensionaler Halbleiter angenommen, in welchen Elektron und Loch zwischen den verschiedenen HOMO und LUMO der einzelnen Chromophore transferiert werden können. Vereinfacht kann ein solches Polymer durch ein lineares J-Aggregat, wie in Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, dargestellt werden. Die in Kapitel 2.2.2 eingeführte Einteilung eines konjugierten Polymers in eine Reihe aus Chromophoren wird hierzu etwas vereinfacht. Anstatt deren Ausdehnung von Defekten abhängig zu machen, wird angenommen, dass jede Wiederholeinheit des Polymers ein einzelnes Chromophor darstellt. Die resonante Coulomb-Kopplung $J_{m,n}$ zwischen den Molekülen m und n soll in dem Modell auf benachbarte Chromophore übertragen werden und wird als J_{intra} für eine intramolekulare Kopplung bezeichnet. Nun soll ein Dimer bestehend aus solchen Polymerenketten betrachtet werden. Für die Polymere **1** und **2**, wie in Abbildung 2.16(a) schematisch dargestellt, folgt unter Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkung J_{inter} der Hamiltonoperator H_{HJ} [51]:

$$H_{\text{HJ}} = H_1 + H_2 + \sum_n J_{\text{inter}} \{ |n, 1\rangle \langle n, 2| + |n, 2\rangle \langle n, 1| \} \quad (2.29)$$

Die intermolekulare Wechselwirkung wurde vereinfacht und tritt in diesem Modell nur zwischen direkt anliegenden Wiederholeinheiten der gegenüberliegenden Ketten, also demselben n , auf. Unter periodischen Randbedingungen können die Eigenzustände mit dem dimensionslosen Wellenvektor

$$k_{\parallel} = 0, \pm 2\pi/N, \pm 4\pi/N, \dots \quad \text{und} \quad k_{\perp} = 0, \pi \quad (2.30)$$

beschrieben werden. k_{\parallel} entspricht dem in Gleichung 2.21 eingeführtem k während k_{\perp} den dazu senkrechten Vektor zwischen den Polymeren beschreibt. k_{\perp} kann entweder symmetrisch oder antisymmetrisch zu k_{\parallel} sein, was durch + bzw. – ausgedrückt wird und in Abbildung 2.16(a) durch die unterschiedliche Phasenausrichtung der Dipole schematisch dargestellt ist.

Die zusätzliche Coulomb-Kopplung resultiert in einer weiteren Aufspaltung des Energiebandes der Exzitonen, wie in Abbildung 2.16(b) dargestellt ist. Die Form der Bänder entspricht der des in Abbildung 2.13(b) vorstellten J-Aggregates. Die energetische Aufspaltung A ist abhängig von J_{inter} , wobei jedoch nicht exakt $A = 2J_{\text{inter}}$ gilt. Dies liegt daran, dass die Wahrscheinlichkeit, Elektron und Loch in derselben Einheitszelle vorzufinden, ebenfalls einen Einfluss nimmt [51]. Für HJ-Aggregate aus dem Polymer MEH-PPV wurde beispielsweise ein Faktor von 0,4 ermittelt, so dass $A_{\text{MEH-PPV}} = 0,4 \cdot J_{\text{inter}}$ gilt [50]. Da J_{inter} im Fall von H-Aggregaten positiv ist, wird das untere Band und damit das Exziton niedrigster Energie antisymmetrisch, was die optischen Übergänge im HJ-Aggregat bestimmt.

Die Absorption erfolgt in den erlaubten symmetrischen Zustand (+) mit $k = 0$, gefolgt von einer schnellen Relaxation (grüner Pfeil) in das untere, antisymmetrische Band (–). Von

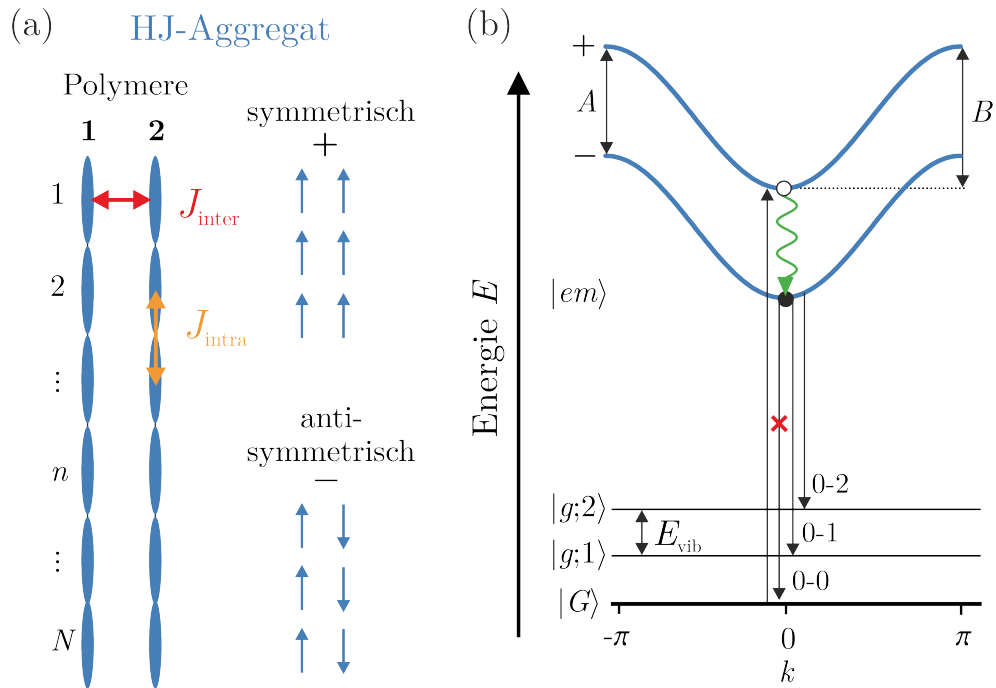


Abbildung 2.16: (a) Schematische Darstellung eines HJ-Aggregates aus zwei Polymerketten **1** und **2**. Jede Kette besteht aus N Chromophoren, die durch blaue Ellipsen skizziert sind. In einem solchen Aggregat sind sowohl Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren einer Kette J_{intra} (orange) als auch zwischen den Polymeren J_{inter} (rot) möglich. Die Phase der J -gekoppelten Chromophore in Molekül **2** kann entweder symmetrisch (+) oder antisymmetrisch (-) zu denen aus **1** angeordnet sein. (b) Die unterschiedliche Anordnung führt zu einer Energieaufspaltung A der beiden J -artigen Bänder mit Bandbreite B , wobei der (-) niederenergetischer ist. Die Absorption erfolgt zum $(k=0)$ -Exziton des symmetrischen Bandes worauf eine Relaxation zum unteren Band folgt. Übergänge von dort in den Grundzustand $|G\rangle$ sind verboten, wobei höhere Vibrationszustände besetzt werden können.

dort findet der Übergang in den Grundzustand statt, weshalb der Zustand erneut als $|em\rangle$ bezeichnet wird. Wie bei der Relaxation von H-Aggregaten zum $(k=\pi)$ -Exziton gilt ein Dipolverbot für den 0-0-Übergang $|em\rangle \rightarrow |G\rangle$ aufgrund der symmetrischen Phasenbeziehung, die eine Auslöschung des Übergangsdipolmoments verursacht. Übergänge in höhere Vibrationsquanten des Grundzustandes (0-1, 0-2) können jedoch, wie in Kapitel 2.3.2 für H-Aggregate vorgestellt, stattfinden.

Die Photolumineszenz von HJ-Aggregaten wird durch einem asymmetrischen angeregten Zustand mit symmetrischem Übergangsdipoloperator bestimmt und kann somit mit derjenigen von H-Aggregaten verglichen werden. Es ist eine Symmetriebrechung durch strukturelle Unordnung oder mithilfe von Vibrationen notwendig um eine Emission zu erhalten. Ebenfalls kann eine Form der Herzberg-Teller-Kopplung in HJ-Aggregaten vergleichbar zu Abschnitt 2.3.2 auftreten. Der niederenergetische angeregte Zustand (-) wechselwirkt in diesem Modell ebenfalls mit dem erlaubten höherenergetischen symmetrischen Zustand (+). Da sich die elektronischen Teile der beiden Zustände unterscheiden, wird die Mischung durch eine asymmetrische Schwingung in (+) ermöglicht. Dabei kann es sich um eine beliebige Vibrationsmode handeln, die gegenphasig schwingt. Der gesamte Zustand wird

dadurch antisymmetrisch, was eine schwache Kopplung mit dem elektronisch betrachtet asymmetrischen, jedoch vibronisch symmetrischen ($-$)-Zustand erlaubt. Die Störung ist schwach, aber stark genug um über den symmetrischen Übergangsdipoloperator einen strahlenden Übergang zu einer asymmetrischen Vibration im Grundzustand zu ermöglichen [41].

2.3.4 Der Einfluss von Temperatur auf die Photolumineszenz von J- und HJ-Aggregaten

Die bisher vorgestellten spektroskopischen Eigenschaften von H- und J-gekoppelten Systemen basieren auf der Annahme, dass die Exzitonen nach der Kasha-Regel zum Bandminimum relaxieren und die Emission von diesem Zustand ($|em\rangle$) aus stattfindet. Allerdings kann bei Temperaturen $T > 0$ K eine thermische Anregung der Exzitonen erfolgen, was die Photolumineszenz (PL) der Systeme beeinflusst [51]. Im Fall eines idealen J-Aggregats, wie in Abbildung 2.17(a) dargestellt, ist das Exziton niedrigster Energie an der Bandunterseite bei $k = 0$. Dies bedeutet, bei einer Temperatur von $T = 0$ K findet die Emission hauptsächlich durch den kohärent verstärkten 0-0-Übergang und die Seitenbänder statt, wie in der Abbildung durch die schwarzen Pfeile markiert ist. Aufgrund der großen Anzahl an darzustellenden Übergängen, sind die Pfeile im Gegensatz zu den Abbildungen 2.14 und 2.16 übereinander statt nebeneinander dargestellt. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Reduktion der Population des ($k = 0$)-Exzitons im Band und es werden höherenergetische Zustände mit $k \neq 0$ besetzt (dunkelroter Pfeil). Von dort kann aufgrund der Quasi-Impulserhaltung kein Übergang in den Grundzustand $|G\rangle$ stattfinden. Übergänge in höhere Vibrationszustände des Grundzustandes dagegen können auftreten, falls ein Phonon mit entsprechendem Wellenvektor $q = k$ ausgelöscht wird. In der Abbildung wird dies durch die gestrichelten vertikalen Übergänge (violett) schematisch angedeutet. Für J-Aggregate folgt daraus mit steigender Temperatur eine Verringerung des Verhältnisses V_{PL} [123]. Die Verringerung von V_{PL} folgt näherungsweise dem Faktor $1/\sqrt{T}$ [124]. Des Weiteren ist eine geringfügige spektrale Verschiebung der Vibrationsübergänge zu höheren Energien möglich [51].

Im Gegensatz zu J-Aggregaten, deren Emission von $k = 0$ erlaubt ist und kohärent verstärkt wird, können HJ-Aggregate, wie auch H-Aggregate von dort nicht strahlend in den Grundzustand übergehen. Für HJ-Aggregate ist es jedoch möglich, wie in Abbildung 2.17(b) dargestellt, dass durch thermischen Einfluss eine Anhebung des ($k = 0$)-Exzitons in das um A höhergelegene symmetrische Band stattfindet. Von dort ist der Übergang in den Grundzustand $|G\rangle$ erlaubt, was eine Erhöhung der 0-0-Intensität mit der Temperatur nach sich zieht. Da der energetische Abstand A von der intermolekularen Kopplungsstärke abhängt, kann geschlossen werden, dass die thermische Anregung von J_{inter} beeinflusst wird. Je stärker die intermolekulare Kopplung ist, desto höher muss die Temperatur zur Überwindung des energetischen Abstandes der Bänder ausfallen ($k_{\text{B}}T \approx A$ mit $k_{\text{B}} = 8,6 \times 10^{-5}$ eV K $^{-1}$). Eine solche Betrachtung wurde von H. Yamagata und F. Spano bereits an PDA-Dimeren durchgeführt [51]. Exzitonen, die durch thermische Anregung höhere Energien der Bänder mit $k \neq 0$ besetzen, können wie im Fall der J-Aggregate vorgestellt, unter Berücksichtigung der Quasi-Impulserhaltung in höhere Vibrationszustände des Grundzustandes übergehen. Für effizient gekoppelte HJ-Aggregate folgt insgesamt eine Erhöhung von V_{PL} mit steigender Temperatur.

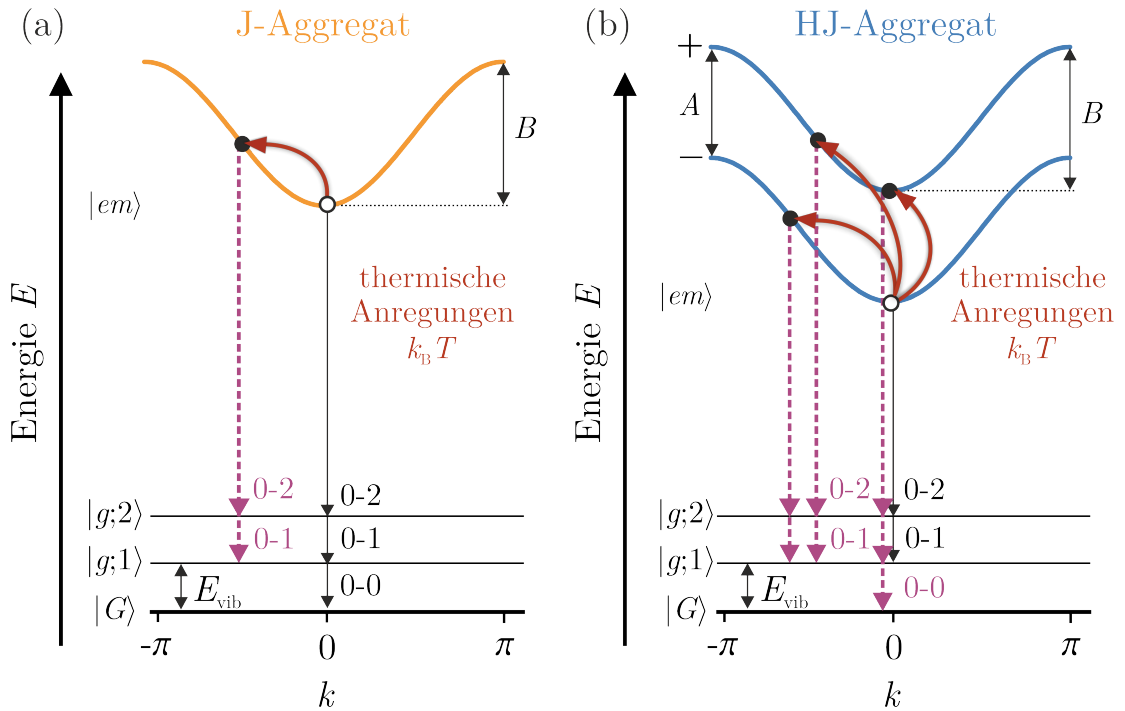


Abbildung 2.17: Einfluss der Temperatur auf die PL von J- und HJ-Aggregaten. (a) In J-Aggregaten findet die Emission bei 0 K vom ($k = 0$)-Zustand statt. Eine thermische Anregung (dunkelroter Pfeil) führt hier zu einer Besetzung von Zuständen $k \neq 0$, deren Übergang nach $|G\rangle$ verboten ist. Emission erfolgt mithilfe von Phononen in die Vibrationszustände des Grundzustandes, was durch violette Pfeile gekennzeichnet wird. (b) Im HJ-Aggregat kann durch thermische Anregungen ein Übergang des ($k = 0$)-Exzitons vom asymmetrischen – in das symmetrische + Band erfolgen und eine ansonsten verbotene 0-0-Emission ermöglicht werden. Zusätzlich sind intraband-Anregungen zu ($k \neq 0$)-Zuständen möglich, wodurch Übergänge in Vibrationszustände des Grundzustandes verstärkt werden.

3 Versuchsaufbau, Messmethoden und Datenauswertung

Um ein einzelnes Molekül optisch anzuregen und dessen Photolumineszenz detektieren zu können, muss das Probenmaterial entsprechend stark verdünnt werden. Dazu dient eine Einbettung in sogenannte Wirt-Moleküle, die im untersuchten Bereich des elektromagnetischen Spektrums keine Absorption aufweisen. Die Verwendung von kostengünstigen Kunststoffen wie beispielsweise Polystyrol hat sich als förderlich herausgestellt. Neben der Probenherstellung stellt die Einzelmolekülspektroskopie auch hohe Anforderungen an den Versuchsaufbau, da zur Detektion einzelner Photonen ein adäquates Signal-zu-Rausch-Verhältnis notwendig ist. Dazu werden entsprechende Versuchsaufbauten vorgestellt, die eine effektive Einkopplung des Anregungslasers in ein Mikroskop sowie die anschließende Detektion des Fluoreszenzsignals ermöglichen.

3.1 Probenherstellung

Die konjugierten Modellsysteme, die in dieser Arbeit untersucht werden, liegen nach ihrer Synthese als feste Substanz in Pulverform vor. Zur spektroskopischen Untersuchung der Moleküle werden einige Mikrogramm des Feststoffes mithilfe des Lösungsmittels Toluol gelöst und auf eine Konzentration von etwa 10^{-5} mol/l verdünnt. Eingebracht in eine 10 mm Quartz-Küvette¹ kann bereits das spektroskopische Verhalten in Lösung (Abschnitt 3.3) bestimmt werden.

Zur Herstellung von Proben für Einzelmolekülspektroskopie müssen die Moleküle in einen Wirt, der oft als Matrix bezeichnet wird eingebettet, und auf ein Glassubstrat aufgetragen werden. Die Molekül-Lösungsmittel-Mischung wird dazu weiter verdünnt, bis eine Konzentration von etwa 10^{-9} mol/l erreicht ist. Separat dazu wird ein Matrix-Kunststoff, entweder Polymethylmethacrylat² (PMMA) oder Polystyrol³ (PS), in Toluol gelöst. Diesem Gemisch werden die Moleküle beigefügt und anschließend mithilfe einer Lackschleuder bei 2000 Umdrehungen pro Minute und einer Laufzeit von 60s auf ein Glassubstrat aufgebracht. Dabei verdunstet das Toluol und die Moleküle werden durch den umgebenden Kunststoff in einem Abstand festgehalten, der mehrere Größenordnungen über ihrer räumlichen Ausdehnung liegt. So wird eine spektroskopische Betrachtung einzelner Moleküle ermöglicht. Je nachdem welche Menge an Matrix-Material gelöst wurde entstehen ca. 50-100 nm (2% Matrix-Material) oder ca. 200-250 nm (6%) dicke Schichten [72,125,126]. Es muss mit akribischer Sauberkeit vorgegangen werden, um einer Messung von unerwünschten Unreinheiten entgegenzuwirken. Ferner muss das Glassubstrat entsprechend gereinigt und möglichst alle Fremdstoffe entfernt werden, wozu die benötigten Substrate zunächst mit

¹Quartz SUPRASIL® von Hellma Analytics.

²Hergestellt von der Firma Sigma-Aldrich mit einer Masse $M_n = 46$ kDa.

³Hergestellt von der Firma Sigma-Aldrich mit einer Masse $M_n = 206$ kDa.

einer alkalischen Lösung⁴ in einem Ultraschallschüttelbad gereinigt und mit ultrareinem Wasser abgespült werden. Eine anschließende Trocknung mit Stickstoff und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in einer Ozonatmosphäre⁵ bei 100 °C beseitigt verbleibende organische Unreinheiten.

Für Messungen bei Raumtemperatur können konventionelle Deckgläser aus Borosilikatglas⁶ verwendet werden. Bei niedrigen Temperaturen und hochenergetisch gepulster Anregung führt das Vorhandensein geringfügiger Defekte und Fremdstoffe im Glas zu einer Fluoreszenz im untersuchten Spektralbereich [127], weshalb Substrate aus Saphirglas verwendet werden. Diese bieten zusätzlich den Vorteil einer besonders effektiven Wärmeleitfähigkeit, was ebenfalls für Messungen bei tiefen Temperaturen von Bedeutung ist [128].

3.2 Einzelmolekülspektroskopie

Neben der Bereitstellung einer stark verdünnten Probe mit ausreichendem Abstand einzelner Moleküle zueinander stellt die Einzelmolekülspektroskopie enorme Anforderungen an den Versuchsaufbau zur Anregung und Detektion der Proben. In dessen Zentrum steht aufgrund der Notwendigkeit einer starken Vergrößerung ein Lichtmikroskop mit einem Objektiv hoher numerischer Apertur. Es kann zwischen zwei verschiedenen Arten der Anregung gewählt werden. Eine sogenannte Weitfeld-Anregung erlaubt die gleichmäßige Ausleuchtung eines mehrere μm^2 großen Bereichs. Das Licht durchdringt die Probe in ihrer gesamten Dicke, weshalb im entstehenden Bild Licht verschiedener Bereiche über und unter der Fokus-Ebene enthalten ist. Dadurch wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis stark verringert. Um die Intensität der PL bis zur Zählung einzelner Photonen zu ermöglichen und mit Vorgängen im Molekül zu korrelieren, hat sich in der Einzelmolekülspektroskopie die konfokale Mikroskopie zu einer der wichtigsten Methoden entwickelt [59]. Diese reduziert das Anregungslicht auf einen beugungsbegrenzten Punkt und filtert durch Installation einer Lochblende Licht außerhalb einer gewählten Fokus-Ebene [129]. Durch die räumliche Filterung und Fokussierung der Anregung werden jedoch nur Informationen über einen einzelnen beugungsbegrenzten Punkt gewonnen. Um ein größeres Bild zu erzeugen, muss über die Probe gescannt werden, was ursprünglich von Marvin Minsky in den 1950er Jahren vorgestellt wurde [130].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden alle Messungen bei Raumtemperatur mithilfe eines inversen Lichtmikroskops von Olympus (IX71) durchgeführt. Durch die inverse Ausführung erfolgen sowohl Beleuchtung als auch Detektion von unterhalb der Probe. Weiterhin wird ein Piezomotor installiert, der es ermöglicht den Probenstisch in x-y-Richtung zu verfahren.

Die Anregung der Moleküle erfolgt mithilfe eines Lasers, der mit seiner räumlichen und zeitlichen Kohärenz eine reproduzierbare Absorption bei gleicher Leistung ermöglichen soll. Je nach gewünschter Messung werden verschiedene Laser verwendet. Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 440 nm oder 405 nm⁷ erlauben die Auswahl zwischen gepulstem und

⁴Hellmanex-III, hergestellt von der Firma Hellma Analytics.

⁵Ozonator PSD Pro Series UV der Firma Novoscan.

⁶VWR Chemicals, 24 × 24 mm.

⁷PicoQuant, LDH-C-440 oder LDH-C-405.

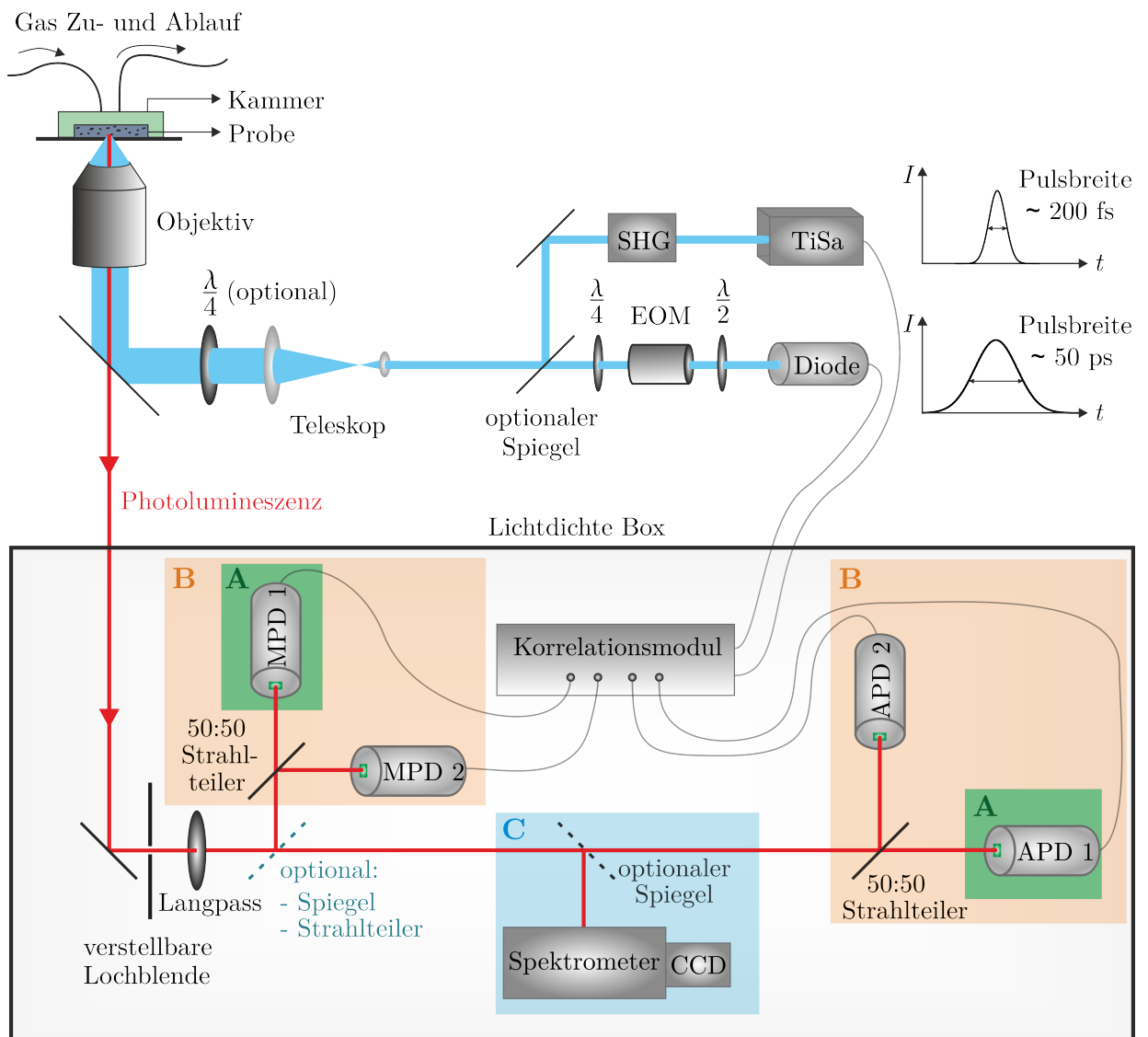


Abbildung 3.1: Aufbau zur optischen Anregung und Detektion der Fluoreszenz. Zur Anregung der in der Matrix eingebetteten Moleküle, wird ein passender Laser (TiSa oder Diode) verwendet und auf die Probe geleitet (blau). In den Strahlengang des Diodenlasers wird ein elektrooptischer Modulator (EOM) eingebaut, welcher in Unterkapitel 3.2.4 vorgestellt wird. Die Photolumineszenz (rot) wird in eine lichtdichte Box geleitet, in der die Detektion stattfindet. Hierzu steht ein breites Repertoire an Methoden zur Verfügung, die nach ihrer Funktion und Verwendung durch farbige Boxen gekennzeichnet und mit einem Buchstaben (A-C) markiert sind. Eine genaue Beschreibung des dargestellten Aufbaus folgt in den nachfolgenden Unterkapiteln 3.2.1 (A) bis 3.2.3 (C).

Dauerstrichbetrieb sowie eine einfache Veränderung der Pulsfrequenz und Ausgangsleistung. Ein Nachteil der Diodenlaser ist die vergleichsweise hohe Pulsbreite von bis zu 50 ps, welche oftmals über der Lebensdauer angeregter Zustände liegt und die Messung von Quanten-Effekten unmöglich macht. An dieser Stelle eignet sich die Verwendung eines Titan-Saphir Festkörperlasers⁸ (TiSa), der durch effektive Modenkopplung eine Pulsbreite von unter 200 fs erreichen kann. Aufgrund verschiedener optischer Übergänge im Material kann Licht der Wellenlänge 670–970 nm mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 800 nm ausgegeben werden. Für eine Anregung bei 440 nm oder 405 nm wird eine Frequenzverdopplung mithilfe eines nicht-linearen Mediums (SHG) benötigt⁹. Unabhängig von der Wahl des Lasers wird der Strahl mithilfe eines Teleskops auf einen Durchmesser von ca. 1 cm aufgeweitet und in ein Ölimmersions-Objektiv¹⁰ geleitet, was im oberen Bereich von Abbildung 3.1 skizziert wird.

Durch das parallel eintretende Anregungslicht wird der Laser auf Seite der Probe zu einem beugungsbegrenzten Gauß-Profil fokussiert. Die Verwendung von Immersionsöl verhindert das Auftreten von Brechungsindexänderungen zwischen Objektiv und Probe. Zudem können die Umgebungsbedingungen mithilfe einer Kammer über der Probe beeinflusst werden, die Zu- und Ableitung von reinem oder mit Lösungsmittel angereichertem Stickstoff ermöglicht. Die Emission der im fokalen Volumen des Lasers befindlichen Moleküle wird anschließend durch das Objektiv gesammelt. Es wird die Rotverschiebung der Emission gegenüber der Absorption genutzt und ein dichroitischer Spiegel verbaut, weshalb die Fluoreszenz im Gegensatz zur Anregung transmittiert und zur Lochblende geleitet werden kann. Je nach gewählter Anregungswellenlänge dient anschließend ein entsprechender Langpassfilter zur zusätzlichen Filterung von Laserreflexen.

Die Detektion des Signals variiert je nach gewünschter Observable, wobei ein breites Repertoire an Methoden zur Verfügung steht. Der gesamte Versuchsaufbau zur Detektion der Fluoreszenz einzelner Moleküle wird im unteren Bereich der Abbildung 3.1 dargestellt, wobei die einzelnen Geräte und deren Verwendung im Rahmen der benötigten Messung in den folgenden Abschnitten näher betrachtet wird.

3.2.1 Fluoreszenz und zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (A)

Zunächst ist es notwendig, die Fluoreszenz aus dem vom piezoelektrisch getriebenen Verschiebetisch abgerasterten Bereich der Probe abzubilden und die Moleküle zu lokalisieren. Dazu dient eine Lawinenphotodiode (ADP, MPD¹¹), die den inneren photoelektrischen Effekt zur Ladungsträgererzeugung und den Lawinendurchbruch zur internen Verstärkung nutzt (grün markierter Bereich in Abbildung 3.1). Dadurch wird die Erfassung einzelner Photonen ermöglicht, was die Einrichtung eines möglichst dunklen Versuchsumfeldes notwendig macht. Die Detektion des Signals erfolgt daher innerhalb einer speziell hergestellten lichtdichten Box, welche eine Detektor-bedingte Dunkelzählrate von 8-10 Photonen pro Sekunde ermöglicht. Das Signal der Photodiode wird mit der Position des Piezotisches

⁸Spectra Physics MaiTai BB.

⁹GWU-UHG-FS-BB, Newport.

¹⁰Typ 1.35 NA, Olympus UPLSAPO 60XO.

¹¹APD, (aus dem Englischen: **A**valanche **P**hoto **D**iode, π -SPAD-20 von Picoquant) oder MPD (aus dem Englischen: **M**icro **P**hoton **D**evice, MPD-050-CTB von Picoquant).

korreliert und ein zweidimensionales Bild, wie in Abbildung 3.2(a) dargestellt, erzeugt. Im vorliegenden Beispiel wurde ein Bereich von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von 2 ms pro Pixel bei 40 000 Pixeln aufgenommen. Jeder grüne Punkt beschreibt die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls. Das entstehende Bild kann genutzt werden, um mithilfe des Verschiebetisches das fokale Volumen des Lasers nacheinander auf jeweils nur ein Molekül zu richten und deren Emission zeitabhängig aufzunehmen. Das Signal am Detektor wird durch ein entsprechendes Modul mit der gepulsten Anregung des Lasers korreliert, womit genau bestimmbar ist, nach welchem Laserpuls ein Photon detektiert wurde. Dies wird in Abbildung 3.1 durch die Verbindung des Anregungslasers und der Detektoren mit einem Korrelationsmodul¹² schematisch dargestellt. Die sogenannte Makrozeit erlaubt die Ermittlung einer Anzahl von Photonen pro festgelegter Zeiteinheit, womit sich Intensitätsverläufe, wie in Abbildung 3.2(b) dargestellt, aufnehmen lassen. Zudem kann mithilfe eines solchen Zählmoduls die Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und Ankunftszeit des Photons am Detektor, die sogenannte Mikrozeit, bestimmt werden. Ein Histogramm der Ankunftszeiten ist in Abbildung 3.2(c) als Liniendiagramm für den Intensitätsverlauf in (b) dargestellt. Im gewählten Beispiel wurde eine Anregungsfrequenz von 80 MHz gewählt, was in einem Zeitabstand von 12,5 ns zwischen den Pulsen resultiert. Die Verteilung der Ankunftszeiten erfolgt nach einem einfach exponentiellem Zerfallsgesetz

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.1)$$

wobei τ die Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustands beschreibt. Mithilfe einer solchen Anpassung kann demnach die Lebensdauer der untersuchten Moleküle aus dem Mikrozeithistogramm extrahiert werden. Allerdings muss dazu die Repetitionsrate zwischen zwei Laserpulsen signifikant größer sein als die Mikrozeit der spät eintreffenden Photonen. Dadurch wird verhindert, dass im vorangehenden Laserpuls erzeugte Fluoreszenz die Bestimmung der Lebensdauer verfälscht. Das ist besonders für Systeme mit langem τ von Bedeutung, da sich deren Lebensdauer dem Pulsabstand der standardisiert verwendeten Repetitionsrate von 80 MHz, also bis zu 12,5 ns, annähert [75]. Die Vermessung der Fluoreszenzlebensdauer in solchen Molekülen wird mit einer Repetitionsrate von 20 MHz und einem Pulsabstand von 50 ns durchgeführt. Durch Betrachtung der Anzahl emittierter Photonen pro Zeiteinheit kann unter Annahme einer Detektionseffizienz von etwa 10 % eine Anregungswahrscheinlichkeit von unter 1 % für jeden einzelnen Laserpuls abgeschätzt werden. Zur Darstellung und Auswertung der generierten Daten dient eine von Dr. Sebastian Bange¹³ bereitgestellte Labview Software.

¹²HydraHarp 400 von Picoquant.

¹³Arbeitsgruppe Prof. John Lupton, Institut für experimentelle und angewandte Physik der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, 93055 Regensburg.

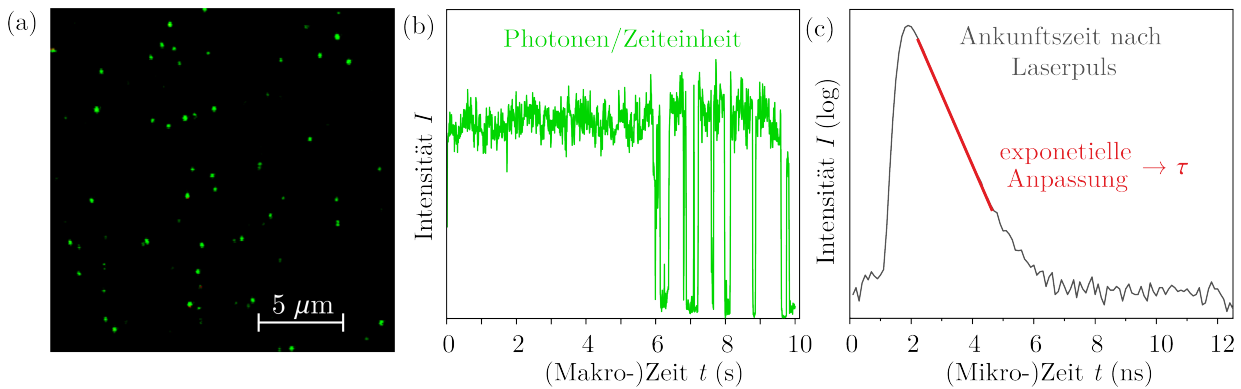


Abbildung 3.2: Fluoreszenz-Bilder und zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung. (a) Zunächst wird mithilfe des Piezotisches ein definierter Bereich der Probe abgerastert und die Fluoreszenz mit einer APD aufgenommen. Es entstehen Bilder, in denen jeder (grün) eingefärbte Punkt der Fluoreszenz eines Moleküls entspricht. (b) Durch Anfahren der Koordinaten eines Punktes kann die Fluoreszenz eines Moleküls anschließend zeitabhängig gegen die Makrozeit aufgetragen werden. (c) Mithilfe eines Korrelationsmoduls kann zudem die genaue Ankunftszeit der Photonen nach dem Laserpuls bestimmt und daraus nach dem exponentiellen Zerfallsgesetz (rot) die Fluoreszenzlebensdauer τ ermittelt werden.

3.2.2 Fluoreszenz-Korrelationspektroskopie (B)

Die Fluoreszenz-Korrelationspektroskopie basiert auf der Analyse zeitabhängiger Fluktuationen der Intensität, welche durch dynamische Prozesse ausgelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Untersuchung auf Moleküle beschränkt, die innerhalb einer Matrix immobilisiert werden. Fluktuationen der Intensität solcher Systeme können Aussagen über interne Prozesse wie Fluoreszenz-Unterdrückung oder Dunkelzustände geben [131,132]. Die Korrelation des Signals erfolgt durch zeitliche Verschiebung der Intensität und Ermittlung einer daraus entstehenden Funktion, welche als Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $g^2(\Delta\tau)$ bezeichnet wird¹⁴ [91]. Grundsätzlich ist hierfür ein Signal ausreichend, das im Rahmen einer Autokorrelation zu sich selbst verschoben wird. Durch Hinzufügen eines zweiten Detektors, der mithilfe eines 50:50-Strahlteilers die Hälfte der Fluoreszenzintensität erhält, wird ein weiterer Datenpunkt gewonnen. Das Signal kann bei einer zeitlichen Verschiebung von Null untersucht werden, was die Bestimmung des sogenannten Photonen-Antibunchings ermöglicht. Dabei wird die gequantelte Natur des Lichts genutzt, um Aussagen über die Anzahl simultaner Emittoren in einem Molekül zu erhalten.

Der Versuchsaufbau in Abbildung 3.1 wird dazu um jeweils eine APD und MPD erweitert sowie das PL-Signal mithilfe eines 50:50-Strahlteilers aufgespalten, was im orange eingefärbten Bereich (B) hervorgehoben wird. Der Aufbau wird nach deren Begründern als Hanbury-Brown und Twiss-Geometrie bezeichnet und beschreibt grundlegend ein Interferometer [63,133]. Das Intensitätssignal von Detektor Zwei $\langle I_2(t) \rangle$ wird im Rahmen der Kreuzkorrelation um eine Zeit $\Delta\tau$ gegen das Signal von Detektor Eins $\langle I_1(t) \rangle$ verschoben

¹⁴Die Bezeichnung folgt daraus, dass durch $g^2(\Delta\tau)$ die Eigenschaften der Intensität beschrieben werden, welche proportional zur zweiten Potenz des elektrischen Feldes ist.

und die Korrelationsfunktion $g^2(\Delta\tau)$ ermittelt

$$g^2(\Delta\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \cdot \langle I_2(t) \rangle} \quad (3.2)$$

Im Fall des Photonen-Antibunchings nimmt $g^2(\Delta\tau)$ Werte kleiner 1 an und entspricht damit einer Sub-Poisson Statistik [91]. Dies ist nur möglich, falls es sich bei dem untersuchten Signal um eine Einzelphotonenquelle handelt und beschreibt damit ein Quanten-Event. Aufgrund der gequantelten Natur des Lichts kann nach Emission nur eines Photons nicht gleichzeitig an beiden Detektoren ein Signal gemessen werden. Die Korrelationsfunktion nimmt bei einem Versatz von $\Delta\tau = 0$ demnach den Wert Null an. Für eine Untersuchung des Zusammenhangs wird der Versatz in Einheiten der Laserperiode t_{Laser} durchgeführt, sodass

$$\Delta\tau = n \cdot t_{\text{Laser}} \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.3)$$

gilt. So wird für jeden Versatz $\Delta\tau$ das Signal der beiden Detektoren auf eine Korrelation geprüft und die Anzahl der Häufigkeiten aufsummiert. In Abbildung 3.3(a,b) wird das Vorgehen an einem vereinfachten Beispiel dargestellt. Zunächst wird für die Kanäle 1 und 2 überprüft, nach welchem Laserpuls ein Photon detektiert wird, was in der Abbildung durch rote Punkte gekennzeichnet ist. Jeder vertikale Strich entspricht einem Laserpuls mit Abstand t_{Laser} zueinander. Dieser ist abhängig von der gewählten Pulsfrequenz, welche, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird, abhängig von der Lebensdauer τ der untersuchten Moleküle gewählt werden muss. Kanal 2 wird im Rahmen der Kreuzkorrelation um $\Delta\tau$ für $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ gegenüber Kanal 1 verschoben und notiert, wie oft ein Signal gleichzeitig an beiden Kanälen auftritt. Entsprechende Ereignisse werden durch graue Punkte in Abb. 3.3(b) dargestellt und aufsummiert. Der Versatz für $n = +1$ ist im Photonenstrahl von Kanal 2 beispielhaft durch gestrichelte Punkte dargestellt und zeigt 7 Koinzidenzen, die in (b) entsprechend eingetragen werden.

Wird dies für alle n durchgeführt, kann die Messung durch ein Histogramm beschrieben werden. Mithilfe des Verhältnisses aus zentralen Koinzidenzen (N_Z) und dem Mittelwert der lateralen Werte (N_L) kann auf die Anzahl der gleichzeitig aktiven Emitter N durch

$$N = \frac{1}{1 - \frac{N_Z}{N_L}} \quad (3.4)$$

zurückgeschlossen werden [62]. Für Einzelphotonenemitter mit $N_Z = 0$ ist die Anzahl gleichzeitiger Emitter $N = 1$. Je mehr das Photonen-Antibunching abnimmt und $N_Z \rightarrow N_L$ gilt, desto höher steigt die Anzahl der Emitter bis ∞ , was der Erwartung einer klassischen Poisson-Statistik entspräche [91].

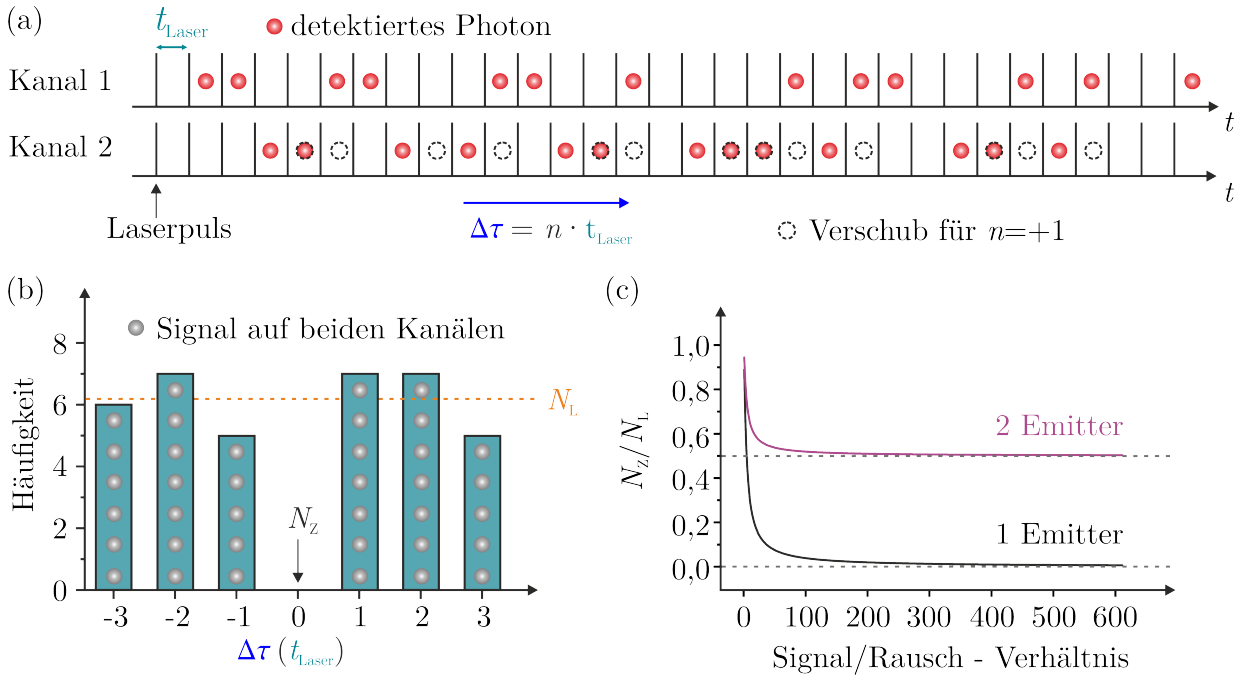


Abbildung 3.3: (a) Zur Untersuchung des Photonen-Antibunchings wird auf beiden Detektoren/Kanälen geprüft, ob nach einem Laserpuls (senkrechte Striche) ein Photon (roter Punkt) detektiert wird. Anschließend wird Kanal 2 um $\Delta\tau = n \cdot t_{\text{Laser}}$ zu Kanal 1 verschoben. Der Verschluss für $n = +1$ ist beispielhaft durch schwarz gestrichelte Punkte in Kanal 2 angedeutet. (b) Für jeden Versatz $\Delta\tau$ wird überprüft, ob auf beiden Detektoren ein Signal vorhanden ist und die entsprechende Häufigkeit gezählt. Für das in (a) gegebene Beispiel lässt sich daraus das gezeigte Histogramm erstellen. Zur Bestimmung von N kann der Mittelwert der lateralen ($n \neq 0$) Balken N_L und der zentrale Wert N_Z extrahiert werden. (c) Theoretisches Minimum von N_Z/N_L unter Berücksichtigung eines endlichen Signal/Rausch-Verhältnisses für ein System mit einem (schwarz) bzw. zwei (violett) gleichzeitigen Emittieren.

In einem realen System besteht aufgrund des endlichen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses auch bei Einzelphotonenquellen die Möglichkeit, dass Korrelationen bei $\Delta\tau = 0$ auftreten. Daher muss bei der vorgestellten Messung das S/N-Verhältnis aus den Intensitäten der Moleküle bestimmt und daraus das theoretisch erreichbare Minimum für N_Z/N_L berechnet werden, was von K. Weston *et al.* ermittelt wurde [62]. In Abbildung 3.3(c) wird das theoretisch mögliche Minimum von N_Z/N_L für Werte von 0-600 für das S/N-Verhältnis aufgetragen. Neben der Einzelphotonenquelle (schwarz) wird ein System untersucht, das zwei Photonen nach einem Puls emittieren kann (violett) und für das nach Gleichung 3.4, $N_Z/N_L = 0,5$ gilt. In beiden Fällen zeigt das theoretische Minimum einen starken Abfall mit Zunahme des S/N-Verhältnisses und konvergiert bei Werten > 100 gegen den entsprechenden Grenzwert von 0 bzw. 0,5. Für die Betrachtung der Kurve zu $N_Z/N_L = 0,5$ wurde angenommen, dass die Intensität der beiden Emittoren identisch ist [62]. Das Photonen-Antibunching-Verhältnis wird erneut mit einer Labview-Software von Dr. Sebastian Bange bestimmt.

3.2.3 Aufnahme von Spektren (C)

Neben der Zählung einzelner Photonen und der Korrelation des Signals ist für eine umfassende Betrachtung der Fluoreszenz eine spektrale Aufspaltung unabdingbar. Dazu wird die Emission der Probe mithilfe eines verfahrbaren Spiegels in ein Gitterspektrometer¹⁵ geleitet, was in Abbildung 3.1 durch den blau hinterlegten Bereich (C) hervorgehoben ist. Dessen Gitter wird mit 150 l/mm so gewählt, dass das vollständige Spektrum aufgetragen werden kann. Eine CCD-Kamera¹⁶ bildet anschließend die nach der Wellenlänge aufgespaltene Intensitätsverteilung ab. Um die Emission zu vergleichen, kann die Wellenlänge in Energie umgerechnet werden ($E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$). Standardmäßig wird im experimentellen Teil dieser Arbeit die Energie eines Spektrums in Elektronenvolt (eV) angegeben. Die Umrechnung, von Wellenlänge in Wellenzahl kann jedoch in dem Fall nicht durch die Bestimmung des reziproken Wertes erfolgen. Bei einer konstanten Auflösung im Wellenlängenbereich, wie im verwendeten Gitterspektrometer, ist die Bandbreite in Wellenzahlen nicht konstant. Bei höheren λ nimmt diese mit dem Quadrat der Wellenlänge ab. Die Intensität der Emission auf der Wellenzahlenskala muss daher durch Multiplikation der gemessenen Intensität $I(\lambda)$ mit dem Quadrat der Wellenlänge $I(\tilde{\nu}) = \lambda^2 I(\lambda)$ bestimmt werden. Dadurch wird der langwellige Teil der Fluoreszenz selektiv verstärkt, um das Verringern der Bandbreite auszugleichen.

In der Einzelmolekülspektroskopie müssen oft statistische Aussagen getroffen werden, was die objektive und vergleichbare Auswertung einer großen Anzahl an Spektren notwendig macht. Dazu dient eine in Mathematica entworfene Software¹⁷, welche die Spektren mit einer wählbaren Anzahl an Gaußkurven anpasst, was in Abbildung 3.4 für zwei unterschiedliche Beispielspektren dargestellt wird. Dadurch kann mit ausreichend geringem Fehler die Position des 0-0-Übergangs, das Verhältnis der Intensitäten verschiedener Peaks, sowie die Linienbreite ermittelt werden. Die bestimmten Parameter können anschließend genutzt werden, um die Spektren zu sortieren und daraus mögliche Korrelationen zu ermitteln.

Für eine übersichtliche Darstellung von mehreren 1000 Spektren eignet sich eine Farbkontur wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Jedes Spektrum wird auf der Energieskala als ein vertikaler Streifen mit Energie auf der y-Achse dargestellt, wobei die Intensität farbcodiert aufgetragen wird. In 3.5(a) werden beispielhaft 2881 gemessene Spektren¹⁸ nebeneinander geplottet, wobei die Nummer des Spektrums auf der x-Achse aufgetragen wird. Abbildung 3.5(b) zeigt dieselben Spektren, die jedoch nach der Energie des 0-0-Peaks aufsteigend sortiert wurden. Auf der x-Achse wird dann eine Sortierungs-Nummer angegeben, welche mit der Energie des 0-0-Übergangs ansteigt. Eine physikalisch betrachtet bessere Darstellung derselben Daten ist in Teilabbildung 3.5(c) zu sehen. Hier wird die tatsächliche 0-0-Übergangsenergie an der x-Achse aufgetragen. Allerdings muss bei der Darstellung berücksichtigt werden, dass die Breite der als vertikale Streifen dargestellten Spektren unterschiedlich sein kann und die x-Werte nicht mehr äquidistant sind. Das ist darauf zurückzuführen, dass bestimmte 0-0-Übergangsenergien häufiger auftreten als andere und somit für verschiedene x-Werte eine unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten vorhanden ist. Ein Beispiel dafür zeigt sich bei den Spektren mit $E_{\text{Peak}} = 2,50 \text{ eV}$, die deutlich breiter erscheinen als die Spektren

¹⁵Andor Technology plc., SR-303i-B.

¹⁶Andor Technology plc., DU401A-BV.

¹⁷Wolfram Research Inc., Programmiert mithilfe von Dr. Sebastian Bange.

¹⁸Es wurde ein Datensatz des sogenannten „Monomers“ aus Kapitel 6 gewählt.

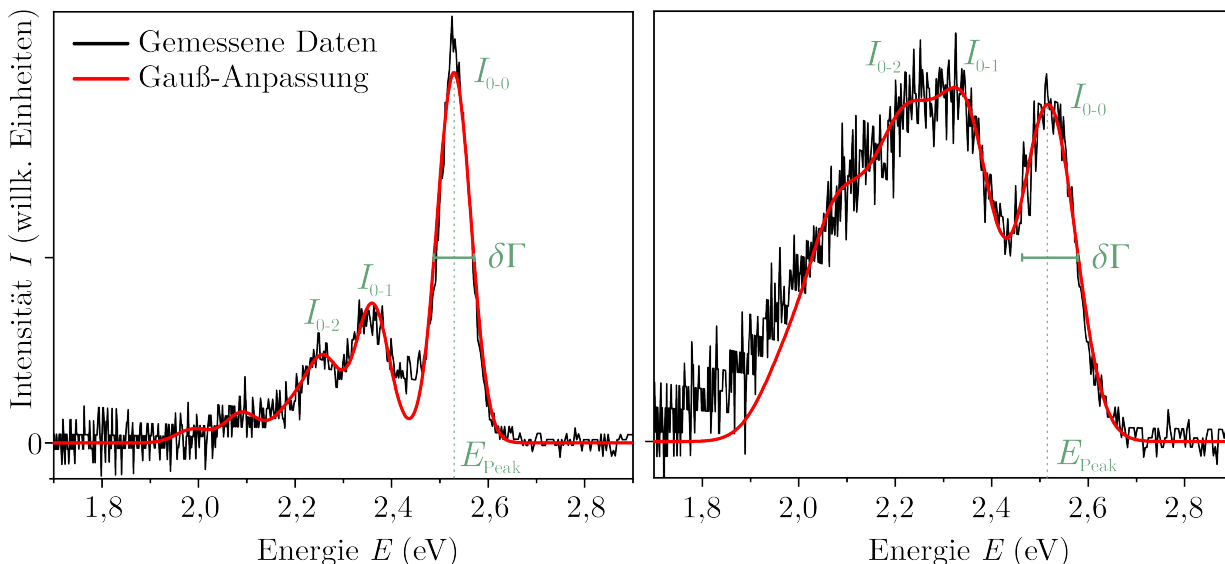


Abbildung 3.4: Ausgabe der Fitroutine für zwei verschiedene Beispielspektren des „langen Dimers“, das in Kapitel 4.1.2 eingehend betrachtet wird. Die schwarze Kurve gibt die gemessenen Daten wieder, während die rote Kurve eine von der Software vorgeschlagene Gauß-Anpassung mit mehreren Peaks beschreibt. Obwohl die Fitfunktion an manchen Stellen nicht vollständig mit den gemessenen Daten übereinstimmt, kann dennoch die Position des Übergangs (E_{Peak}), das Verhältnis der Intensitäten verschiedener Peaks (I_{0-0}/I_{0-1} , I_{0-0}/I_{0-2}), sowie die Halbwertsbreite ($\delta\Gamma$) unter Berücksichtigung eines Fehlers ermittelt werden.

mit $E_{\text{Peak}} = 2,55 \text{ eV}$. Besonders bei einer geringen Statistik oder stark abweichenden 0-0-Übergängen kann somit eine Darstellung der Spektren nach Abbildung 3.5(b) vorteilhafter sein. Insgesamt erlaubt die Sortierung sowohl in Teilabbildung 3.5(b) als auch in 3.5(c) eine Untersuchung von Rohdaten nach Korrelationen, die in einer Darstellung wie in Abb. 3.5(a) nicht ersichtlich sind.

Ein Nachteil dieser Abbildung von Daten ist, dass die Form des Spektrums nicht mehr intuitiv erkennbar ist. Der 0-0-Peak erscheint in der Farbkontur als heller Streifen mit der höchsten Energie auf der y-Achse. Weitere Übergänge sind als dazu parallele Linien niedriger Energie dargestellt. Um die Form des Spektrums zu verdeutlichen wird der 0-0- und der 0-1-Übergang in Abbildung 3.5(c) durch gestrichelte blaue Linien hervorgehoben.

Bei der Untersuchung von Molekülschwingungen, die charakteristisch in Wellenzahlen, ausgehend von der 0-0-Grundschiwingung angegeben werden, ist es sinnvoll, die Spektren zum Vergleich entsprechend umzurechnen. Die Wellenzahl der Schwingung in der Standardeinheit cm^{-1} ist dann gegeben durch

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = \left(\frac{1}{\lambda_{0-0}[\text{cm}]} - \frac{1}{\lambda[\text{cm}]} \right). \quad (3.5)$$

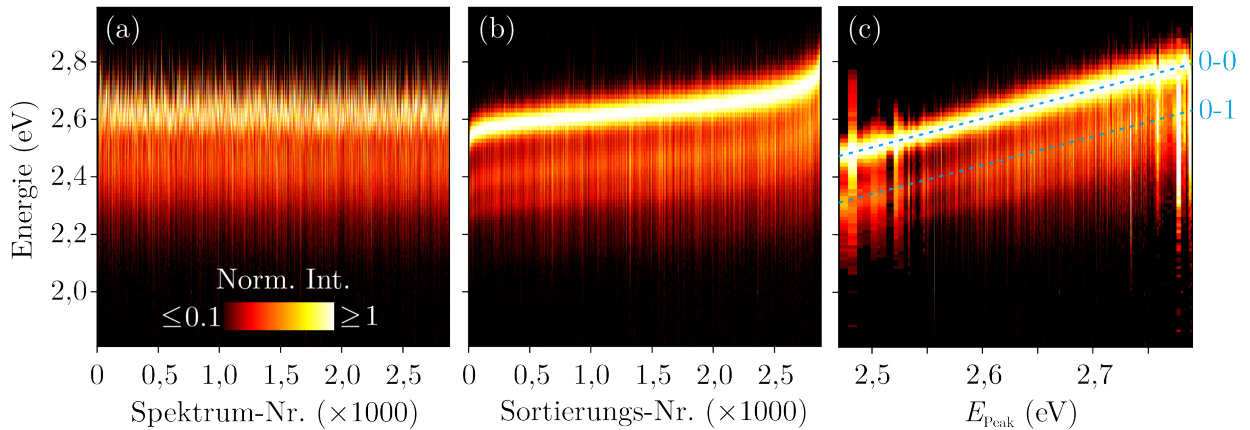


Abbildung 3.5: Sortierung von Spektren nach E_{Peak} anhand eines Beispiels. (a) 2881 gemessene Spektren eines Modellsystems aus Kapitel 6 werden nebeneinander in einem 2D-Plot dargestellt. Die Energie ist auf der y-Achse und die Intensität durch eine Farbskala gegeben. (b) Darstellung der Spektren aus (a) nachdem sie nach aufsteigender Peak-Energie sortiert wurden. Anstatt der Spektrum-Nummer wird auf der x-Achse eine Sortierungs-Nummer angegeben, die in (c) durch den tatsächlichen Wert von E_{Peak} ersetzt wird. Die Position des 0-0- und des 0-1-Übergangs werden durch gestrichelte blaue Linien angedeutet.

3.2.4 Polarisationsmessungen in Absorption

Mithilfe von Fluoreszenzintensität, Lebensdauer und Spektren, sowie der Korrelation dieser Kenngrößen, kann bereits ein umfassendes Bild des spektroskopischen Verhaltens einzelner Moleküle erstellt werden. Weitere Informationen über die untersuchten Systeme, insbesondere deren Morphologie, können jedoch nur mithilfe von Polarisationsmessungen in Absorption gewonnen werden. Für die Messung der sogenannten Anregungsanisotropie wird dazu die Polarisation des Lasers mithilfe von doppelbrechenden Medien beeinflusst.

Im Allgemeinen werden die untersuchten Systeme in dieser Arbeit mit zirkular polarisiertem Licht angeregt, um eine identische Anregung der Moleküle unabhängig von ihrer Ausrichtung in x-y-Richtung der Probe zu gewährleisten. Das führt zu einer vergleichbaren und im Mittel stabilen Emission, wie in Abbildung 3.6(a) schematisch dargestellt wird. Die PL-Intensität der beiden dargestellten Moleküle **1** und **2** ist trotz der unterschiedlichen Anordnung gleich. Um die Strukturen nach ihrer Ausrichtung in der Matrix zu untersuchen und insbesondere Aufschluss über ihre Morphologie zu erhalten, muss linear polarisiertes Licht verwendet werden. Falls die Systeme als gerade angenommen werden, ist bei Molekülen, die nicht entlang der Polarisationsachse des Laserlichtes ausgerichtet sind, eine vernachlässigbare Absorption (Siehe Gleichung (2.10)) und damit eine verschwindende Fluoreszenz anzunehmen. Eine entsprechende Situation wird schematisch für das Molekül **1** in Abbildung 3.6(b) vorgestellt. Besonders interessant ist daher die kontrollierte Rotation des linear polarisierten Laserstrahls um einen Winkel α . Dazu wird die Laseremission zunächst durch einen Glan-Thompson-Polarisator linear polarisiert und anschließend mit einem elektrooptischen Modulator¹⁹ (EOM) und zusätzlichen Verzögerungsplatten²⁰ gedreht [70]. Der entsprechende Teil des Versuchsaufbaus ist im Strahlengang des Diodenlasers in

¹⁹FastPulse Technology inc., 3079-4PW.

²⁰ $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Plättchen.

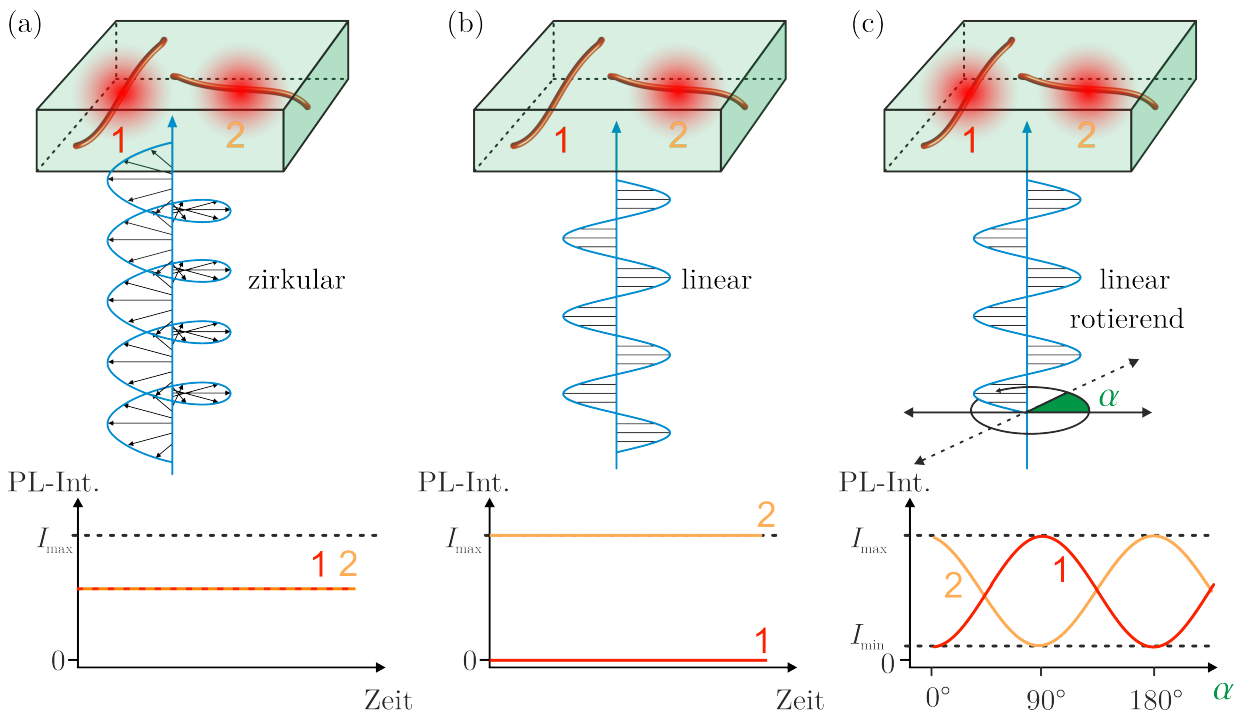


Abbildung 3.6: Variation der Anregungspolarisation und dessen Einfluss auf die Fluoreszenz der untersuchten Moleküle. (a) Eine zirkular polarisierte Anregung führt dazu, dass alle Moleküle, unabhängig von ihrer Ausrichtung, in x-y-Richtung gleichermaßen absorbieren können. Im vorliegenden Beispiel sind die Moleküle 1 (rot) und 2 (orange) um 90° gedreht dargestellt. Die erwartete Intensität der Photolumineszenz ist für beide Moleküle im Mittel konstant und identisch. (b) Bei Verwendung einer linearen Anregung werden selektiv diejenigen Moleküle bevorzugt angeregt, die sich entlang der Polarisationsachse des Laserlichts befinden. Für Molekül 1 ist eine Intensität der Emission von Null zu erwarten, während Molekül 2 für die gesamte Messzeit maximal angeregt wird und entsprechend emittiert. (c) Die Rotation eines linear polarisierten Laserstrahls führt zu einer Modulation der gemessenen Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Winkel α , um den die Polarisation gedreht wird. Aus den Maximal- und Minimalwerten der Intensität (I_{\max} und I_{\min}) lässt sich die Modulationstiefe M nach Gleichung 3.7 bestimmen.

Abbildung 3.1 eingebracht und ermöglicht eine Rotation der Polarisation des Anregungslichts in der x-y-Ebene der Probe. Eine Drehung um 360° erfolgt innerhalb eines ausgewählten Zeitrahmens, währenddessen die Intensität der Fluoreszenz einzelner Polymere als Funktion des Winkels α aufgetragen wird. Die winkelabhängige Intensität kann durch das Gesetz von Malus beschrieben werden [134]

$$I(\alpha) \propto 1 + M \cos[2(\alpha - \Phi)], \quad (3.6)$$

wobei M die Modulationstiefe der Anregungspolarisation und Φ den Richtungswinkel des gesamten Übergangsdipolmoments für maximale PL-Intensität beschreibt. Ein gestrecktes Molekül, wie in Abbildung 3.6(c) dargestellt, wird bei einer solchen Rotation der Laserpolarisation je nach Winkel α besser oder schlechter angeregt, sodass die Intensität der Emission oszilliert. Die Amplitude der Oszillation wird durch die Modulationstiefe M beschrieben

$$M = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (3.7)$$

welche aus der maximalen (I_{\max}) und minimalen (I_{\min}) Intensität der Moleküle bestimmt werden kann [135]. Der Zusammenhang kann genutzt werden um Rückschluss auf die Morphologie von Polymeren oder Aggregaten zu erhalten. Sind diese sehr geordnet, wie das Beispielpolymer **1** in Abbildung 3.7, werden die im Molekül enthaltenen Chromophore vergleichbar effektiv angeregt. Die Intensität der Emission ist daher stark vom Winkel des linear polarisierten Anregungslasers abhängig und es wird eine erhöhte Modulation gemessen (rote Kurve) [58]. Sind die Moleküle oder Aggregate ungeordnet, findet unabhängig vom Winkel α eine Anregung statt und die Modulationstiefe geht nach Gleichung 3.7 gegen Null. Ein Beispiel dafür wird schematisch durch das Aggregat **2** in Abbildung 3.7(b) gegeben. Die erhöhte mögliche Absorption in x-y-Ebene äußert sich in einem Rückgang der Modulationstiefe (orange Kurve). Für eine aussagekräftige Untersuchung der Morphologie von verschiedenen Systemen wird die Modulationstiefe M für jeweils mehrere Moleküle bestimmt und deren Verteilung in einem Histogramm betrachtet. Die Auswertung der Daten erfolgt mit einem von Dr. Bange bereitgestellten Labview-Skript.

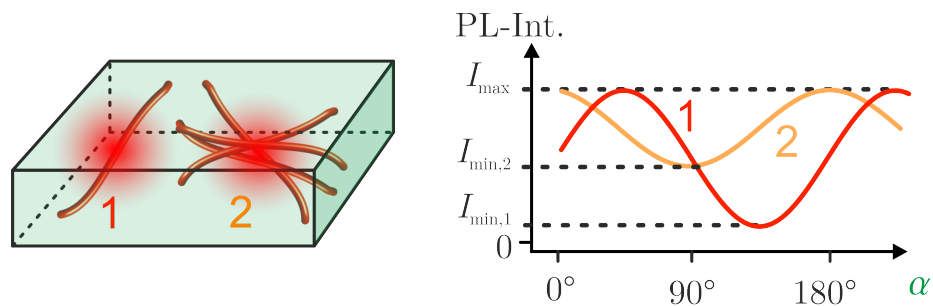


Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen der Modulationstiefe M und der Morphologie von einzelnen Molekülen und Aggregaten. Das Molekül **1** kann nur entlang einer Polarisationsachse Licht absorbieren, weshalb die Emission (rot) stark vom Winkel α der Anregungspolarisation abhängt. In einem etwas ungeordneteren Aggregat **2** ist eine Absorption entlang mehrerer Achsen möglich, weshalb die Modulation der Intensität mit α (orange) schwächer ausfällt.

3.2.5 Weitfeldmessungen

Obwohl die Anregungspolarisation der Moleküle, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, mithilfe des konfokalen Versuchsaufbaus gemessen werden kann, wird oftmals eine Weitfeldkonfiguration verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 3.8 skizziert, wobei im Gegensatz zu konfokalen Anregung eine Fokussierung des Lasers auf die rückseitige Fokusebene des Objektivs (gestrichelte Linie) durchgeführt wird. Dadurch leuchtet das Laserlicht die Probe parallel aus. Die folgende Emission wird anschließend durch einen dichroitischen Spiegel in eine EMCCD-Kamera²¹ geleitet, was im gelb hinterlegten Bereich der Abbildung dargestellt ist. Dort wird ein ungefähr $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ großer Ausschnitt der Probe abgebildet. Die Vergrößerung führt zu einer Auflösung von etwa 160 nm^2 pro Pixel, wodurch die Fluoreszenz der Moleküle in Form von beugungsbegrenzten Punkten mit einer Fläche von jeweils ca. 2×2 Pixeln abgebildet wird. Die Punkte werden anschließend mithilfe einer MATLAB-Software analysiert und die Modulation der Intensität in Abhängigkeit

²¹Andor iXON3 897.

von α vergleichbar zu Abschnitt 3.2.4 ermittelt [72,125,136]. So kann mit der Methode innerhalb kurzer Zeit eine hohe Anzahl an Molekülen untersucht werden. Eine direkte Gegenüberstellung dieser Methode sowie der konfokalen Bestimmung der Modulationstiefe ist für die in Kapitel 5 behandelten Modellsysteme in Anhang A zu finden.

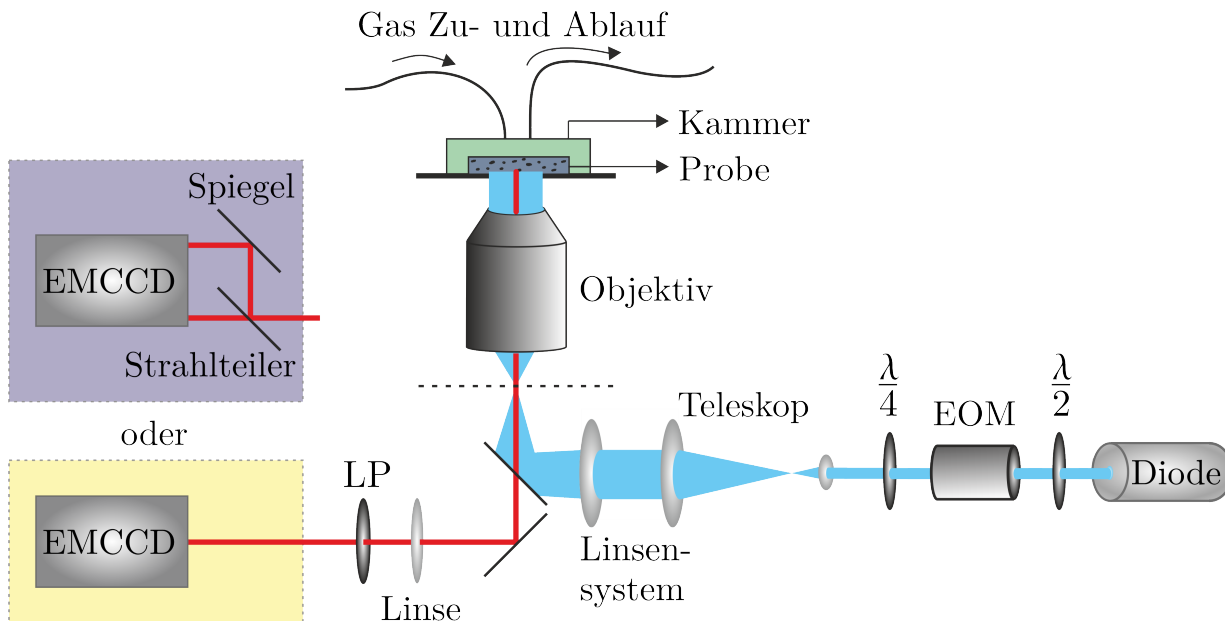


Abbildung 3.8: Weitfeldaufbau zur parallelen Anregung eines größeren Probenausschnittes. Der im Dauerstrichmodus betriebene Diodenlaser wird dazu auf die rückseitige Fokusebene des Objektivs (gestrichelte Linie) fokussiert. Die Photolumineszenz (rote Linie) wird in eine EMCCD-Kamera geleitet, wobei entweder ein $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ (gelb) oder zwei durch einen Strahlteiler aufgesplante $40 \times 80 \mu\text{m}^2$ (violett) Bilder aufgenommen werden können.

Das Einsetzen eines zusätzlichen Strahlteilers in den Weitfeldaufbau ermöglicht die spektrale Aufspaltung der gemessenen Bilder, was schematisch im violett hinterlegten Bereich in Abb. 3.8 dargestellt ist. Dadurch werden statt eines $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs zwei $40 \times 80 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen untersucht. Die Aufspaltung des Signals geschieht im Rahmen der vorgestellten Messungen durch das Einsetzen eines dichroitischen Spiegels. Die Signale der beiden Kanäle können übereinander gelegt werden, um eine farblich codierte Darstellung der PL zu erhalten. Durch Vergleich der Intensität des vom dichroitischen Spiegel der Trennwellenlänge 495 nm ²² (etwa $2,5 \text{ eV}$) transmittierten mit dem reflektierten Licht kann der Anteil an Emission mit hoher Wellenlänge ermittelt werden. Dieser wird als F_{rot} -Wert bezeichnet und als Verhältnis des Anteils roter Emission (I_{rot} für $E < 2,5 \text{ eV}$) im Vergleich zur gesamten Photolumineszenz ermittelt.

$$F_{\text{rot}} = \frac{I_{\text{rot}}}{I_{\text{gesamt}}} \quad (3.8)$$

²²AHF Analysenteknik, HC BS 495.

3.3 Absorption und Emission in Lösung

Grundsätzlich ist es vor der Betrachtung von Molekülen auf Einzelmolekülebene sinnvoll, die Proben zunächst in Lösung zu untersuchen. Dadurch wird ein erster Eindruck zur Absorption und Emission gewonnen, welcher bereits bei der Wahl der Anregungswellenlänge vonnöten ist. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrometer²³ aufgenommen. Emissionsspektren derselben Proben werden mithilfe eines Fluoreszenz-Spektrometers²⁴ nach Wahl einer entsprechenden Anregungswellenlänge gemessen.

Weiterhin ist es möglich, die Fluoreszenz-Quantenausbeute zu bestimmen [137]. Dazu wird eine von A. Williams et al. vorgeschlagene Vergleichsmessung mit einer Probe bekannter Quantenausbeute verwendet [138]. Die Probe sowie das Referenzmolekül werden unter identischen Bedingungen im Absorptions- und Emissionsspektrometer bei unterschiedlichen Konzentrationen vermessen. Zur Bestimmung der Quanteneffizienz Q wird die Absorption bei der gewählten Anregungswellenlänge gegen die integrierte Intensität der Emission aufgetragen. Die Steigung (Grad_R) des resultierenden Graphen ist proportional zur Quanteneffizienz des untersuchten Stoffes. Durch den Vergleich des Referenzmoleküls mit der Probe kann somit die Quantenausbeute nach Gleichung 3.9 bestimmt werden,

$$Q_X = Q_R \left(\frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_R} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_R^2} \right) \quad (3.9)$$

wobei R das Referenzmolekül und X die Probe beschreibt. Für die Bestimmung von Q in unterschiedlichen Lösungen, wird der Brechungsindex η der entsprechenden Lösung benötigt [137].

3.4 Anisotropie der Fluoreszenz

Weiterhin kann die Anisotropie der Fluoreszenz in Lösung bestimmt werden. Die Anregung der Moleküle erfolgt mit linear polarisiertem Licht während das Ausmaß der Polarisation der Emission $r(t)$ untersucht wird. Aufgrund der Ausrichtung von Übergangsdipolmomenten konjugierter Segmente kann diese auch in Lösung größer Null sein. Die Anisotropie ergibt sich aus einer zur Polarisation des Anregungslasers parallelen (I_{\parallel}) und vertikalen Intensität (I_{\perp}) durch folgenden Zusammenhang [92]:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (3.10)$$

$I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)$ entspricht der gesamten emittierten Intensität. Da die Anregung entlang der z-Achse polarisiert ist und angenommen wird, dass die Fluorophore symmetrisch zu dieser Achse emittieren, lässt sich $I_{\text{gesamt}} = I_X + I_Y + I_Z$ mit $I_Z = I_{\parallel}$ und $I_X = I_Y = I_{\perp}$ zum Ausdruck im Nenner von Formel 3.10 vereinfachen [92]. Aus geometrischen Überlegungen lässt sich zudem der maximal mögliche Wert von 0,4 für die Anisotropie eines beliebig orientierten Moleküls in Lösung herleiten. Dies ist genau dann der Fall, wenn Absorption

²³Lambda 650 von Perkin Elmer.

²⁴Horiba Jobin-Yvon Fluoromax 4.

und Emission kollinear sind, also die entsprechenden Dipole entweder parallel oder identisch sind. Eine Abweichung um einen Winkel β von der Kollinearität resultiert in einer Reduktion der Anisotropie $r(0)$

$$r(0) = \frac{2}{5} \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} \right) \quad (3.11)$$

$r(0)$ wird als fundamentale Anisotropie bezeichnet, da die Abwesenheit depolarisierender Effekte wie beispielsweise Rotationsdiffusion oder Energietransfer vorausgesetzt wird. Um bei einem Molekül mit paralleler oder gleicher absorbierender und emittierender Einheit eine maximale fundamentale Anisotropie von 0,4 zu erreichen, muss unter entsprechenden Bedingungen gemessen werden. Bei einer Untersuchung der Anisotropie bei Raumtemperatur in einem nicht-viskosen Lösungsmittel kann von einer Reduktion der fundamentalen Anisotropie ausgegangen werden [92].

Eine zeitaufgelöste Messung erlaubt die Untersuchung depolarisierender Effekte wie beispielsweise der Rotationsdiffusion. So kann ermittelt werden, in welchem Zeitbereich sich das Molekül nach der Absorption bis zur Emission in der Lösung bewegt. Zur Bestimmung von $r(t)$ wird meist die sogenannte L-Format Methode verwendet [92]. Der Versuchsaufbau dazu wird schematisch in Abbildung 3.9(a) dargestellt. Obwohl die Detektion vertikaler und horizontaler Emission nach vertikaler Anregung (I_{VV} und I_{VH}) zur Bestimmung der Anisotropie ausreicht soll zudem beides unter horizontaler Anregung (I_{HV} und I_{HH}) gemessen werden. Dies dient dazu, durch den Versuchsaufbau bedingte Unterschiede in der Detektion der Emissionspolarisation zu ermitteln und dem entgegenzuwirken. Mithilfe eines Korrekturfaktors G kann somit die Anisotropie bestimmt werden als

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - GI_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2GI_{VH}(t)} \quad \text{mit} \quad G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (3.12)$$

Als Anregungsquelle wird ein Titan-Saphir Femtosenkunden-Laser mit Frequenzverdoppler²⁵ verwendet. Mithilfe eines Glan-Thompson-Polarisators wird sichergestellt, dass dessen Emission vertikal linear polarisiert ist. Ein $\lambda/2$ -Plättchen ermöglicht eine Drehung der Polarisation, um eine horizontale Anregung der Probe zu ermöglichen, die in einer 10 mm Quarz-Küvette in Toluol gelöst ist. Die Konzentration der Probe wird so gering gewählt, dass zum einen keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen stattfinden und zum anderen die Emission im Detektor bei ausreichend gutem Signal-Rausch-Verhältnis gemessen wird. Ein Polarisator zwischen Probe und Detektor ermöglicht es zuletzt, den Anteil an vertikal und horizontal polarisierter Emission zu bestimmen. Zur Detektion wird ein Hamamatsu-Streak-System verwendet, das aus einem Spektrographen, einer Streak-Einheit und einer CCD-Kamera besteht²⁶. Darin wird zunächst der zu messende Lichtpuls durch einen Spalt auf die Photokathode der Streak-Röhre fokussiert und eine zur Intensität des einfallenden Lichts proportionale Anzahl an Elektronen ausgeschlagen. Diese werden anschließend beschleunigt und in Richtung eines Phosphorschirms geleitet. Eine mit der Frequenz des Anregungslasers synchronisierte Spannung streift den Elektronenstrahl von oben nach unten über den Schirm, wodurch eine zeitaufgelöste Betrachtung ermöglicht wird. Durch Veränderung der Frequenz

²⁵Chameleon Ultra II, Coherent Inc. und HarmoniXX, APE GmbH.

²⁶Bruker 520IS, Bruker Corporation; C5680, Hamamatsu Corporation, ORCA-ER CCD C4742-95 Hamamatsu Corporation.

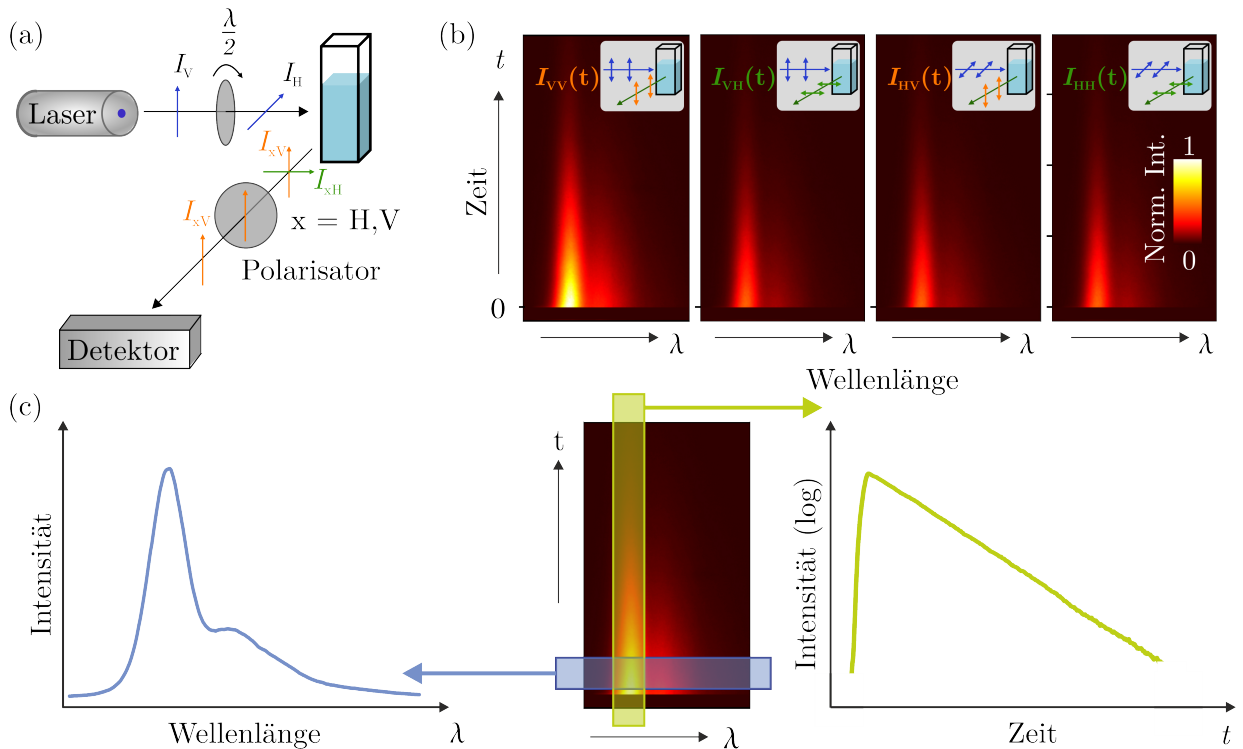


Abbildung 3.9: Bestimmung der Fluoreszenz-Anisotropie in Lösung. (a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung von $r(t)$ nach Gleichung (3.10). Ein $\lambda/2$ -Plättchen ermöglicht die Drehung des linear polarisierten Anregungslichts. Die Emission der Lösung wird durch einen Polarisator analysiert und die Intensität parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation bestimmt. (b) Es wird die Intensität I nach der Wellenlänge λ über die Zeit t für alle vier Fälle ($I_{VV}, I_{VH}, I_{HV}, I_{HH}$) aufgetragen. (c) Aus den Daten kann das Spektrum zu jedem Zeitpunkt t ermittelt werden (blaue Kurve). Zudem ermöglicht eine Betrachtung des Intensitätsabfalls über die Zeit eine Ermittlung der PL-Lebensdauer in Lösung.

der Spannung kann zwischen einem Zeitbereich von wenigen Pikosekunden ($\sim 0 - 150$ ps) bis zu zwei Nanosekunden gewählt werden. Die Kamera bildet abschließend ein Bild des Phosphorschirms ab, dessen Intensität durch einen Verstärker zusätzlich erhöht werden kann. In Abbildung 3.9(b) ist ein Beispiel einer solchen Intensitätsverteilung über $t \sim 1,5$ ns für jeweils vertikale und horizontale Detektion nach vertikaler und horizontaler Anregung dargestellt. Nach Ermittlung von G kann die Anisotropie des Stoffes nach Gleichung 3.10 bestimmt werden. Ebenfalls ist es möglich zu jedem Zeitpunkt t der Messung ein Spektrum, sowie für jede Wellenlänge λ einen Intensitätsabfall und damit die Fluoreszenzlebensdauer zu extrahieren, was in Abbildung 3.9(c) schematisch dargestellt wird.

3.5 Messung bei Tieftemperatur

Durch die Vielfalt an möglichen Messungen ist mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur eine umfassende Betrachtung der Eigenschaften und Wechselwirkungen in konjugierten π -Systemen möglich. Allerdings ist es insbesondere für die Untersuchung der kohärenten Coulomb-Kopplung in J- und HJ-Aggregaten notwendig, die Fluoreszenz auch bei unterdrückter thermischer Anregung zu untersuchen²⁷. Weiterhin ist eine Verringerung der Mobilität von Exzitonen von Vorteil, was Rückschlüsse auf die Stärke und Anzahl von Wechselwirkungen im untersuchten System gibt. Durch die temperaturbedingte Verringerung der Linienbreite können zudem molekülspezifische Vibrationsschwingungen identifiziert und sensitive zeitaufgelöste Prozesse, wie beispielsweise spektrale Diffusion, beobachtet werden [139,140].

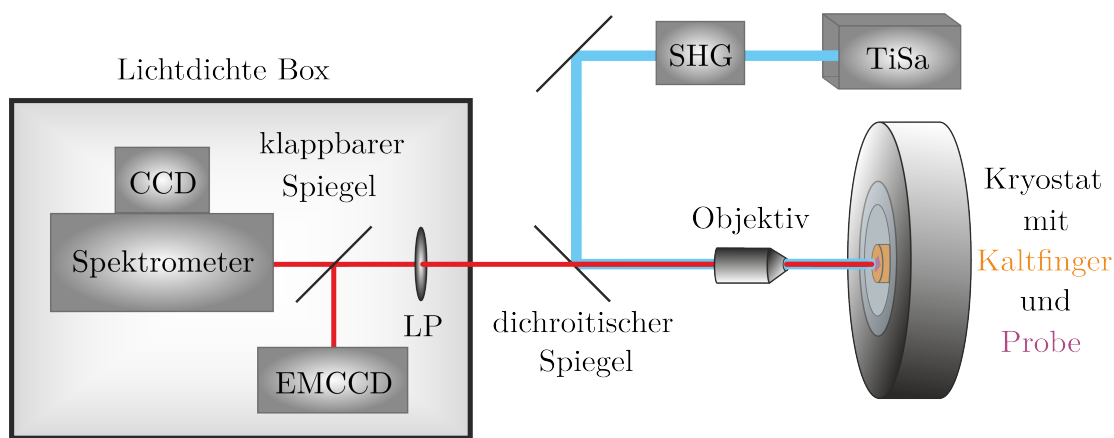


Abbildung 3.10: Aufbau zur Vermessung einzelner Partikel bei tiefen Temperaturen. Die Probe wird dazu mithilfe eines Klebers am Kaltfinger (orange) eines Kryostaten angebracht und mit einem Titan-Saphir-Laser (TiSa) und anschließender Frequenzverdopplung (SHG) angeregt. Die Emission (rot) wird durch ein Objektiv gesammelt und in eine lichtdichte Box geleitet, wobei ein Langpass der Filterung verbleibender Laserreflexe dient. Die Fluoreszenz der Partikel kann mit einer EMCCD-Kamera betrachtet werden, wobei mithilfe eines klappbaren Spiegels ebenso die Aufnahme von Spektren durch ein Gitterspektrometer mit CCD-Kamera ermöglicht wird.

Die Vermessung von einzelnen Molekülen bei tiefen Temperaturen bis zu unter 5 K beinhaltet neue Herausforderungen, die mit dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Versuchsaufbau nicht bewältigt werden können. Hierzu wird ein alternativer Versuchsaufbau verwendet, der in Abbildung 3.10 skizziert ist. Für eine kontrollierte Kühlung der Probe wird ein Kryostat verwendet, in welchem die Probe, umgeben von Hochvakuum mithilfe eines Klebers²⁸ auf einem Kühlfinger aufgebracht wird. Durch flüssiges Helium kann dieser auf unter 5 K gekühlt und mithilfe eines Heizelements auf gewählten Temperaturen gehalten werden. Die Anregung und Detektion der Probe erfolgt ähnlich zu dem im Abschnitt 3.2.5 vorgestellten Weitfeldaufbau. Aufgrund des Temperaturgradienten kann kein Ölimmersionsobjektiv verwendet werden, weshalb die Anregung durch ein optisches Fenster im Kryostaten erfolgt. Ein Positionierer ermöglicht eine Variation der Fokusebene des Objektivs. Die vom Laser

²⁷Siehe Kapitel 2.3.4.

²⁸Marabu Fixogum, Kleber auf Basis von Naturkautschuk und organischen Lösemitteln.

belichteten Bereiche der Probe können mithilfe einer EMCCD-Kamera erfasst werden. Ein verstellbarer Spiegel erlaubt die Umleitung der Fluoreszenz in ein Gitterspektrometer mit verstellbarem Gitter²⁹, das die Aufnahme von Spektren unterschiedlicher Auflösung ermöglicht. Um einzelne Partikel gezielt untersuchen zu können, wird der Kryostat auf einem x-y-Positionierer angebracht. Nachdem das Spektrometer entsprechend justiert wurde, kann mithilfe des Bildes der EMCCD-Kamera die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls in dessen Spalt geleitet werden. Die Bereitstellung eines adäquaten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses stellt die Hauptanforderung an den Versuchsaufbau dar, welche durch die, bei tiefen Temperaturen oftmals stark verringerte, Emissionsintensität der einzelnen Systeme erschwert wird. Zudem muss ein Substrat-Glas verwendet werden, das gut wärmeleitend und möglichst frei von Defekten ist.

Die Verwendung von Saphirglas hat sich als besonders sinnvoll herausgestellt. Es besitzt eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit und ist in hoher Reinheit erhältlich. Bei Anregung mit sichtbarem Licht der Wellenlängen 400–450 nm, das für die Untersuchung der Moleküle verwendet wird, ist das Saphirglas aufgrund kleiner Verunreinigungen mit Chrom optisch anregbar und emittiert Photonen der Wellenlängen 694,3 nm (\bar{E}) oder 692,9 nm ($2\bar{A}$)[141,142]. Die Emission liegt außerhalb des Spektrums der zu untersuchenden Moleküle und kann bei Bedarf durch einen 650 nm Kurzpassfilter aus der Detektion entfernt werden. Die spektrale Betrachtung der diskreten Linien kann dazu genutzt werden, um das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu prüfen und die minimal erreichbare Linienbreite zu ermitteln. Ferner ist die Besetzung des entarteten 2E -Niveaus temperaturabhängig und kann bei thermischem Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Abhängigkeit ermittelt werden

$$\frac{N(2\bar{A})}{N(\bar{E})} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und $\Delta E = E_{2\bar{A}} - E_{\bar{E}} = 3,61$ meV die Energiedifferenz der beiden Energieniveaus beschreibt [142,143]. Mithilfe des Verhältnisses der Intensitäten beider Spektrallinien kann somit auf die Temperatur des Substrat-Glases zurückgeschlossen werden. Eine Vermessung dieser Linien in der Fokusebene der Moleküle gibt einen zusätzlichen Aufschluss, ob die tatsächliche Temperatur durch den am Kaltfinger angebrachten Sensor zuverlässig wiedergegeben wird.

Dies wird bei Betrachtung der Rubinlinien von zwei unterschiedlichen Proben in Abbildung 3.11 deutlich. Es wird mit einer Wellenlänge von 440 nm angeregt und Spektren aufgenommen. In Abbildung 3.11(a) wird die x-Achse um 2,5 meV verschoben, sodass die energetischen Positionen von \bar{E} und $2\bar{A}$ mit Literaturwerten übereinstimmen. Die Abweichung ist auf eine falsche Kalibrierung des Spektrometers zurückzuführen. In Teilabbildung 3.11(b) werden die tatsächlich gemessenen Energiewerte auf der x-Achse beibehalten. Für Probe 1 (dunkelblau) ist in Abb. 3.11(a) erkennbar, dass die Intensität des höherenergetischen Übergangs aus dem Niveau $2\bar{A}$ verschwindet. Es findet demnach nur eine geringe Boltzmann-Besetzung des Zustandes statt und die Temperatur der Probe ist entsprechend gering. Für Probe 2 (hellblau) ist eine erhöhte Intensität des $2\bar{A}$ -Übergangs erkennbar. Aus dem Verhältnis der Intensitäten beider Übergänge lässt sich nach Formel 3.13 eine Temperatur von etwa $T = 12$ K für Probe 2 berechnen. Nach dem Sensor des Kryostaten sollte die Temperatur beider Proben jedoch Werte unter 4 K annehmen. Für die im experimentellen Teil dieser

²⁹Es besteht die Auswahl zwischen 1501/mm, 6001/mm und 12001/mm.

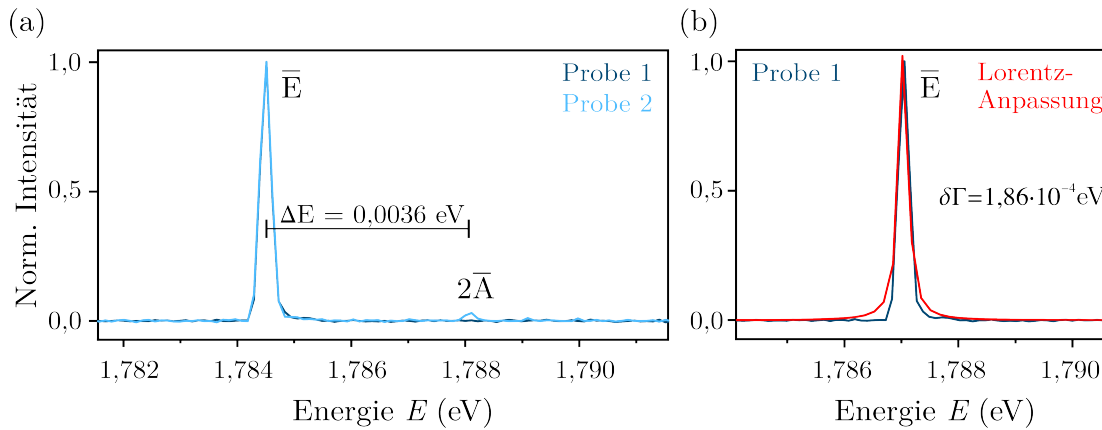


Abbildung 3.11: (a) Bestimmung der Temperatur mithilfe von der Rubinlinien in Saphirglas. Es werden die Spektren von zwei verschiedenen Proben verglichen und aus dem Verhältnis der Intensitäten nach Gleichung 3.13 die Temperatur bestimmt. (b) Ermittlung von $\delta\Gamma$ der \bar{E} -Rubinlinie von Probe 1 (dunkelblau) mithilfe einer Lorentz-Anpassung (rot).

Arbeit vermessenen Proben wird die Temperatur mithilfe der vorgestellten Methode abgeschätzt. Da die Bestimmung der Intensität des $2\bar{A}$ -Übergangs aufgrund des Rauschens zunehmend fehlerbehaftet ist, soll auf eine individuelle Bestimmung und Angabe der Temperatur verschiedener Proben verzichtet werden. Für alle Tieftemperaturdaten wird $T = 5\text{ K}$ angegeben, wobei ein Messfehler von mindestens $\pm 3\text{ K}$ anzunehmen ist.

In Abbildung 3.11(b) wird die Rubinlinie des Übergangs von \bar{E} aus Probe 1 (dunkelblau) genutzt, um die Auflösungsgrenze des Spektrometers mit $12001/\text{mm}$ -Gitter zu bestimmen. Mithilfe einer Lorentz-Anpassung kann eine minimale Halbwertsbreite der Spektren von $< 0,2\text{ meV}$ bestimmt werden.

4 Modellsysteme

Neben der Einrichtung eines adäquaten Versuchsaufbaus, ist zur Untersuchung der kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung die Wahl eines passenden Modellsystems von Bedeutung. Zunächst muss ein System gewählt werden, das eine ausreichend ausgedehnte Konjugation aufweist, sodass die Absorption und Emission in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben wird. Dazu eignen sich beispielsweise Poly(*para*-phenylenethinylen)e besonders gut, da sie leicht synthetisierbar, photophysikalisch stabil und sensitiv gegenüber Änderungen ihrer Umgebung und besonders ihrer Konformation sind [144]. Da gezielt isolierte Eigenschaften oder Wechselwirkungen zwischen Chromophoren der Moleküle untersucht werden sollen, ist es notwendig, das Modellsystem entsprechend anzupassen. Damit können Wechselwirkungen, die nicht im Fokus des Interesses stehen, systematisch ausgeschlossen werden.

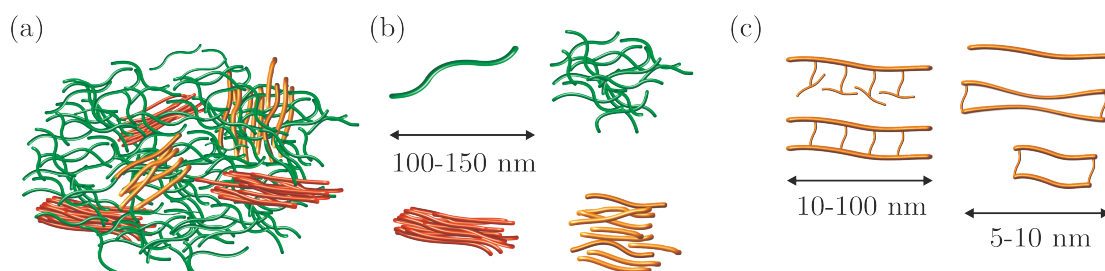


Abbildung 4.1: (a) Schematische Darstellung eines Polymerfilms, der aus vielen einzelnen Polymerketten besteht, die entweder ungeordnet nebeneinander liegen (grün) oder unterschiedlich gekoppelte Komplexe (orange, rot) ausbilden können. (b) Eine Untersuchung von Aggregaten und einzelnen Molekülen erlaubt eine Reduktion der Heterogenität des Films. So können unterschiedlich gekoppelte Nanopartikel einzeln untersucht und deren Photolumineszenz-Verhalten unterschieden werden. (c) Oligomere mit einer Ausdehnung von 5 nm bis über 100 nm. Die multichromophoren Makromoleküle erlauben eine Fokussierung auf bestimmte Kopplungsmechanismen.

Ein schematischer Überblick über die verwendeten Modellsysteme ist in Abbildung 4.1 vorgestellt. In (a) wird ein hochkonzentrierter Molekülfilm aus langen konjugierten Polymerketten betrachtet, in dem eine Vielzahl von Wechselwirkungen stattfinden können. Eine optische Anregung des Films resultiert daher in einer sehr heterogenen Emission, die sich aus unterschiedlich gekoppelten Teilbereichen zusammensetzt. Zur Verringerung der Heterogenität werden in einem nächsten Schritt Aggregate hergestellt, die multimolekulare Nanopartikel aus etwa 10-20 konjugierten Polymeren beschreiben (Abbildung 4.1(b)). Die Anordnung der Moleküle wird durch eine sogenannte Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA¹) ermöglicht und kann bis zu einem gewissen Grad durch Manipulation der Ausgangsbedingungen kontrolliert werden [77]. So wird eine eingehende Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten und deren Vergleich zu ungekoppelten

¹Aus dem Englischen: Solvent vapor annealing.

Molekülen ermöglicht. Obwohl diese mesoskopischen Systeme bereits eine Fokussierung auf isolierte Wechselwirkungen erlauben, sind dennoch Heterogenitäten, die sich schlicht auf die Größe des Systems und dessen Herstellungsverfahren zurückführen lassen, nicht auszuschließen. Neben den Polymeren und deren Aggregaten werden aus diesem Grund Oligomere (4.1(c)) mit unterschiedlichen Formen untersucht, die einen detaillierteren Einblick auf die einzelnen Kopplungsmechanismen und deren Wechselwirkung ermöglichen.

4.1 Oligomere

Zur Untersuchung des Auftretens von kohärenter Kopplung in konjugierten Systemen ist es sinnvoll, zunächst gut kontrollierbare Modellsysteme zu betrachten. So werden nicht nur die Anzahl der möglichen Konfigurationen und Wechselwirkungen aufgrund der Größe des Systems verringert, sondern auch die isolierte Fokussierung auf einzelne Kopplungsmechanismen ermöglicht. Dies wurde beispielsweise bereits von T. Stangl *et al.* genutzt, um die Stärke von H-Kopplung in klammerartigen Strukturen mit unterschiedlichem Abstand zu untersuchen [72]. Die konjugierte Sequenz Poly(*para*-phenylenethinylen-butadiinylen) bildet die Grundlage für alle in dieser Arbeit verwendeten Modellsysteme und wird im Folgenden als PPEB abgekürzt. Es handelt sich um eine Bindung von substituierten Benzolringen mit Kohlenstoffdreifachbindungen, was die Ausbildung eines ausgedehnten π -Elektronensystems ermöglicht [144].

4.1.1 Leiterstrukturen

Es werden zunächst unterschiedlich lange leiterartige Strukturen betrachtet, die durch Querstreben zwischen zwei konjugierten Strängen eine besonders hohe Rigidität aufweisen sollen. Als Grundlage zur Synthese dazu dienen H-förmige Moleküle, wie in Abbildung 4.2(a) dargestellt [145]. Die Strukturen wurden von S. Meißner am Kekulé-Institut für organische Chemie und Biochemie in Bonn durch eine sogenannte Glaser-Kopplung polymerisiert [71]. Bei einer solchen Reaktion entstehen Oligomere mit entweder vier ($n=4$) oder acht ($n=8$) Wiederholeinheiten sowie Polymere mit $n=30-50$ (Abbildung 4.2 (b))². Spezielle Komplexe, die als Schutzgruppen³ bezeichnet werden, verhindern auf einer Seite des Polymerstranges die Glaser-Kopplung an den Dreifachbindungen. Die Bindung kann durch die Entfernung der Schutzgruppen anschließend ermöglicht werden. Durch eine darauffolgende reißverschlussartige Reaktion verbinden sich die offenen Segmente und es entstehen geschlossene Leiter-Strukturen unterschiedlicher Länge, wie in Abbildung 4.2(c) dargestellt.

Die H-förmigen Moleküle in 4.2(a) werden als Monomere definiert, weshalb die aus vier Wiederholeinheiten bestehenden Oligomere mit einer Länge von 10 nm im Folgenden als Tetramere und diejenigen mit acht Wiederholeinheiten und einer Länge von 20 nm als Oktamere bezeichnet werden. Je nachdem, ob die Schutzgruppen eine Reißverschlussreaktion verhindern oder nicht, wird zudem zwischen „offen“ und „geschlossen“ unterschieden. Die entstehenden Polymere mit einer Länge von 75 nm bis 125 nm werden als „offene“ bzw.

²Die Ausdehnung und Reinheit der Systeme wird mithilfe ausführlicher Gel-Permeations-Chromatographie sowie NMR-Messungen überprüft, wie den Zusatzmaterialien zu Referenz [71] entnommen werden kann.

³CPDIPS (3-Cyanopropyl-diisopropylsilyl [146]).

„geschlossene“ Polymer-Leitern bezeichnet. Zur Veranschaulichung der Strukturen wird in Abbildung 4.2(d) zudem die gesamte Strukturformel des offenen und geschlossenen Tetramers dargestellt. Die Verbindungssegmente können bei offenen Strukturen rotieren, was in der Abbildung schematisch angedeutet wird. Zur Herstellung von Einzelmolekül-Proben für Messungen an den Leiterstrukturen wird als Matrixmaterial PMMA und eine Schichtdicke von etwa 50-100 nm gewählt.

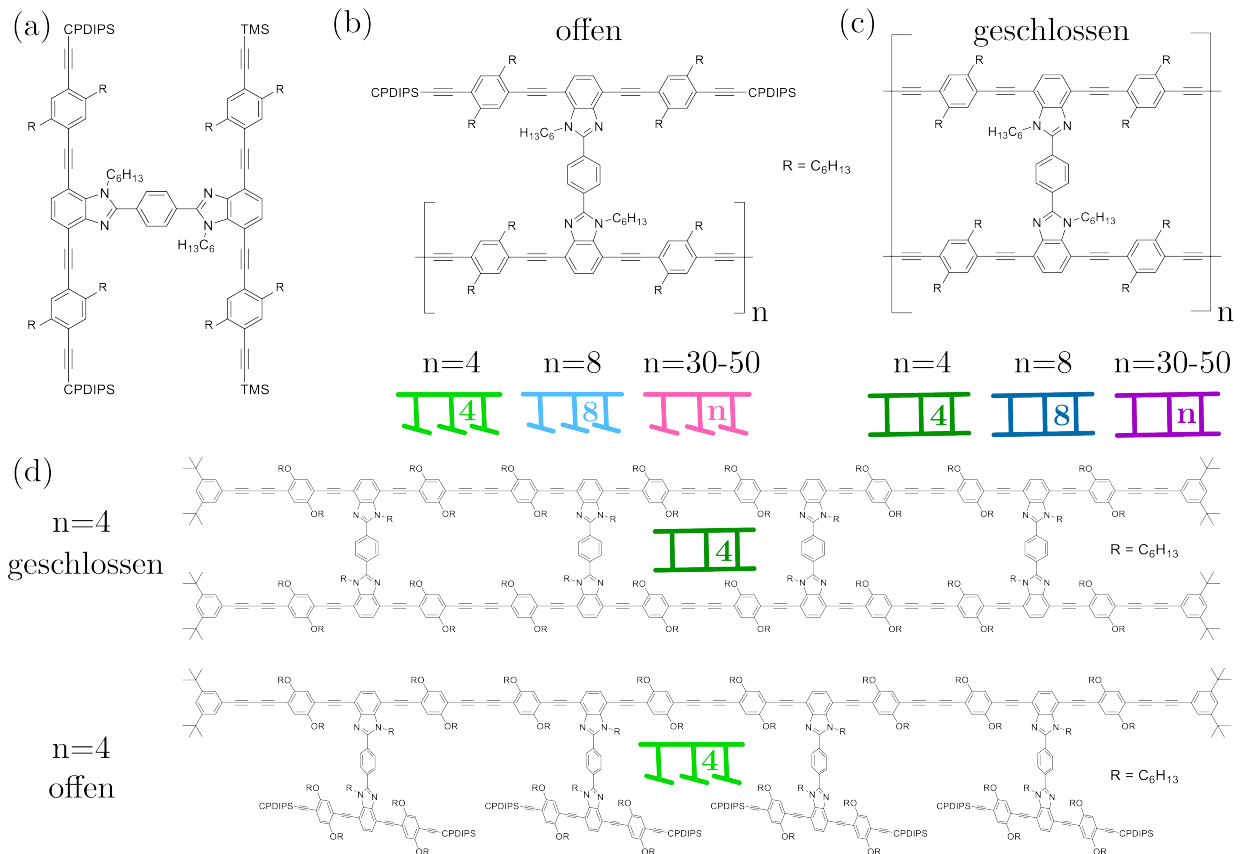


Abbildung 4.2: (a) Ausgangsbasis für die untersuchten leiterartigen Strukturen ist ein H-förmiges Molekül. Es besteht aus zwei parallelen PPEB-Einheiten, die durch ein Verbindungssegment am mittleren Benzolring verbunden sind. (b) Durch Glaser-Kopplung können mehrere der H-förmigen Einheiten verbunden und Oligomere erzeugt werden. CPDIPS-Schutzgruppen verhindern eine Bindung, sodass die Strukturen an einer Seite offen bleiben. (c) Durch Entfernung der Schutzgruppen kann die Glaser-Kopplung an beiden Polymersträngen zwischen den PPEB-Einheiten stattfinden und die gezeigte geschlossene Struktur entstehen. Für jedes Modellsystem wird eine schematische Zeichnung in einer bezeichnenden Farbe vorgestellt, die im Rahmen der Arbeit zur Identifikation verwendet wird. (d) Beispiel der vollständigen Struktur eines offenen und geschlossenen Tetramers mit $n=4$.

4.1.2 Klammerstrukturen

Weiterhin soll das Kopplungsverhalten zwischen Chromophoren in definierten Makromolekülen untersucht werden, wozu die bereits erwähnte Referenz [72] als Grundlage dient. Es werden dazu verschiedene Modellsysteme unterschiedlicher Länge mit der Möglichkeit zur Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen parallelen Segmenten eines Moleküls gewählt, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Für einen Vergleich der Moleküle soll folgende Nomenklatur dienen. Die untersuchten 5 nm-Oligomere mit zwei Wiederholeinheiten werden als „kurze“ und die 10 nm-Strukturen mit vier Wiederholeinheiten als „lange“ Moleküle bezeichnet. Obwohl es sich bei der Struktur in Abbildung 4.3(a) nach Definition um ein Tetramer handelt, wird es im Folgenden als Monomer bezeichnet. Dadurch soll eine Verwechslung mit dem Tetramer aus Abschnitt 4.1.1 verhindert werden. Ein Dimer beschreibt im Rahmen dieses Kapitels, wie in Referenz [72], nicht die Verknüpfung zweier Wiederholeinheiten zu einer Kette, sondern die Verbindung von zwei Ketten. Je nach Länge der Ausgangskette wird das entstehende Dimer als „lang“ (b) oder „kurz“ (c) bezeichnet. Zudem wird ein kurzes Trimer betrachtet, das mit 5 nm eine vergleichbare Länge zum kurzen Dimer aufweist. Der Abstand benachbarter Segmente wird mit 0,7 nm erhöht. Für alle Modellsysteme werden Skizzen eingeführt, die zusätzlich zu den Strukturen in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Im experimentellen Teil der Arbeit wird dadurch eine schnelle Zuordnung von Messergebnissen und Modellsystemen ermöglicht. Die Synthese der Modellmoleküle, die von Klaas Remmersen vom Kekulé-Institut für organische Chemie und Biochemie in Bonn durchgeführt wurde, wird eingehend in der zusätzlichen Information der Referenzen [72,73] und [74] erläutert. Zur Vermessung auf Einzelmolekülebene werden die Klammerstrukturen in Polystyrol eingebettet und eine Schichtdicke von etwa 50-100 nm gewählt.

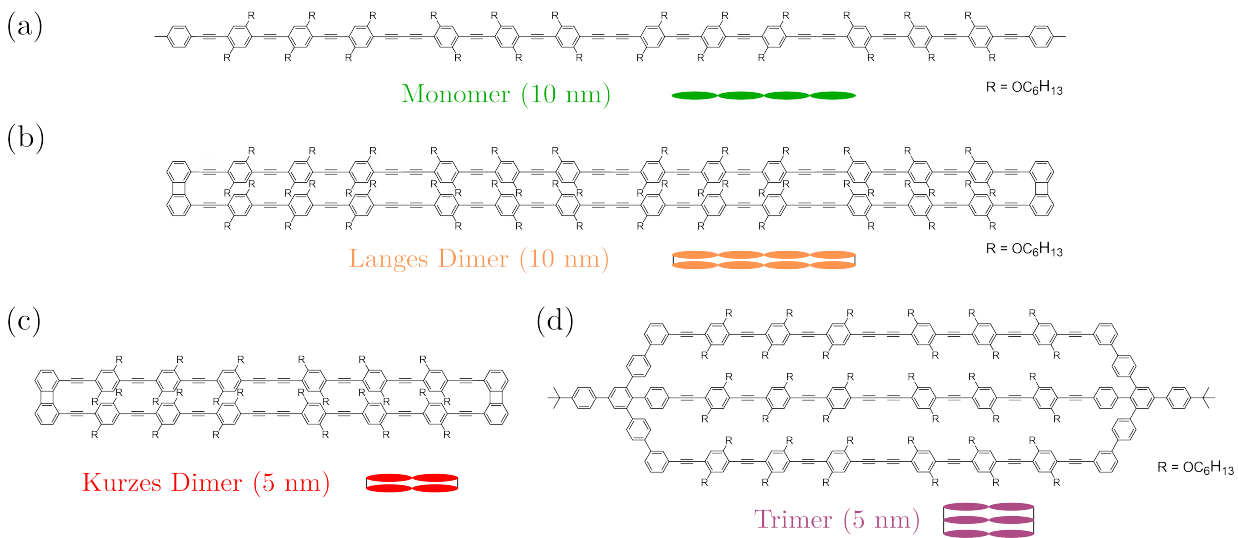


Abbildung 4.3: (a) Strukturformel des 10 nm langen Monomers mit vier PPEB-Wiederholeinheiten. (b) Darstellung eines Dimers gleicher Länge, mit einem Abstand von etwa 0,46 nm zwischen den konjugierten Ketten. Diese werden durch Verbindungssegmente an den Moleküleenden fixiert. (c) Kurzes Dimer mit einer Länge von 5 nm, ebenfalls mit einem Abstand von 0,46 nm zwischen den Ketten. (d) Struktur des Trimers mit 0,7 nm Abstand zwischen den einzelnen 5 nm langen Segmenten. Es wird ebenfalls für alle Modellsysteme eine schematische Darstellung der Moleküle sowie eine bezeichnende Farbe vorgestellt.

4.2 Polymere und Aggregation

Zur Ausbildung von multimolekularen Aggregaten werden konjugierte Polymere aus PPEB verwendet, die etwa 30-60 Wiederholeinheiten aufweisen. Eine solche Einheit aus drei Benzolringen mit jeweils zwei substituierten Seitenketten und vier Dreifachbindungen ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Zur Erzeugung von Aggregaten unterschiedlicher Morphologie werden die Seitenketten während der Synthese abgeändert. Bevor auf die Aggregation der Polymere mithilfe von Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA) eingegangen wird, sollen die zugrundeliegenden Modellsysteme kurz vorgestellt werden.

4.2.1 PPEB-Polymere

Es werden zunächst Poly(*para*-phenylenethinylen-butadiinylen)e mit ca. 40 Wiederholeinheiten und einem Molekulgewicht von etwa $M_n = 40$ kDa untersucht (4.4(a)). Eine Variation der Morphologie bei Anordnung der Moleküle in einem Polymerfilm und in Aggregaten wird durch die Herstellung von PPEBs mit unterschiedlichen Seitenketten ermöglicht. Das PPEB mit Hexyloxy-Seitenketten in Abbildung 4.4(a) wird im Folgenden als PPEB₁ bezeichnet. Für dasjenige mit Ethyl-Hexyloxy-Seitenketten in 4.4(b) wird die Bezeichnung PPEB₂ und für das PPEB mit stark verzweigten Seitenketten in 4.4(c) PPEB₃ eingeführt. PPEB₂ weist eine Masse von $M_n = 66$ kDa auf, während für PPEB₃ etwa $M_n = 77$ kDa gilt. Durch Berechnung der theoretischen Masse einer Wiederholeinheit und einem Vergleich mit dem experimentell ermittelten M_a lässt sich zudem die Anzahl n der Wiederholeinheiten bestimmen. Für PPEB₂ ergibt sich $n=60$ und für PPEB₃ $n=29$, was näherungsweise vergleichbar zur Anzahl an Wiederholeinheiten von PPEB₁ ist. Da die Ausbildung der Chromophore ausschließlich auf dem konjugierten System des Polymer-Rückgrats möglich ist, sollte eine vergleichbare Photolumineszenz der einzelnen Moleküle gegeben sein.

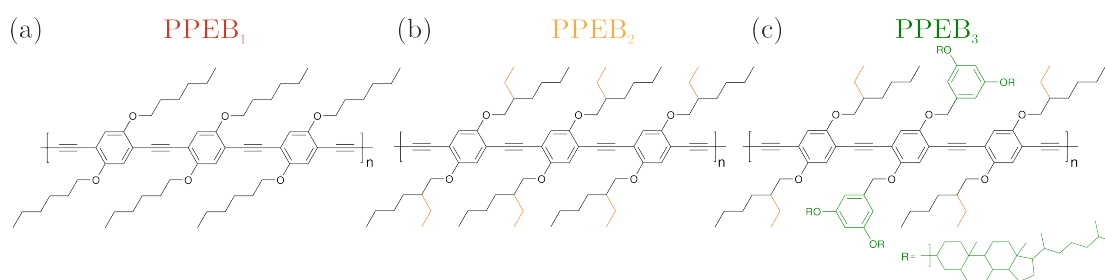


Abbildung 4.4: Strukturformeln der verwendeten Poly(*para*-phenylenethinylen-butadiinylen)e. (a) PPEB₁ (rot) weist mit Hexyloxy-Einheiten die kleinsten Seitenketten auf. (b) In PPEB₂ werden diese durch zusätzliche Ethyl-Ketten (orange) erweitert. (c) Für PPEB₃ übersteigt die Masse der Seitenketten (grün) diejenige einer einzelnen Wiederholeinheit.

Alle vorgestellten Polymere wurden von K. Remmerssen und D. Laux vom Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn synthetisiert. Die angegebenen Werte für die Masse sowie die Anzahl der Wiederholeinheiten wurden mit bereitgestellten Gel-Permeations-Chromatographie-Daten ermittelt und im Rahmen der Referenzen [79] und [75] veröffentlicht. Zur Untersuchung der Polymere wird eine PMMA-Matrix verwendet.

Die Schichtdicke wird mit 200-250 nm im Vergleich zu den Oligomer-Proben erhöht. Grund dafür ist die Ermöglichung einer höheren Beweglichkeit für die Ausbildung von Aggregaten im Rahmen einer SVA [76].

4.2.2 Lösungsmitteldampfbehandlung

Um bei der Einzelmolekülspektroskopie einen ausreichenden Abstand der Moleküle untereinander sowie ein Kollabieren der Ketten in ungeordnete Knäuel zu verhindern, werden die Polymere, wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, in eine Matrix eingebettet. Beim Prozess des Aufschleuderns und dem anschließenden Verdampfen des Lösungsmittels können die Polymere eine unterschiedlich geordnete Morphologie aufweisen [77,147]. Zur Beeinflussung des Zustandes soll die Matrix unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln wieder angelöst werden. Deren Menge wird so gering gewählt, dass das Matrix-Polymer nicht vollständig gelöst, sondern nur viskos wird. Die Ketten können sich dadurch strecken und einen Gleichgewichtszustand einnehmen, der nach Beendigung der Lösungsmittelbehandlung bestehen bleibt [147]. Weiterhin können die Moleküle in der Matrix diffundieren und Agglomerationen bilden. Wie der Prozess genutzt werden kann, um auf kontrollierte Art und Weise Aggregate zu erzeugen, wurde bereits von J. Vogelsang *et al.* eingehend untersucht [76]. Es konnte gezeigt werden, dass eine gezielte Wahl der verwendeten Lösungsmittel sowie deren Verhältnis die Größe und Morphologie der entstehenden Agglomerationen beeinflusst. Der Aggregations-Prozess kann durch die sogenannte Ostwald-Reifung beschrieben werden. Dabei handelt es sich um einen thermodynamischen Prozess, der auf dem Löslichkeitsverhalten verschieden großer Strukturen basiert. Die unterschiedliche Löslichkeit führt in diesem Modell zu einem Materialstrom, der zu Ansammlungen von Molekülen führt. Die minimale Größe eines stabilen Aggregats wird durch einen kritischen Radius R_K festgelegt. Mathematisch lässt sich R_K darstellen durch [148]

$$R_K = \left(\frac{2\sigma}{k_B T} \right) \nu \frac{C_\infty}{C - C_\infty} \quad \text{für } C > C_\infty \quad (4.1)$$

wobei C die Konzentration der Polymere und C_∞ deren Sättigungslimit angibt. Das atomare oder molekulare Volumen der Lösung wird durch ν beschrieben, während σ die Phasenbeziehung der Oberflächenspannung von Polymer und Lösungsmittel beschreibt. In dem Fall wird die PMMA-Matrix ebenfalls zu den Lösungsmitteln gezählt. Zur Herstellung deterministischer Aggregate, wird nach [76] die Konzentration C konstant gehalten und die Sättigungskonzentration variiert. C_∞ ist abhängig davon, ob ein Lösungsmittel die Moleküle schlecht (L_s) oder gut (L_g) löst. Durch eine entsprechende Wahl der Lösungsmittel und damit durch Anpassung des Quotienten L_g/L_s wird C_∞ variiert [76]. Für kleine L_g/L_s folgt ein geringer R_K , weshalb sich hier viele kleine Aggregate bilden und wenige einzelne Moleküle nicht aggregieren. Wird das Verhältnis der Lösungsmittel größer, so steigt der erwartete kritische Radius, was eine Ausbildung größerer Aggregate mit mehr verbleibenden Einzelmolekülen zur Folge hat [76]. Für $C_\infty \rightarrow C$ konvergiert R_K gegen unendlich und es bilden sich keine stabilen Aggregate mehr. Der Zusammenhang ist graphisch in Abbildung 4.5 dargestellt, wobei Aceton als schlechtes und Chloroform als gutes Lösungsmittel angenommen wird [149,150]. Bei gleicher Anfangskonzentration kann demnach durch Variation des Lösungsmittelverhältnisses die Größe der Aggregate bestimmen [76]. Für die vorge-

stellten Messungen werden Aggregate bestehend aus ca. 10-20 Molekülen erzeugt⁴. Eine geringfügige Variation der Größe wird durch eine Abweichung der Anfangskonzentration begründet.

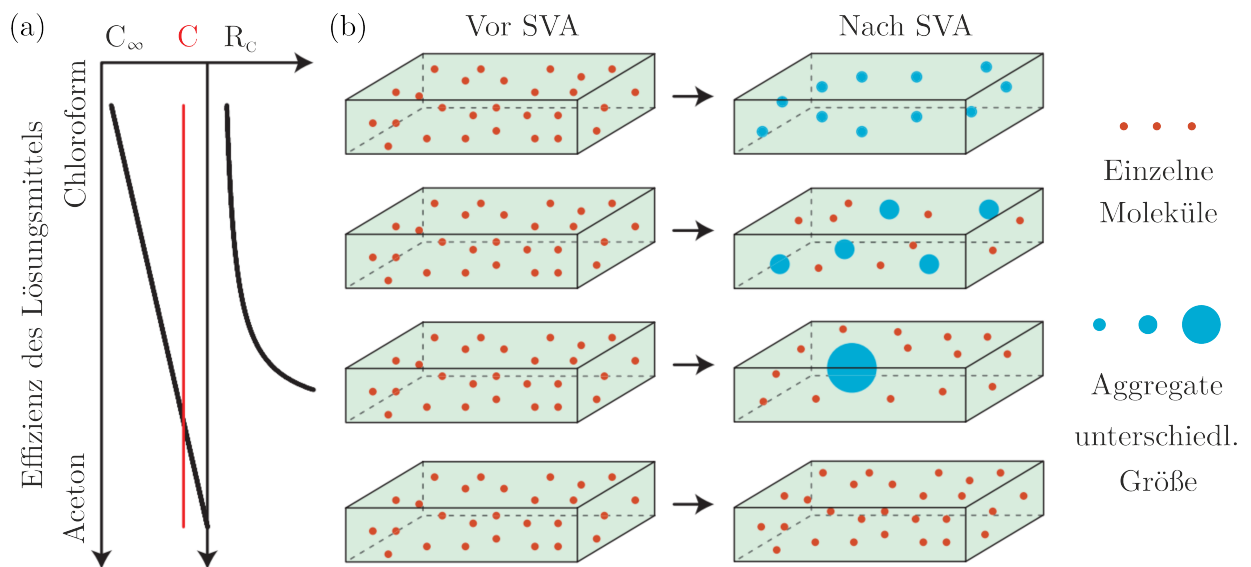


Abbildung 4.5: Erzeugung deterministischer Aggregate durch Anpassung der Sättigungskonzentration C_∞ bei gleichbleibender Stoffkonzentration C , entnommen und abgeändert aus [76]. Wie in (a) dargestellt, ist C_∞ direkt proportional zum Verhältnis der Lösungsmittel Aceton und Chloroform. Mithilfe der Formel (16) lässt sich daraus der kritische Radius R_K bestimmen. In (b) wird schematisch beschrieben, wie sich bei gleicher Ausgangssituation (je nach Sättigungslimit) unterschiedlich große Aggregate ausbilden.

Die Dampfbehandlung der Probe zur Herstellung der Aggregate erfolgt durch eine Anreicherung von Stickstoff mit Lösungsmittel. Dazu wird das Gas durch zwei Gaswaschflaschen mit jeweils 100 ml flüssigem Lösungsmittel geleitet. Zur Erzeugung der verwendeten Aggregate, wird die Probe 25 Minuten lang einem mit Chloroform und Aceton angereichertem Stickstofffluss ausgesetzt. Dessen Flussgeschwindigkeit durch die Gaswaschflaschen beeinflusst, wie viel Lösungsmittel die Probe erreicht. Je schneller die Flussgeschwindigkeit ist, desto weniger Lösungsmittel wird aufgenommen. Die Wahl einer Geschwindigkeit von 10 sccm^5 stellt sicher, dass eine genügend große Menge Chloroform und Aceton auf die Probe geleitet wird. Die anschließende Trocknung der Probe nach der Lösungsmitteldampfbehandlung erfolgt durch Stickstoffzufluss ebenfalls mit einer Geschwindigkeit von 10 sccm , um den Druck auf die Probe konstant zu halten.

Neben der Ostwald-Reifung, die eine geordnete Ausbildung von Aggregaten ermöglicht, kann eine Koaleszenz der Systeme auftreten. Dabei formen sich ungeordnete Klumpen aus zunächst Ostwald-gereiften Molekülen [78].

⁴Die Bestimmung der Werte erfolgt durch Betrachtung der Fluoreszenz in zweidimensionalen Bildern, wie in Abbildung 3.2 vorgestellt. Ein Zählen der Punkte vor und nach der SVA ermöglicht eine Abschätzung der Anzahl an Molekülen pro Aggregat.

⁵Aus dem Englischen: „Standard cubic centimetre per minute“.

4.3 Schwingungen in PPEB

Im letzten Abschnitt der Einführung verwendeter Modellsysteme sollen die in Strukturen aus PPEB möglichen Schwingungen kurz eingeführt werden. Da alle verwendeten Makromoleküle und multimolekularen Nanopartikel aus einem PPEB-Grundgerüst bestehen, sollten die möglichen Schwingungsmoden für alle Systeme annähernd vergleichbar sein. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 eingeführt, sind hauptsächlich Schwingungen des Kohlenstoffgrundgerüsts für Vibrationsübergänge verantwortlich. Um diese in PPEB zu untersuchen, werden bestehende Messungen von M. Walter *et al.* verwendet, der eine simultane Messung von Photolumineszenz und oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERRS⁶) durchgeführt hat [151,152]. Die entsprechenden Daten aus [151] werden in Abbildung 4.6 in modifizierter Form, dargestellt. Es handelt es sich um ein PPEB-Molekül, das vergleichbare Seitenketten zu PPEB₃ aufweist. In der ursprünglichen Veröffentlichung werden die Spektren nur in Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben. Für einen Vergleich mit den im Experimentaltail dargestellten Daten erfolgt eine Umrechnung in Elektronenvolt.

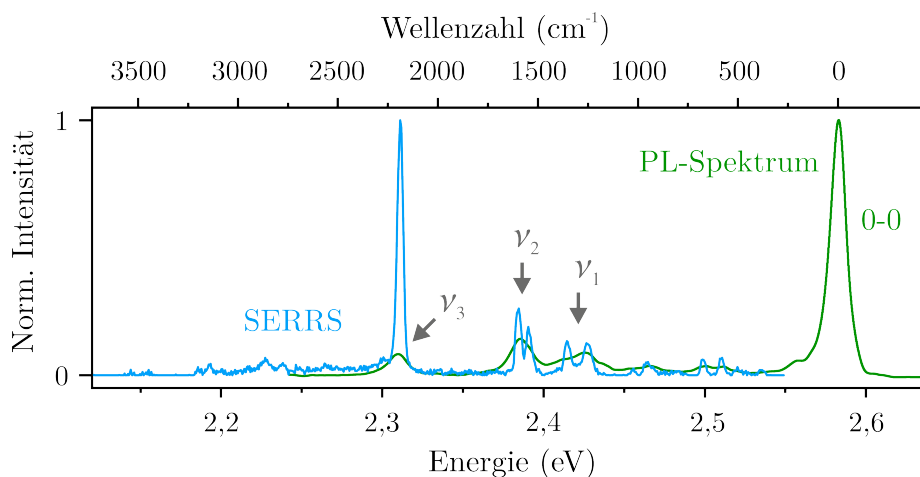


Abbildung 4.6: Simultane Messung von Photolumineszenz (grün) und oberflächenverstärkter Raman-Streuung (blau) an einem PPEB-Molekül, entnommen und angepasst aus [151]. Es wird sowohl die Wellenzahl (cm^{-1}), wie auch die Energie (eV) der normierten Spektren auf der x-Achse angegeben. Die drei markantesten Schwingungsmoden werden durch Pfeile hervorgehoben und in zunehmendem Abstand vom 0-0-Übergang als ν_1 - ν_3 bezeichnet.

Durch die simultane Messung von Photolumineszenz und SERRS wird eine ungefähre Zuordnung der Vibrationsübergänge möglich, da der energetische Abstand zwischen Vibrations- und 0-0-Übergang bestimmt werden kann. Einige deutlich erkennbare Schwingungen sind in Abbildung 4.6 durch Pfeile gekennzeichnet und werden, mit zunehmendem Abstand zum 0-0-Übergang, als ν_1 - ν_3 bezeichnet. Die Moden ν_1 und ν_2 mit einer Vibrationsenergie von etwa 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} können aufgrund ihrer Energie den Streckschwingungen von Kohlenstoffdoppelbindungen in Benzolringen zugeordnet werden. In Messungen an dünnen Kohlenstofffilmen wird für solche Schwingungen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffringe oft die Bezeichnung D- und G-Band verwendet [153]. Aufgrund der Größe des Benzolmoleküls ist jedoch eine entsprechend hohe Anzahl an Normalschwingungen des Gerüsts zu erwarten, was eine genauere Zuordnung der Moden verhindert [82]. Weiterhin trägt die Streckschwingung

⁶Aus dem Englischen: „Surface enhanced resonance raman scattering“.

der Kohlenstoffdreifachbindung bei etwa 2200 cm^{-1} zum Spektrum der PPEB-Moleküle bei, die im Folgenden als ν_3 bezeichnet wird. In geringerem Abstand zum 0-0-Übergang sind weitere Übergänge geringer Intensität erkennbar, die dem Fingerabdruckbereich (siehe Abschnitt 2.1.3) zuzuordnen sind und nicht näher betrachtet werden.

Die drei markanten Gerüstschwingungen sollen als Grundschantungen von PPEB betrachtet werden und bilden bei einem Spektrum das 0-1-Seitenband. Für jeden Übergang vom angeregten in den ersten Vibrationsgrundzustand gibt es für die betrachteten PPEB-Moleküle demnach drei Möglichkeiten⁷. In Abbildung 4.7(a) sind diese noch einmal dargestellt, wobei auf der x-Achse der Abstand zum 0-0-Übergang angegeben wird. Für einen intuitiven Vergleich zu den gemessenen Spektren wird der Abstand nach links aufsteigend aufgetragen, da der 0-0-Übergang als derjenige mit der höchsten Energie rechts erscheint. Für eine bessere Visualisierung, wird das PL-Spektrum aus Abbildung 4.6 noch einmal abgebildet (schwarze Kurve). Die energetischen Abstände jeder Schwingung zum 0-0-Übergang werden durch Doppelpfeile hervorgehoben und für eine übersichtlichere Darstellung farbig gekennzeichnet. Die blau eingefärbte Schwingung ν_1 besitzt einen Abstand von $0,162\text{ eV}$ zum 0-0-Übergang, während ν_2 mit einem Abstand von $0,196\text{ eV}$ rot und ν_3 mit $0,270\text{ eV}$ gelb markiert ist.

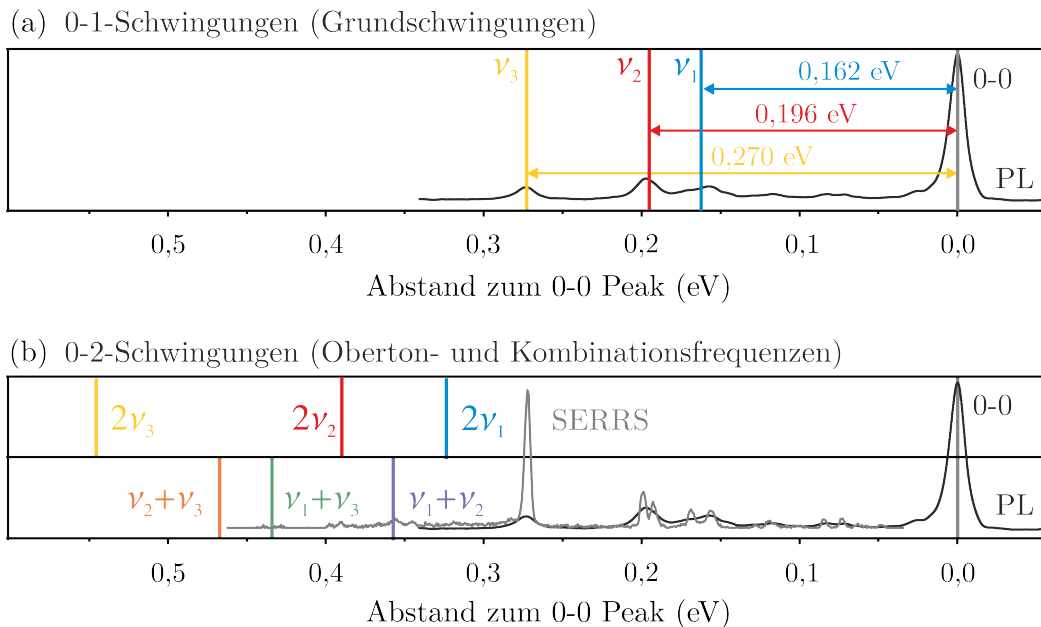


Abbildung 4.7: Grundschantungen, Obertöne und Kombinationsfrequenzen in PPEB im Abstand zum 0-0-Peak dargestellt. (a) Grundschantungen von PPEB nach [151] und deren Abstand vom 0-0-Übergang in Elektronenvolt. Die im Spektrum (schwarz) erkennbaren Moden werden durch vertikale Linien hervorgehoben und farbig markiert. (b) Obertöne ($2\nu_1$, $2\nu_2$, $2\nu_3$) und Kombinationsfrequenzen ($\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$) der drei Grundschantungen und deren Abstand zum 0-0-Übergang. Zum Vergleich werden die Daten zur SERRS-Messung aus [151] zusätzlich zur Photolumineszenz (PL) in grau dargestellt.

Neben den betrachteten Grundschantungen können in einem Spektrum zusätzlich Obertöne und Kombinationsfrequenzen auftreten, die das 0-2-Schwingungsband bilden [82,84]. Differenzfrequenzen werden aufgrund ihrer geringen Intensität und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht betrachtet. Die Obertöne werden in Abbildung 4.7(b) am doppelten

⁷ $|em\rangle \rightarrow |g; 1_x\rangle$ mit $x \in [\nu_1, \nu_2, \nu_3]$.

energetischen Abstand (0,324 eV, 0,392 eV und 0,540 eV) vom 0-0-Übergang in den entsprechenden Farben eingezeichnet. Die energetische Lage der Kombinationsfrequenzen ergibt sich durch Addition der entsprechenden Schwingungsenergien zu 0,358 eV für $\nu_1 + \nu_2$ (lila) und 0,432 eV für $\nu_1 + \nu_3$ (grün). Zuletzt erscheint die Addition von ν_2 und ν_3 bei etwa 0,466 eV und wird orange eingefärbt. In 4.7(b) wird zusätzlich zum PL-Spektrum noch einmal die SERRS-Messung (grau) eingezeichnet, um einen Vergleich mit den Positionen der 0-2-Schwingungen durchzuführen. Bei genauer Betrachtung ist an den Abständen von $2\nu_2$ sowie $\nu_1 + \nu_2$ und $\nu_1 + \nu_3$ eine erhöhte Intensität des SERRS-Spektrums erkennbar. Deren Aufspaltung in mehrere Peaks ist, vergleichbar zu den Schwingungen des 0-1-Bandes, auf das Vorhandensein von Doppelpeaks zurückzuführen. Zur Vereinfachung der dargestellten spektralen Profile werden die doppelten Peaks auf einen einzelnen reduziert.

5 Intramolekulare Kopplung in rigiden Leiterstrukturen

Die Untersuchung von kohärenten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in konjugierten Systemen birgt eine implizite Herausforderung an die untersuchten Moleküle. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, hängen die möglichen Kopplungsmechanismen stark von der strukturellen Ordnung konjugierter Systeme ab. Wird keine exakte Ausrichtung der Übergangsdipolmomente ermöglicht, so verschlechtert sich die kohärente Kopplung im Rahmen einer Symmetriebrechung durch Unordnung [41]. Eine erste und essentielle Anforderung ist daher eine hohe Rigidität der Makromoleküle, die sich möglichst nicht biegen sollen, um eine Veränderung der Ausrichtung von Übergangsdipolmomenten benachbarter Chromophore zu verhindern.

Es wurden bereits einige Polymere synthetisiert, die eine hohe Formstabilität aufweisen. Diese wird durch die sogenannte Persistenzlänge quantifiziert, die ein Maß für die Steifigkeit eines Systems darstellt. Eine hohe Persistenzlänge weist beispielsweise das Poly(*p*-phenylen) mit etwa 12,6 nm auf, das oftmals als starres Stabpolymer bezeichnet wird [154]. In Kombination mit Ethinyleneinleiten lassen sich ebenfalls starre Poly(*para*-phenylenethinylene) und Poly(*para*-phenylenbutadiinylene) herstellen, die eine vergleichbare Persistenzlänge aufweisen [155]. Es muss berücksichtigt werden, dass die Polymere meist deutlich länger sind als die Persistenzlänge, was zu Abweichungen von der starren Geometrie und zu Biegungen und Knäuelbildung führen kann [57].

Eine Herangehensweise zur Stabilisierung der Systeme ist die Verwendung des Prinzips einer Leiter, wobei benachbarte Wiederholeinheiten durch mehrere Bindungen kovalent oder nicht-kovalent gebunden werden, um die Rigidität zu erhöhen [156–160]. Solche Strukturen werden oft als leiterartige Polymere bezeichnet, obwohl sie mit der klassischen Leiter bestehend aus zwei Holmen und verbindenden Sprossen wenig gemeinsam haben. Letztere ist besonders für die Betrachtung von H- und J-Kopplung interessant, da die Möglichkeit einer ausgedehnten intramolekularen Wechselwirkung in den einzelnen Holmen sowie, je nach Breite der Sprossen, auch zwischen den beiden Holmen möglich ist. Trotz einer hohen Rigidität bilden leiterartige Polymere jedoch oft eine Helix, ähnlich derer von DNA-Strängen aus, was sie für die Untersuchung von H- und J-Kopplung in konjugierten Polymeren ungeeignet macht. Trotz der erwarteten Widrigkeiten während der Synthese [161], ist es S. Meißner gelungen, im Rahmen ihrer Dissertation Leiterstrukturen herzustellen, die einer klassischen Sprossenleiter ähneln [71].

Bevor eine spektroskopische Untersuchung dieser Makromoleküle nach kohärenter Dipol-Dipol-Kopplung erfolgen kann, sollte festgestellt werden, ob die Strukturen wirklich die erwünschte Rigidität und Form aufweisen. Dazu dienen zunächst erste Betrachtungen der Systeme mithilfe eines Rastertunnelmikroskops. Mit der Messung kann die Oberflächentopographie der Systeme untersucht und ihre Form überprüft werden [162]. Die selbstassemblierten Moleküle auf einer Graphitoberfläche können jedoch keinen eindeutigen

Aufschluss über die tatsächliche Rigidität einzelner Systeme geben. Diese soll durch einzelmolekülspektroskopische Messungen in einem Matrixfilm oder Betrachtung der Moleküle in einer Lösung weiter überprüft werden. Neben einer experimentellen Herangehensweise dient eine Moleküldynamik-Simulation einer theoretischen Betrachtung von Leiterstrukturen [163]. Es werden mögliche Trajektorien für die Biegung der Leitern simuliert und offene und geschlossene Versionen verglichen [164]. Die vorgestellten Ergebnisse sind bereits in Referenz [71] veröffentlicht.

Im nächsten Abschnitt wird die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung der Moleküle spektroskopisch untersucht. Dazu werden insbesondere die Spektren und Fluoreszenzlebensdauer der Makromoleküle korreliert. Zuletzt soll der Einfluss einer rigiden Struktur auf die Ausbildung und den Transport von Exzitonen in den Molekülen betrachtet werden.

5.1 Charakterisierung der Systeme und Nachweis der Rigidität

Einen ersten Blick auf die synthetisierten Leiterstrukturen bietet deren Aufbringung auf eine Graphitoberfläche und anschließende Betrachtung der Höhentopographie mithilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM¹). Die Messung wurde von T. Keller aus der Arbeitsgruppe von S.-S. Jester der Fakultät für Chemie der Universität Bonn durchgeführt. Die Darstellung der Strukturen in Abbildung 5.1 kommt durch ein Scannen der assemblierten Moleküle mithilfe einer feinen Spitze zustande, wobei durch eine Spannung zwischen dieser und der Probenoberfläche ein Tunnelstrom ermöglicht wird. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms variiert dieser somit abhängig von der Höhe der Moleküle, was die Strukturen nach Wahl einer entsprechenden Farbskala im Vergleich zum Hintergrund heller erscheinen lässt.

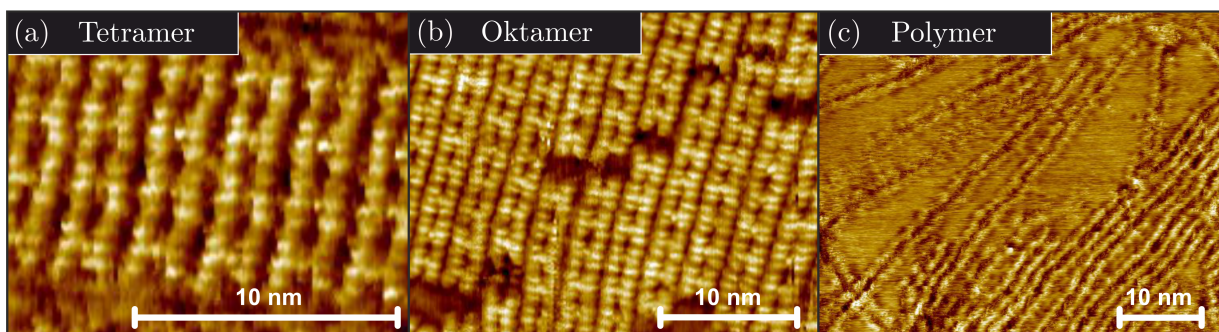


Abbildung 5.1: STM-Bilder der Leiterstrukturen auf Graphit. Größe der Bildausschnitte: $14,9 \times 12,0 \text{ nm}^2$ (a), $29,9 \times 23,6 \text{ nm}^2$ (b) und $50,0 \times 39,0 \text{ nm}^2$ (c).

Für das Tetramer in Abbildung 5.1(a) ist die charakteristische Leiterstruktur mit zwei Holmen und vier Verbindungssprossen deutlich erkennbar. Im gewählten Ausschnitt der STM-Abbildung sind mehrere einzelne Moleküle dargestellt, die eine parallele Anordnung aufweisen. Diese wird hauptsächlich durch die Seitenketten an den Holmen bedingt, was sich ebenso bei der Selbstassemblierung der einzelnen H-förmigen Monomere äußert [145].

¹Aus dem Englischen: „Scanning Tunneling Microscopy“.

Die Hexyloxy-Seitenketten bestimmen den intermolekularen Abstand. Besonders deutlich ist die Leiterform in Abbildung 5.1(b) bei den Oktameren zu erkennen. Bei Betrachtung der Höhentopographie von Polymer-Leitern mit etwa 40 Wiederholeinheiten in Abb. 5.1(c) ist die charakteristische Leiterform nicht mehr so deutlich auszumachen. Die beiden Holme zeigen sich als parallele Doppelstränge, deren Verbindungssegmente kaum erkennbar sind. Dies kann auf den größeren Maßstab zurückgeführt werden. Die Moleküle zeigen ebenfalls eine Tendenz zu einer parallelen Anordnung, was im rechten unteren Bereich des Bildes auffällig ist. Zudem zeigen sich einzelne Stränge im oberen Bereich des Bildes, die nicht mit anderen Leitermolekülen interagieren. Diese sind, trotz der fehlenden Stabilität durch Selbstassemblierung so steif, dass sie mithilfe von STM-Untersuchungen vermessen werden können [165]. Die Beobachtung kann als ein erstes Indiz für die Stabilität der etwa 100 nm langen Systeme betrachtet werden. Für die erwähnten offenen Vorläuferstrukturen der Leitern konnte eine solche Messung nicht durchgeführt werden, da sich die Systeme auf der Graphitoberfläche nicht adäquat anordnen.

In einem nächsten Schritt soll die Rigidität der Makromoleküle in verschiedenen Medien untersucht werden, beginnend mit einer grundlegenden Charakterisierung in Lösung mit anschließender Betrachtung der Emissionspolarisation.

5.1.1 Emissionsanisotropie in Lösung

Für eine eingehende spektroskopische Untersuchung soll zunächst das Absorptions- und Emissionsverhalten der in Toluol gelösten Systeme betrachtet werden. Die Absorption wird in Abbildung 5.2 durch gestrichelte Linien dargestellt, während die Emission mit durchgezogenen Linien abgebildet wird. Für alle untersuchten Systeme wird die in Abschnitt 4 eingeführte Molekülbezeichnung sowie eine schematische Zeichnung der Struktur hinzugefügt. In Abb. 5.2(a) werden die offene (hellgrün) und geschlossene (dunkelgrün) Version des 10 nm langen Tetramers mit dem H-förmigen Monomer (grau) verglichen. Ebenso wird in (b) das Oktamer und in (c) das Polymer dargestellt, wobei der helle Farbton für die offene und der dunklere für die geschlossene Struktur gewählt wird. Um einen besseren Vergleich zwischen den verschiedenen Strukturen zu ermöglichen, wird in (d) die Absorption und in (e) die Emission aller Systeme zusätzlich direkt verglichen.

Grundsätzlich ist ersichtlich, dass das Absorptionsspektrum für offene und geschlossene Versionen eine unterschiedliche Form aufweist. In den geschlossenen Strukturen ist die Absorption insbesondere bei Wellenlängen > 450 nm verstärkt. In dem Bereich zeigen die H-Monomere keine Absorption, weshalb die Beobachtung auf längere konjugierte Segmente in den Holmen zurückgeführt werden kann. Die offenen Moleküle weisen in diesem Wellenlängenbereich ebenfalls eine Absorption auf, wobei das Intensitätsmaximum bei Wellenlängen < 450 nm auftritt. Der Unterschied zu den Spektren der geschlossenen Moleküle kann demnach durch die Abwesenheit eines zweiten konjugierten Stranges begründet werden, was bei Betrachtung der schematischen Skizzen auffällt. Den Hauptanteil der Absorption machen in diesem Fall die Leitersprossen, sowie die nicht-verbundenen Segmente eines Holmes aus. Der entsprechende Bereich überschneidet sich stark mit der Absorption des H-Monomers. Im direkten Vergleich wird deutlich, dass der Anteil höherer Wellenlängen im Absorptionsspektrum mit der Strukturgröße zunimmt.

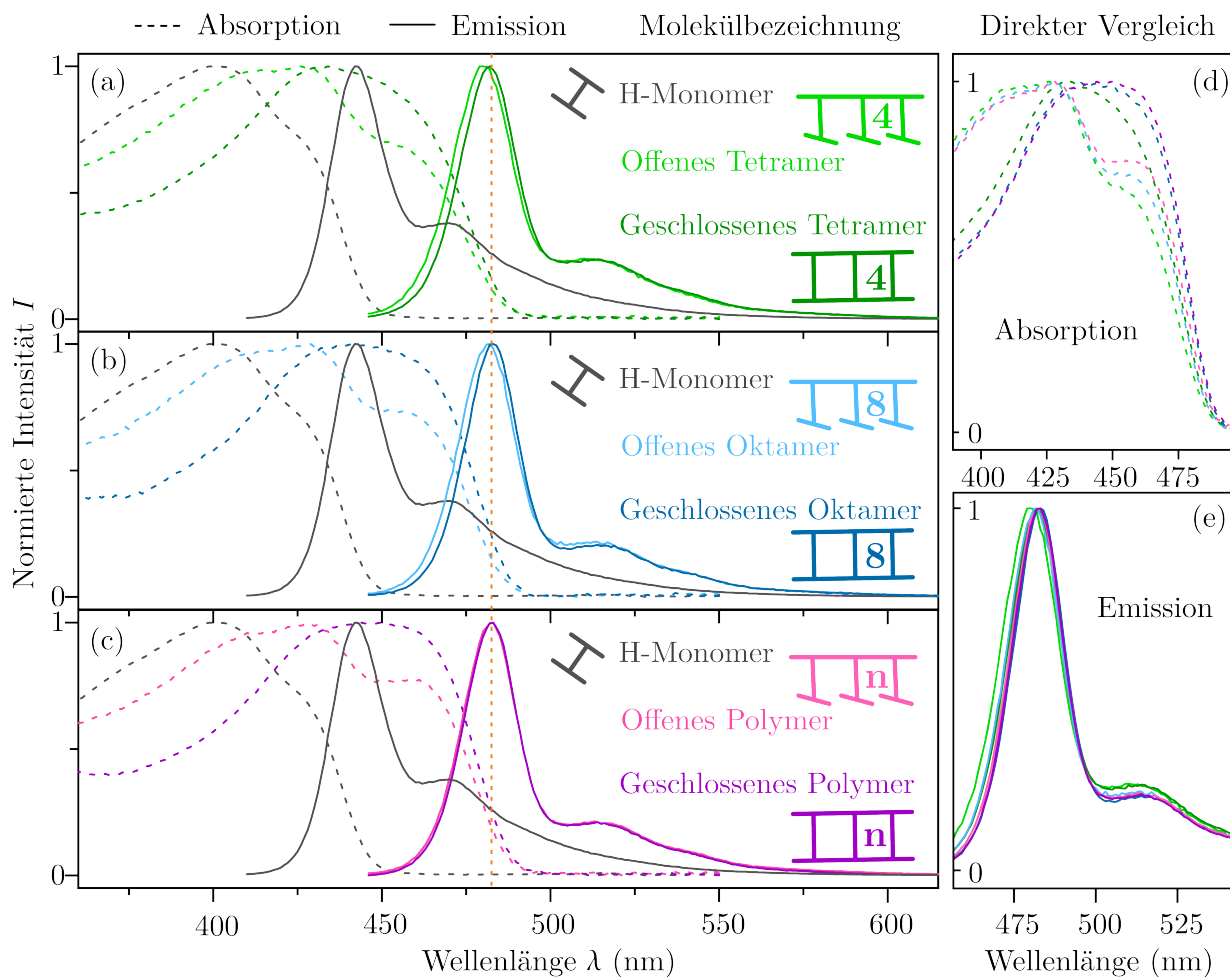


Abbildung 5.2: Absorption und Emission der Leiterstrukturen in einer Toluollösung. Es wird in (a-c) die Absorption (gestrichelt) jeweils mit der Emission (durchgezogene Linien) zwischen offenen und geschlossenen Makromolekülen gleicher Länge verglichen. Zusätzlich wird das spektroskopische Verhalten des H-förmigen Monomers aufgetragen. Zur Hervorhebung geringfügiger Unterschiede zwischen den Leiterstrukturen verschiedener Länge werden alle Absorptionsspektren in (d) sowie die Emissionsspektren in (e) gesammelt dargestellt.

Im Gegensatz zur Absorption finden sich in der Emission kaum Unterschiede zwischen den Strukturen, was besonders in Abb. 5.2(e) deutlich wird. Die Spektren der Oktamere und Polymere sind weitgehend identisch, wobei das geschlossene Oktamer (hellblau) etwas stärker zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist, als das offene Polymer (pink). Dasselbe Verhalten weist das offene Tetramer (grün) im Vergleich zum geschlossenen auf. Im Gegensatz zu den Okta- und Polymeren zeigen die Tetramere eine leichte Erhöhung der Vibrationsbeiträge bei etwa 520 nm. Diese Unterschiede lassen sich am besten durch Betrachtung der Konjugationslänge nachvollziehen, die in den Tetrameren grundsätzlich erniedrigt ist. Zudem kann die Annahme, dass die offenen Modellsysteme in Lösung biegsamer sind als die geschlossenen, als möglicher Grund für den minimalen Unterschied der Emissionsspektren herangezogen werden. Dadurch wird die Ausdehnung der Konjugation zusätzlich reduziert und das Spektrum zu niedrigeren Wellenlängen verschoben.

Zur Überprüfung der Rigidität von Leiterstrukturen, wird die Anisotropie der Emission $r(t)$ in Lösung, wie in Abschnitt 3.2.1 des Methodenteils vorgestellt, zeitabhängig untersucht und in Abbildung 5.3 dargestellt. Es wurde eine Anregungswellenlänge von 450 nm gewählt, die nach Abbildung 5.2 etwa dem Absorptionsmaximum der Leiterholmen entspricht. Die Wahl einer niedrigeren Wellenlänge führt zur vermehrten Absorption durch Verbindungssprossen, was eine Verringerung der Anisotropie durch Energietransfer zur Folge hätte. Eine solche Anregung eignet sich daher nicht, um die Morphologie der Makromoleküle zu überprüfen. Die Untersuchung der Anisotropie $r(t)$ nach Anregung mit der Wellenlänge 405 nm ist zur Unterstützung dieser Aussage in Anhang A zu finden.

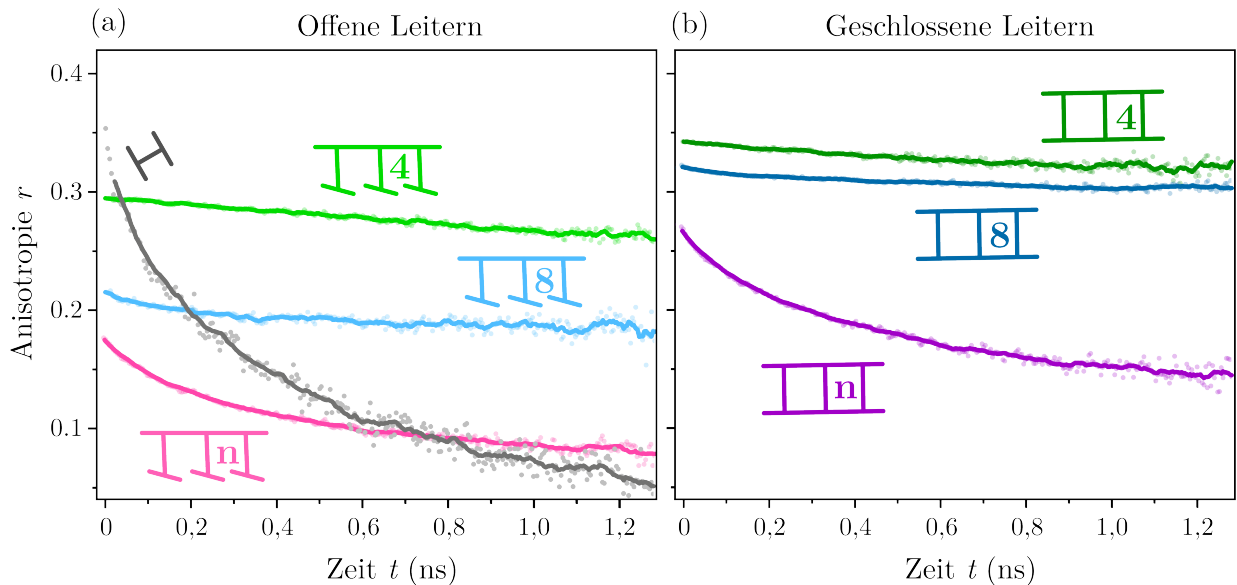


Abbildung 5.3: Zeitabhängige Anisotropie der Emissionspolarisation von offenen und geschlossenen Leiterstrukturen bei Raumtemperatur. (a) Vergleich unterschiedlich langer offener Leitern mit dem H-Monomer (grau). (b) Anisotropie der geschlossenen Leitern über einen Zeitraum von 1,27 ns.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden offene Strukturen sowie das H-Monomer in Abbildung 5.3(a) und die geschlossenen Leitern in (b) aufgetragen. Die in einem hellen Farbton dargestellten Datenpunkte werden jeweils durch einen 5-Punkt gleitenden Mittelwert ergänzt. Das H-Monomer in Abb. 5.3(a) zeigt einen sehr hohen Startwert der Anisotropie von etwa $r(0) = 0,36$ (graue Datenpunkte), der innerhalb der dargestellten 1,25 ns auf etwa $r(t) = 0,05$ abnimmt. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit einem frei rotierendem Farbstoff und beschreibt damit die Abnahme der Polarisation eines fast perfekten Dipols aufgrund von Rotationsdiffusion in einem Lösungsmittel [92,135]. Ebenfalls eine relativ hohe fundamentale Anisotropie von etwa $r(0) = 0,29$ weist das offene Tetramer (hellgrün) auf, das mit der Zeit nur eine geringfügige Abnahme zeigt. Das Oktamer (hellblau) mit einem deutlich geringeren Wert von $r(0) = 0,22$, besitzt eine etwa gleichbleibende Anisotropie über den dargestellten Zeitraum, was auf eine geringe Rotationsdiffusion hindeutet. Bei genauer Betrachtung zeigt sich im Gegensatz zum Tetramer ein schneller Abfall von r zwischen 0 und 0,1 ns. Dieser ist im Polymer noch ausgeprägter, wobei eine deutliche Abnahme der Anisotropie vom Startwert $r(0) = 0,18$ innerhalb einer halben Nanosekunde zu erkennen ist.

Bei Betrachtung der geschlossenen Strukturen in Abbildung 5.3(b) fällt die insgesamt deutlich höhere Anisotropie auf. Die Tetramere weisen einen Startwert von etwa $r(0) = 0,34$ auf, während die Oktamere zu Beginn der Messung eine Anisotropie von $r(0) = 0,32$ zeigen. Wird berücksichtigt, dass ein perfekt gerader Dipol eine fundamentale Anisotropie von $r(0) = 0,40$ aufweist, zeigen die vom geschlossenen Tetramer und Oktamer erreichten Werte in Abb. 5.3(b) eine beeindruckend gerade Anordnung. Nach Gleichung 3.11 weisen die Makromoleküle nur eine Abweichung um $18,4^\circ$ bzw. $21,4^\circ$ von einer perfekten Geraden auf. Dies wird weiterhin durch den Vergleich zu den offenen Strukturen entsprechender Länge in Abbildung 5.3(a) deutlich, die eine niedrigere Anisotropie aufweisen. Die Differenz des Startwertes $r(0)$ beträgt für die Tetramere 0,05 sowie für die Oktamere und Polymere etwa 0,11. Der Unterschied kann somit auf eine stärkere Biegung in den offenen Systemen zurückgeführt werden. Während die geschlossenen Tetramere (dunkelgrün) und Oktamere (dunkelblau) in (b) nur eine geringe Veränderung der Anisotropie mit der Zeit aufweisen, zeigt das geschlossene Polymer (violett) einen deutlichen Abfall, der vergleichbar mit dem offenen Polymer (pink) in (a) ist. Aufgrund der Größe der Systeme und fehlender Rotationsdiffusion in Tetra- und Oktameren kann eine starke Rotation, wie in den H-Monomeren in (a) ausgeschlossen werden. Die Reduktion von r innerhalb der ersten 0,5 ns nach Messbeginn wird vielmehr einem Energietransfer zugeschrieben [135]. Falls die Moleküle perfekt gerade wären, hätte dies keinen Einfluss auf $r(t)$. Die Polymere in Lösung müssen daher etwas gebogen sein, weshalb die Anisotropie abnimmt. Aus der Depolarisation für die geschlossenen Polymere (violett) kann eine Krümmung von etwa 37° für die 100 nm langen Moleküle in Lösung bestimmt werden. Im direkten Vergleich sind die Strukturen nur unbedeutend ungeordneter als die offenen Oktamere, die nur ein Zehntel der Polymerlänge erreichen. Die Länge des Polymers macht sich besonders in den offenen Strukturen (pink) bemerkbar, welche die niedrigste Anisotropie aufweisen. Diese erreicht sogar Werte unter 0,1, was auf eine zunehmend dreidimensionale Struktur hindeutet [135].

5.1.2 Anregungsanisotropie einzelner Leiterstrukturen

Die in Abbildung 5.3 dargestellte Messung der Anisotropie in Lösung beschreibt nur ein Mittel aus der Fluoreszenz mehrerer Moleküle mit unterschiedlichen strukturellen Anordnungen. Daher soll die Anisotropie einzelner Moleküle in einer Matrix untersucht werden. Wie in Abschnitt 3.2.4 erläutert wird dazu die Modulationstiefe M betrachtet, die in Abbildung 5.4 für jeweils über 1000 einzelne Moleküle aller sechs Modellsysteme in einem Histogramm dargestellt ist. Die genaue Anzahl gemessener Moleküle ist über der schematischen Darstellung ihrer Struktur in der Grafik angegeben. Durch Normierung der Histogramme auf die gesamte Anzahl kann die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Modulationstiefe auf der y-Achse angegeben werden. Die Bestimmung der Werte erfolgt in diesem Abschnitt durch Weitfeldmessungen, wobei als Anregungsquelle eine Laserdiode mit Wellenlänge 440 nm im Dauerstrichbetrieb gewählt wird. Anschließend erfolgt eine selektive Auswertung der Daten, die durch den Messaufbau bedingte Ungenauigkeiten korrigieren soll. Eine genaue Beschreibung der Auswertungsmethode sowie ein Vergleich zu konfokal ermittelten Daten befindet sich in Anhang A.

Die Betrachtung der Tetramere in Abb. 5.4(a) zeigt sowohl für offene als auch geschlossene Moleküle eine hohe mittlere Modulationstiefe. Es muss insbesondere der Anteil an Molekülen mit $M = 1$ näher betrachtet werden, da es sich hier um vollständig rigide Strukturen handelt.

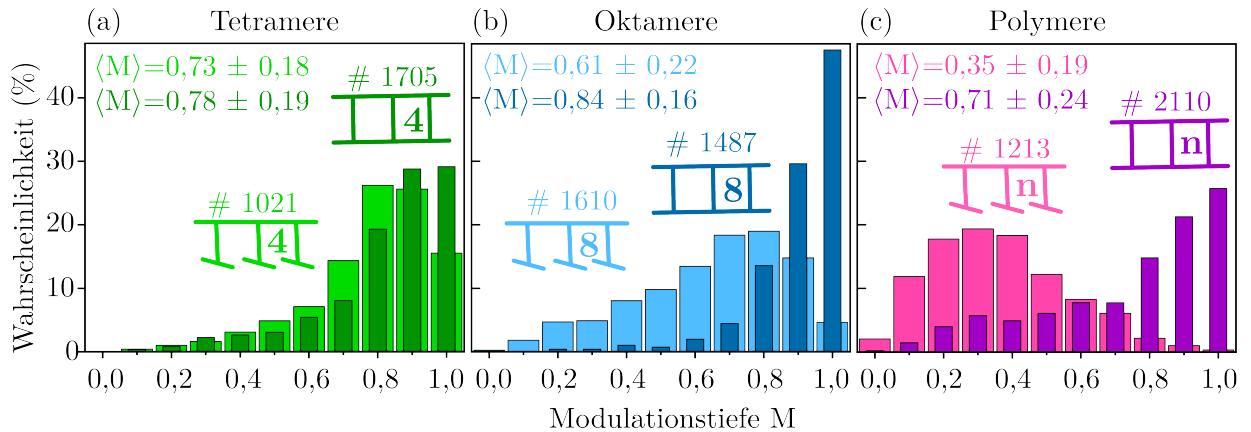


Abbildung 5.4: Darstellung der Anregungsanisotropie von Leiterstrukturen (dunkler Farbton) verschiedener Größe, sowie von deren offenen Vorläufern (hell). Es werden die Werte der Modulationstiefe M von jeweils über 1000 einzelnen Molekülen nach Abschnitt 3.2.4 bestimmt und in einem Histogramm aufgetragen. Die genaue Anzahl gemessener Moleküle wird über der schematischen Darstellung der Struktur angegeben. Für einen zusätzlichen quantitativen Vergleich werden die Mittelwerte $\langle M \rangle$ ermittelt und mit ihrer jeweiligen Standardabweichung angegeben.

Während nur etwa 15 % der offenen Tetramere eine solche Ordnung aufweisen, zeigen mit etwa 30 % doppelt so viele der geschlossenen Tetramere ein entsprechendes Verhalten. Dies ist somit der Grund für den Unterschied des in der Grafik dargestellten Mittelwertes der Modulationstiefe $\langle M \rangle$ von offenen und geschlossenen Tetrameren. Besonders eindrucksvoll ist der Unterschied für die Oktamere in Abb. 5.4(b). Während die offenen Strukturen eine Verschiebung der Population zu geringeren M aufweisen, zeigen die geschlossenen Systeme eine sehr hohe Modulationstiefe. Fast 50 % der Moleküle besitzen einen Wert von $M = 1$, was sich in einer Differenz von etwa 0,23 in den Mittelwerten der beiden Populationen äußert. Die offenen Polymere (pink) in Abb. 5.4(c) setzten den Trend der offenen Strukturen zu niedrigen Werten für die Modulationstiefe fort. Mit einem Mittelwert von $\langle M \rangle = 0,35 \pm 0,19$ weisen die Moleküle eine zunehmend ungeordnete Morphologie auf, da Absorption offenbar entlang mehrerer Richtungen möglich ist. Im Gegensatz zu den Tetra- und Oktameren zeigen die geschlossenen Versionen des Polymers eine Population mit niedrigen M -Werten bei etwa $M = 0,3$. Der Großteil hingegen ($\sim 62\%$) weist eine hohe Modulationstiefe mit $M > 0,8$ auf. Etwa 25 % zeigen eine perfekt gerade Anordnung mit $M = 1$.

Die in Lösung gewonnenen Erkenntnisse werden durch die Einzelmolekülmessungen der Anregungsanisotropie in Abbildung 5.4 gestützt, da sich inhaltlich exakt dieselben Aussagen bezüglich der Morphologie der Makromoleküle treffen lassen. Zusätzlich erlaubt die Betrachtung der Histogramme eine ungefähre Angabe, wie viele der untersuchten Strukturen tatsächlich gerade sind. Durch Vergleich der beiden Messmethoden kann beispielsweise der durchschnittlich niedrigere Wert für $r(t)$ der geschlossenen Polymere in Abb. 5.3(b) besonders auf die Population ungeordneter Moleküle mit $M < 0,7$ in Teilabbildung 5.4(c) zurückgeführt werden. Da der entsprechende Bereich der Verteilung gut mit dem Histogramm des offenen Polymers übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Strukturen beschädigt sind. Ein Versagen der Glaser-Kopplung an wenigen Stellen im Rahmen der Synthese kann eine erhöhte Biegsamkeit hervorrufen [58], weshalb sich solche geschlossenen Polymere wie ihre offenen Gegenstücke verhalten.

5.1.3 Molekulardynamik Simulation zur theoretischen Betrachtung der Rigidität

Eine weitere Möglichkeit, die Rigidität chemischer Strukturen zu ermitteln, bietet eine theoretische Betrachtung der Moleküle. Um ein Molekül mithilfe einer Computersimulation darzustellen und modellieren zu können, müssen Wechselwirkungen zwischen deren Atomen bestimmt werden. Ausgehend von den Atomen eines Moleküls wird beispielsweise im Rahmen der sogenannten Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Elektronendichte ortsabhängig festgelegt und daraus der Grundzustand eines Moleküls bestimmt. Für solche Berechnungen nimmt der Rechenaufwand mit der Systemgröße rapide zu, weshalb die Methode für große Moleküle mit über 1000 Atomen schwer nutzbar ist [166]. Die geschlossenen Tetramere mit der Strukturformel $C_{544}H_{668}N_{16}O_{32}$, die mit einer Länge von 10 nm die kleinsten in dieser Arbeit betrachteten Leiterstrukturen darstellen, weisen bereits mehr als 1000 Atome auf. Für die geschlossenen Oktamere ($C_{1024}H_{1252}N_{32}O_{64}$) erhöht sich die Anzahl weiterhin, was eine Modellierung des Systems mithilfe von quantenmechanischen Bestimmungen der Energie mittels DFT fast unmöglich macht. Für so große Moleküle wird ein sogenanntes Kraftfeld verwendet, wobei die tatsächliche elektronische Struktur durch klassische zwischenatomare Wechselwirkungspotentiale genähert wird, die chemisch bekannt sind [163]. Die Struktur der Leitermoleküle wird in diesem Kapitel mithilfe eines Kraftfeldes bestimmt, wobei besonderes Augenmerk auf die Berechnung von Geometrien, Frequenzen und nicht-kovalenten Wechselwirkungen gelegt wird. Das übergeordnete Kraftfeld mit dem Namen GFN-FF² wurde von S. Grimme et al.³ entwickelt und hat sich im Rahmen von Referenzmessungen als vielseitig anwendbar und aussagekräftig erwiesen [163].

Eine Untersuchung der modellierten Strukturen nach ihrer Rigidität wird mithilfe eines Programms zur Nachbearbeitung und Analyse von Trajektorien aus Molekulardynamik (MD) und Monte-Carlo-Simulationen (TRAVIS⁴) durchgeführt [164]. In Abbildung 5.5 sind Beispiele für ein mit GFN-FF simuliertes offenes (a) und geschlossenes (b) Oktamer dargestellt. Für die beiden Modellsysteme werden in Abb. 5.5(c) und (d) Ausschnitte einer 100 ps langen TRAVIS-Simulation in einem Lösungsmittel abgebildet [71,167]. Es wird jeweils die Startgeometrie für $t = 0$ ps und die Endgeometrie für $t = 100$ ps gezeigt. Die dazwischen gezeigten Geometrien sind nicht nach äquidistanten Zeiten, sondern nach einer Veränderung der Struktur ausgewählt, um möglichst viele verschiedene Anordnungen der Moleküle abzubilden. Die dargestellten MD-Simulationen wurden von S. Spicher aus der Arbeitsgruppe von Prof. Grimme in Bonn durchgeführt und mit deren freundlicher Genehmigung hier dargestellt. Für das offene Oktamer in Abbildung 5.5(c) ist erkennbar, dass sich die Struktur im Verlauf der Simulation zunehmend biegt, während das geschlossene Oktamer in (d) eine weitgehend gerade Ausrichtung beibehält.

Mithilfe von TRAVIS kann der Abstand der beiden *para*-Kohlenstoff-Atome, die an den äußersten Benzolringen eines Holmes liegen, bestimmt werden. Deren Distanz, die im oberen Bereich der Abbildung 5.6 schematisch durch orange Punkte angedeutet ist, wird mithilfe einer radialen Verteilungsfunktion ermittelt und als Ausdehnung des Moleküls definiert. Eine solche Funktion gibt die Häufigkeit an, mit der die beiden Teilchen einen bestimmten

²Geometries, Frequencies and Non-covalent interactions Force-Field.

³Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn.

⁴Trajectory Analyzer and Visualizer

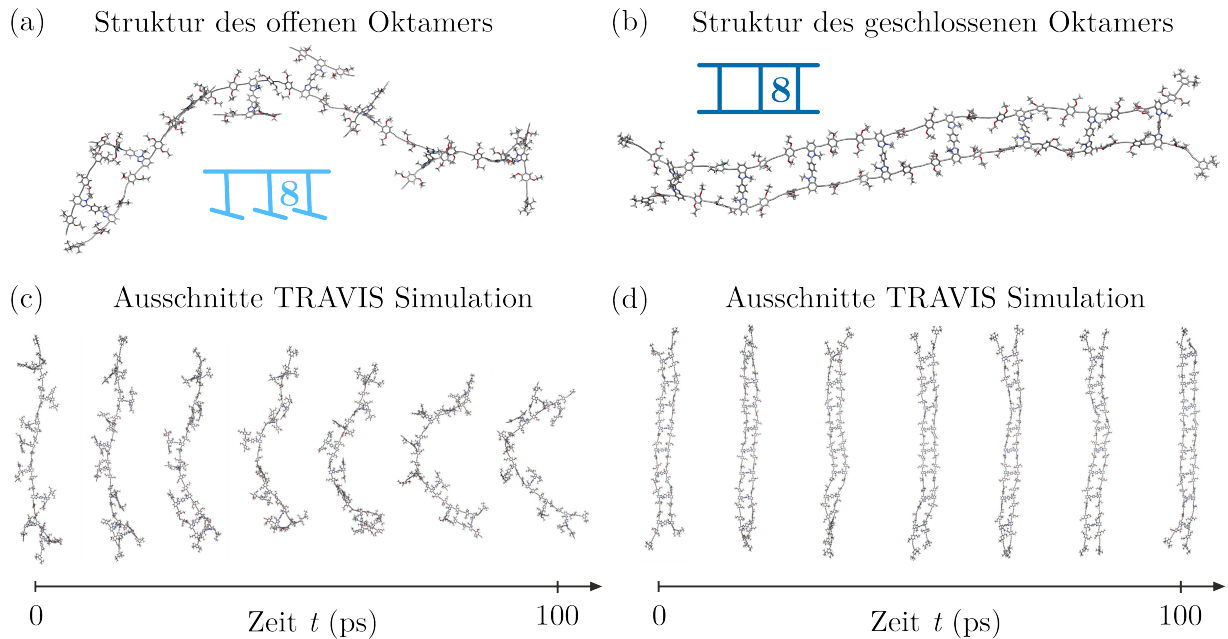


Abbildung 5.5: GFN-FF modellierte Strukturen des offenen (a) und geschlossenen (b) Oktamers. Die Bewegung der Systeme wird mit TRAVIS für einen Zeitraum von 100 ps simuliert und ausgewählte Ausschnitte in (c) und (d) für das jeweilige System dargestellt.

Abstand voneinander haben. In Abbildung 5.6 werden die entstehenden Histogramme für die offene und geschlossene Version des Tetramers (grün) sowie des Oktamers (blau) dargestellt. Die Datensätze wurden von S. Spicher zur Vorstellung in dieser Arbeit bereitgestellt.

Zu Beginn der MD-Simulation wird die Ausgangslänge der Strukturen festgelegt, die für Tetramere 10,4 nm und die Oktamere 19,5 nm beträgt. Es handelt sich um den maximalen Abstand der beiden markierten Kohlenstoffatome in Abbildung 5.6, der nur bei vollständig gestreckter Form erreicht werden kann und für offene sowie geschlossene Strukturen gleicher Länge identisch ist. Die in der Abbildung dargestellte radiale Verteilungsfunktion des Abstandes zeigt, dass die geschlossenen Tetramere (dunkelgrün) eine durchschnittlich größere Ausdehnung annehmen als die offene Vorläufer-Struktur (hellgrün). Die geschlossenen Leitern erreichen im Gegensatz zu den offenen Versionen Werte über 10 nm bis hin zu der maximalen Ausdehnung. Der Großteil offener Tetramere weist eine Ausdehnung von etwa 8 nm auf. Das bedeutet, dass sich die Moleküle biegen müssen, um den Abstand der äußersten Kohlenstoffatome so zu verringern. Noch deutlicher zeigt sich dieses Verhalten für die längeren Oktamere. Geschlossene Leitern (dunkelblau) zeigen mit einem Mittelwert von 18,2 nm fast ausschließlich hohe Werte, die nur geringfügig unter der maximalen Ausdehnung liegen. Die offenen Strukturen (hellblau) dagegen zeigen eine deutliche Abnahme um etwa 4 nm mit einem Mittelwert von 14,2 nm, was auf eine starke Biegung der Systeme hindeutet. Die Biegsamkeit der Makromoleküle kann ebenfalls in der grafischen Darstellung der Trajektorie von Abbildung 5.5(c) nachvollzogen werden.

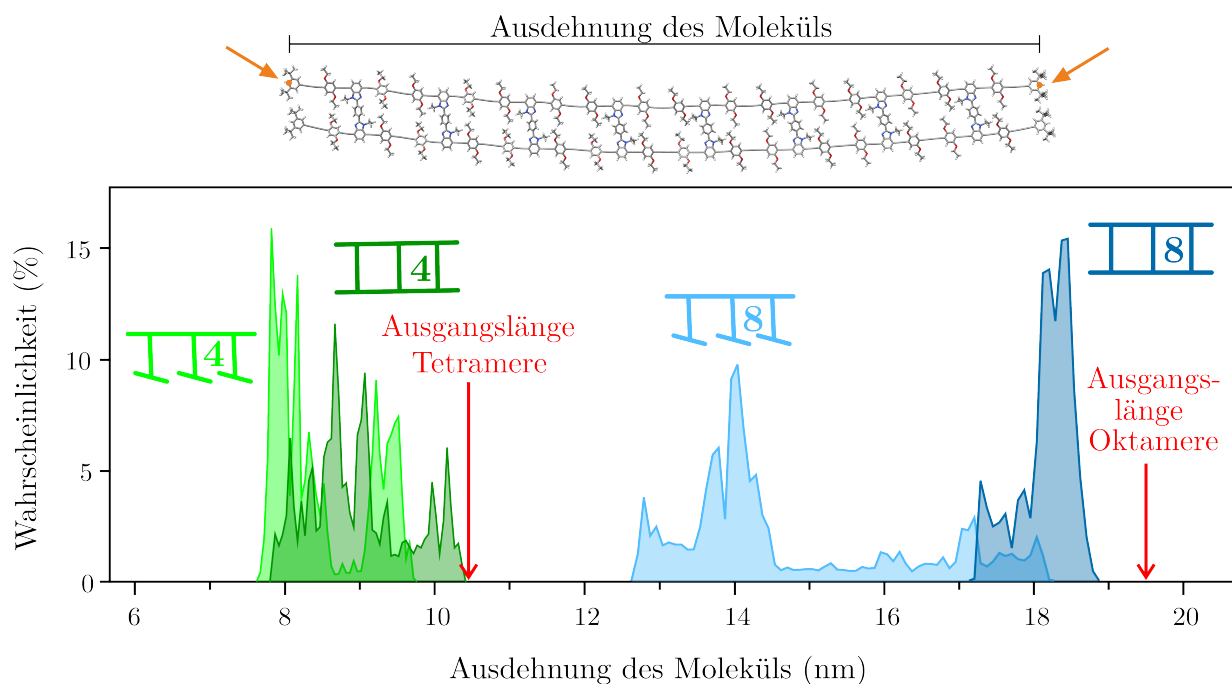


Abbildung 5.6: Von S. Spicher berechnete radiale Verteilungsfunktion der räumlichen Ausdehnung von MD-Trajektorien offener und geschlossener Tetra- und Oktamere. Die räumliche Ausdehnung des Moleküls wird durch den Abstand der para-Kohlenstoff Atome der äußersten Benzolringe eines Holmes (orange Pfeile) bestimmt. Die Ausgangslänge von 10,4 nm/19,5 nm für Tetramere/Oktamere wird durch rote Pfeile hervorgehoben.

5.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchung der Leiterstrukturen nach ihrer Struktur und Rigidität zeigt eine große Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden. Die im Rahmen der Synthese erwartete und durch STM-Messungen angedeutete Formstabilität der Leitern ist im direkten Vergleich mit den offenen Strukturen gleicher Länge eindeutig erkennbar. Die Ensemblemessungen der Moleküle in Lösung zeigen, dass die geschlossenen Makromoleküle auch in einer Umgebung, die eine starke Bewegungsfreiheit ermöglicht, sehr gerade Form beibehalten. Nach Gleichung 3.11 weisen geschlossene Tetramere und Oktamere in Lösung eine beeindruckend gerade Anordnung auf und weichen nur um etwa $18,4^\circ$ bzw. $21,4^\circ$ von einer Geraden ab. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es sich um einen Ensemblemittelwert handelt und Leiterstrukturen mit einer deutlich geraderen Anordnung beinhaltet sein können.

Ein solches Verhalten konnte mithilfe der Untersuchung von Anregungsanisotropie einzelner Moleküle ermittelt werden. Bei dieser Messung zeigt sich, dass etwa ein Drittel der 1705 untersuchten Tetramer-Leitern eine Modulationstiefe von $M = 1$ aufweisen, während es bei den 1487 Oktamer-Leitern fast die Hälfte sind. Der Mittelwert wird in der Verteilung etwas verringert, da die Leiterstrukturen eine geringe Biegung der Holmen zulassen. Dieses Verhalten zeigt sich zudem in der Simulation zur Ausdehnungslänge in Abschnitt 5.1.3, die ebenfalls einen Rückschluss auf die Rigidität der Systeme zulässt. Tetramer- und Oktamer-Leitern zeigen in MD-Simulationen eine ausgeprägte Ausdehnung der Moleküle, was auf eine hohe Rigidität hindeutet. Jedoch erreichen die Trajektorien der simulierten geschlossenen

Oktamere, im Gegensatz zu den Tetrameren, nicht die Ausgangslänge der Systeme. Ein solches Verhalten kann auf die in etwa doppelte Länge der Moleküle zurückgeführt werden, die eine durchschnittlich höhere Biegsamkeit ermöglicht. Der geringfügige Unterschied kann beispielsweise in Abbildung 5.5(b) nachvollzogen werden. Das dargestellte Oktamer scheint auf den ersten Blick vollständig rigide, weist aber eine Verringerung der Ausdehnungslänge um etwa 1 nm auf. Ebenso wie die mit einem impliziten Lösungsmittel gewonnenen Simulationen zeigt die in einer Lösung bestimmte Anisotropie einen geringeren Wert für Oktamere, was auf denselben Grund zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Oktamer-Leitern in einer PMMA-Matrix eine höhere Modulationstiefe und damit Rigidität als die Tetramere. Das scheinbar widersprüchliche Verhalten kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen führt die Einbettung der Strukturen in PMMA zu einer allgemeinen Verringerung der Bewegungsfreiheit. Geringe Abweichungen von einer Geraden können bei sehr rigiden Molekülen damit verringert werden. Zudem wurde gezeigt, dass die Anordnung der Moleküle innerhalb einer Matrix mit dem verwendeten Verfahren von der Molekülgröße und Form abhängen kann [125]. Kleinere Moleküle nehmen mit höherer Wahrscheinlichkeit Positionen ein, die nicht parallel zum Substratglas liegen, was zu einer geringfügigen Verringerung der Modulationstiefe führen kann.

Im Vergleich zu den nachweislich rigiden Leiterstrukturen weisen die offenen Tetra- und Oktamere eine höhere Beweglichkeit auf. Die erhöhte Tendenz zu gebogenen strukturellen Anordnungen zeigt sich für beide experimentellen Messmethoden wie auch in der MD-Simulation der Ausdehnung. Die Oktamere ermöglichen aufgrund der längeren Struktur eine stärkere Biegung. Besonders die Gegenüberstellung des signifikanten Unterschiedes zwischen offener und geschlossener Oktamerstruktur soll als Beleg für die starke Erhöhung der Rigidität durch die Ausbildung von Leitern dienen. Durch Betrachtung des offenen Moleküls wird direkt die aufgrund der Länge des Makromoleküls mögliche Biegung offengelegt und anschließend durch Leiterbildung unterbunden.

Die Polymerstrukturen konnten nur durch experimentelle Methoden auf ihre Rigidität untersucht werden, da die Größe der Systeme keine MD-Simulationen erlaubt. Für die geschlossene Version kann mithilfe der durchgeführten Messungen ebenfalls eine durchaus hohe Rigidität nachgewiesen werden. Bereits die STM-Messungen in Abbildung 5.1 zeigen, dass sich die etwa 100 nm langen Leitern auch in Abwesenheit von Stabilisierung durch Selbstassemblierung auf einer Graphit-Oberfläche gerade anordnen. In Lösung zeigen die Moleküle eine deutliche Abnahme der Rigidität im Vergleich zu Tetra- und Oktameren. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich um eine Ensemblemittlung handelt und die Polymer-Leitern bei Einzelmolekülmessungen einen sehr hohen Anteil an Molekülen mit hoher Modulationstiefe aufweisen. Wie beeindruckend die Rigidität ist, fällt insbesondere bei einem direkten Vergleich mit den offenen Polymeren auf. Diese zeigen nicht nur in Lösung eine sehr geringe Anisotropie, sondern ordnen sich innerhalb einer Matrix vermehrt ungeordnet an, was sich in einer niedrigen Modulationstiefe äußert. Es kann somit nachgewiesen werden, dass die Leiterbildung in Polymeren zu einer signifikanten Erhöhung der Rigidität im Vergleich zu deren offenen Vorläufern führt.

5.2 Spektroskopische Untersuchung von Kopplungseigenschaften

Nachdem die Rigidität der konjugierten Leiterstrukturen erwiesen ist, soll untersucht werden, ob sich diese auf eine mögliche intramolekulare J-Kopplung in den Systemen auswirkt. Es werden die geschlossenen Modellsysteme mit ihren offenen Gegenstücken verglichen, um einen Zusammenhang zwischen Rigidität und kohärenter Kopplung in den unterschiedlich großen Systemen erkennen zu können. Wie bereits zu Beginn der Arbeit erwähnt, soll hauptsächlich eine Betrachtung von Spektren erfolgen, wobei eine Sortierung der Daten die Herausarbeitung von Korrelationen ermöglicht.

5.2.1 Korrelation von spektralen Observablen

Spektren von Molekülen eignen sich besonders gut, um die Kopplungseigenschaften in konjugierten Systemen erkennen zu können. Eine kohärente Wechselwirkung spiegelt sich in drei Eigenschaften des Spektrums wieder, die zu einer Identifizierung von Kopplungsmechanismen beitragen können. Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert ist, führt eine kohärente Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums zu niedrigeren Energien. Weiterhin ist eine Verringerung der Linienbreite und eine Veränderung des Verhältnisses von rein elektronischem und Vibrationsübergängen ($V_{PL} = I_{0-0}/I_{0-1}$) zu erwarten. Zunächst werden für jedes untersuchte System etwa 500 Spektren aufgenommen und mithilfe der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Routine ausgewertet. Dazu wird jedes Spektrum auf den 0-0-Peak normiert und mit Gaußkurven angepasst, um die Energie des 0-0-Übergangs sowie Linienbreite und Intensitätsverhältnis zu ermitteln. Anschließend werden die Spektren nach der Energie ihres ermittelten 0-0-Peaks sortiert und in einer Farbkontur übersichtlich dargestellt.

Entsprechend ausgewertete Daten von offenen und geschlossenen Leitermolekülen sind in Abbildung 5.7 vorzufinden. Die Spektren werden als vertikale Streifen gezeichnet, deren Energie auf der y-Achse angegeben wird. An der x-Achse ist die Energie des 0-0-Übergangs aufgetragen, nach denen die Spektren sortiert wurden. Aufgrund der Normierung auf diesen Peak zeigt die Skala der farblich dargestellten Intensität in Abb. 5.7(a) ≥ 1 als höchsten Wert. Um einen höheren Kontrast zu erzeugen, wird als Minimum der Farbskalierung nicht 0, sondern $\leq 0,1$ gewählt. Die Spektren der verschiedenen Modellsysteme werden so angeordnet, dass die offenen Strukturen 5.7(a-c) in der oberen Reihe und die geschlossenen (d-f) in der unteren Reihe abgebildet werden. Für jedes System wird wieder dessen schematische Darstellung sowie die Anzahl enthaltener Datenpunkte angegeben.

Es ist auffällig, dass die Streuung der möglichen 0-0-Übergangsennergien für die beiden Tetramere deutlich größer ist und Werte bis zu $E_{Peak} = 2,75$ eV erreicht werden. Abgesehen von den offenen Oktameren in Abbildung 5.7(b) weisen die längeren Strukturen für die 0-0-Übergangsennergie keine Werte größer 2,65 eV auf. Dieser Umstand kann zunächst auf die Größe der Systeme zurückgeführt werden, da die Ausbildung größerer Chromophore mit einer Verschiebung zu geringeren Emissionsenergien verbunden ist.

Mithilfe der Sortierung nach E_{Peak} ist zudem eine Korrelation der Übergangsennergie mit der spektralen Form erkennbar. Diejenigen Moleküle mit einer hohen 0-0-Übergangsennergie im

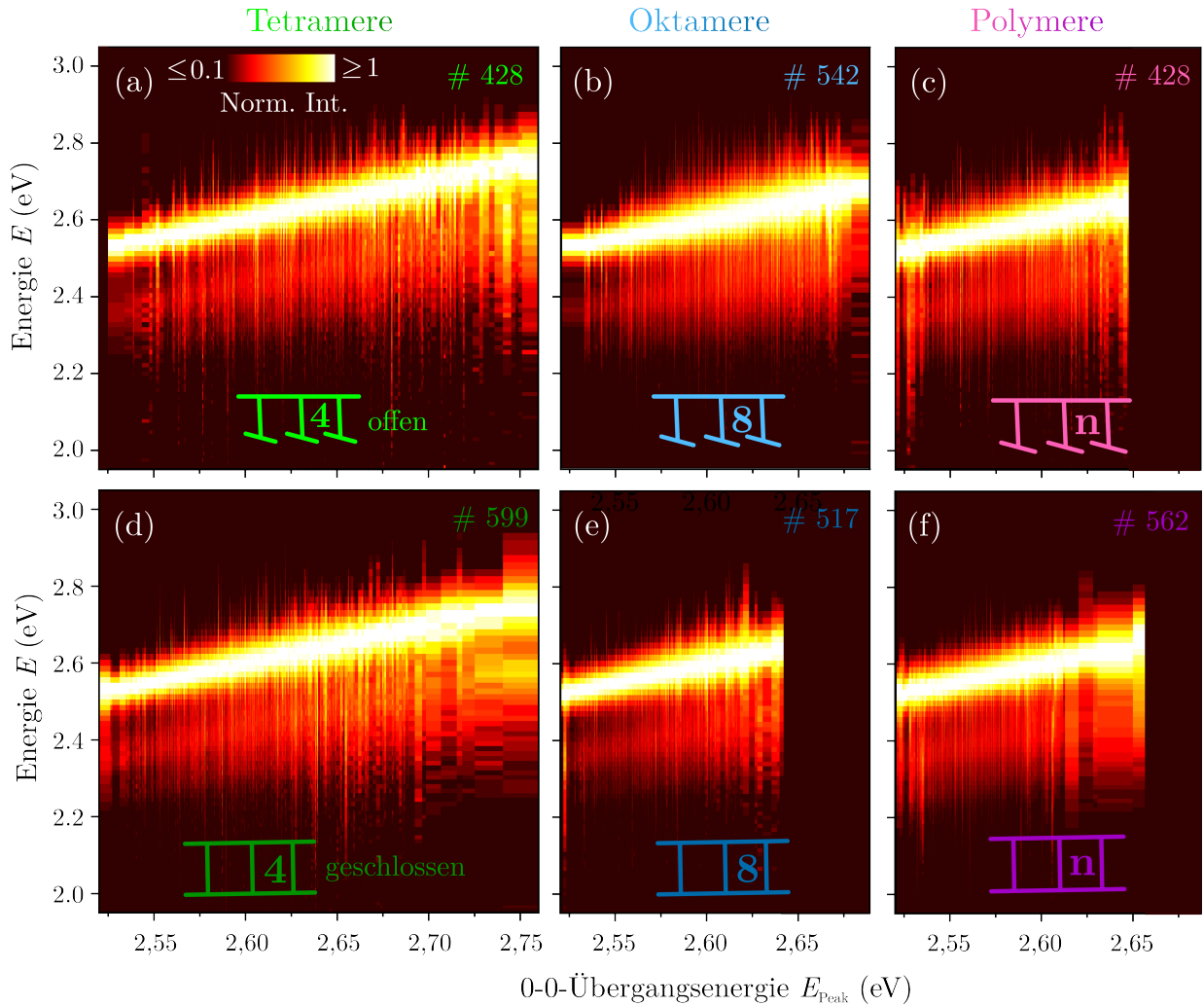


Abbildung 5.7: Nach der 0-0-Übergangsenergie sortierte Spektren von verschiedenen Leiterstrukturen in einer Farbkontur nach Abb. 3.5. Die durch eine Farbskala angegebene normierte Intensität wird, wie in (a) gezeigt ist, zwischen 0,1 und 1 aufgetragen. Auf der y-Achse wird die zugehörige Energie der Spektren dargestellt, während auf der x-Achse die 0-0-Übergangsenergie (E_{Peak}) der Spektren angegeben ist. Die Anzahl, der für jedes Modellsystem untersuchten Spektren wird oben rechts in jeder Teilabbildung angegeben. Für einen übersichtlichen Vergleich sind offene (a-c) und geschlossene (d-f) Versionen gleicher Länge übereinander dargestellt.

rechten Teil der Abbildungen weisen eine stärkere Beteiligung niederenergetischer vibronischer Übergänge im Spektrum auf. Die Spektren mit einer niedrigen 0-0-Übergangsenergie zeigen insbesondere im Fall der Tetra- und Oktamere eine deutliche Abnahme der Intensität von Vibrationsübergängen. Bei genauer Betrachtung ist weiterhin eine geringfügige Veränderung der Linienbreite, insbesondere bei den Oktameren in Abb. 5.7(c) und (d) erkennbar. Spektren mit niedrigem E_{Peak} weisen eine niedrigere Breite auf, als solche mit hoher 0-0-Übergangsenergie. Wie bereits beschrieben wurde, ist sowohl eine Erhöhung des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses als auch die Verringerung der Linienbreite ein Anzeichen für J-Kopplung, die mithilfe dieses ersten Blicks auf die Spektren von Leiterstrukturen und offenen Vorläufern deutlich wird.

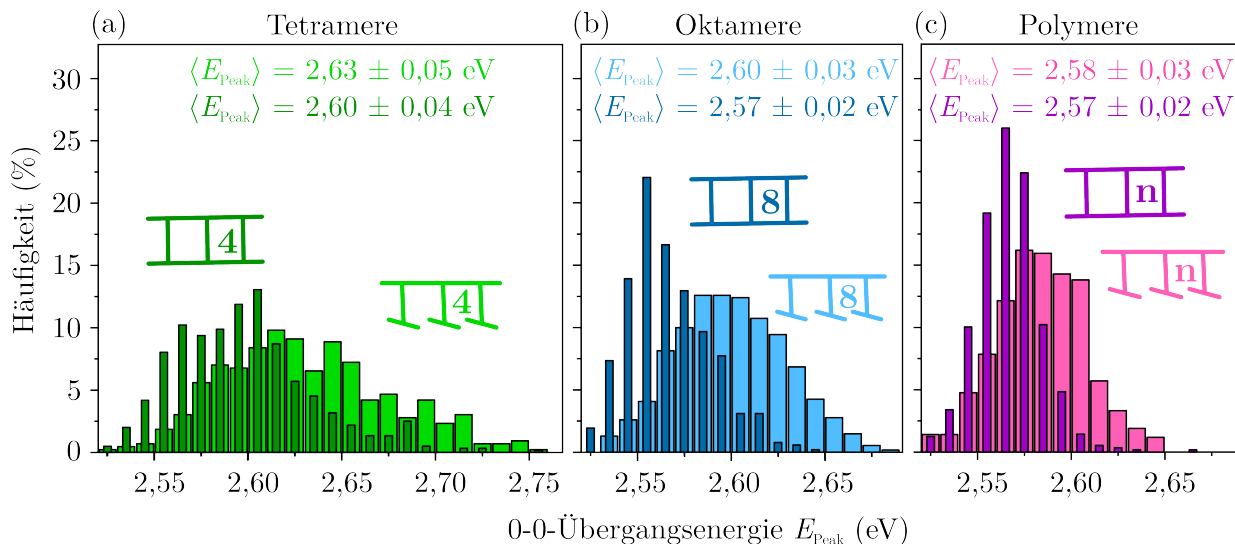


Abbildung 5.8: Histogramm der 0-0-Übergangsenergien von Leiterstrukturen aus Abbildung 5.7. Es wird jeweils die offene und geschlossene Version von Tetrameren (a), Oktameren (b) und Polymeren (c) verglichen. Der bei Ermittlung einzelner Werte von E_{Peak} auftretende Fehler liegt im Mittel für alle gezeigten Modellsysteme unter 0,001 eV. Für jede Verteilung wird der Mittelwert $\langle E_{\text{Peak}} \rangle$ mit zugehöriger Standardabweichung angegeben.

Obwohl die Darstellung der sortierten Spektren bereits einen Überblick über mögliche Kopplungsmechanismen liefert, ist eine quantitative Analyse der Daten vonnöten, um eine verlässliche Aussage treffen zu können. Das betrifft bereits die Energie des 0-0-Übergangs E_{Peak} . Die Spektren können an der x-Achse in Abbildung 5.7 nicht äquidistant dargestellt werden, da für verschiedene E_{Peak} nicht gleich viele Spektren vorhanden sind. Die Anzahl an Spektren mit einer bestimmten 0-0-Übergangsenergie wird durch die Breite der unterschiedlichen Streifen angedeutet, was jedoch in dieser Darstellung nicht genau bestimmt werden kann. Zur Betrachtung der Verteilung von Übergangsenergien, wird daher zusätzlich ein Histogramm der Daten in Abbildung 5.8 gezeigt. Im Gegensatz zu Abb. 5.7 ist ein deutlicher Unterschied in der Verteilung von E_{Peak} offener und geschlossener Modellsysteme erkennbar. Die Leiterstrukturen zeigen, unabhängig von der Länge, eine Verschiebung zu geringeren Werten für E_{Peak} , was sich ebenso im Mittelwert $\langle E_{\text{Peak}} \rangle$ der Verteilung äußert. Dieser ist mit zugehöriger Standardabweichung für alle Modellsysteme der Abbildung beigefügt. Die Übergangsenergie unterscheidet sich nicht nur zwischen offenen und geschlossenen Strukturen, sondern auch zwischen unterschiedlich langen Systemen. So ist eine deutliche Zunahme des Anteils an niedrigen E_{Peak} für Oktamere und Polymere im Vergleich zu den Tetrameren auszumachen.

Für eine Kopplung nach dem J-Typ hat sich besonders die Betrachtung der Linienbreite von Emissionsspektren als Indikator herausgestellt [112]. In Abbildung 5.9 wird dazu für alle Spektren aus Abb. 5.7 die Linienbreite $\delta\Gamma$ eines 0-0-Übergangs ermittelt und gegen dessen 0-0-Übergangsenergie E_{Peak} aufgetragen. Die einzelnen Datenpunkte der offenen Strukturen werden durch entsprechend offene Kreise dargestellt, während die Population der geschlossenen Leitern durch gefüllte Kreise abgebildet wird. Der bei Ermittlung der Linienbreite auftretende Fehler ist wie bei der 0-0-Übergangsenergie kleiner als 0,001 eV. Die Abweichung der Werte einzelner Datenpunkte ist damit geringer als die Größe der Symbole. Zur Hervorhebung einer möglichen Korrelation, wird für jedes Streudiagramm

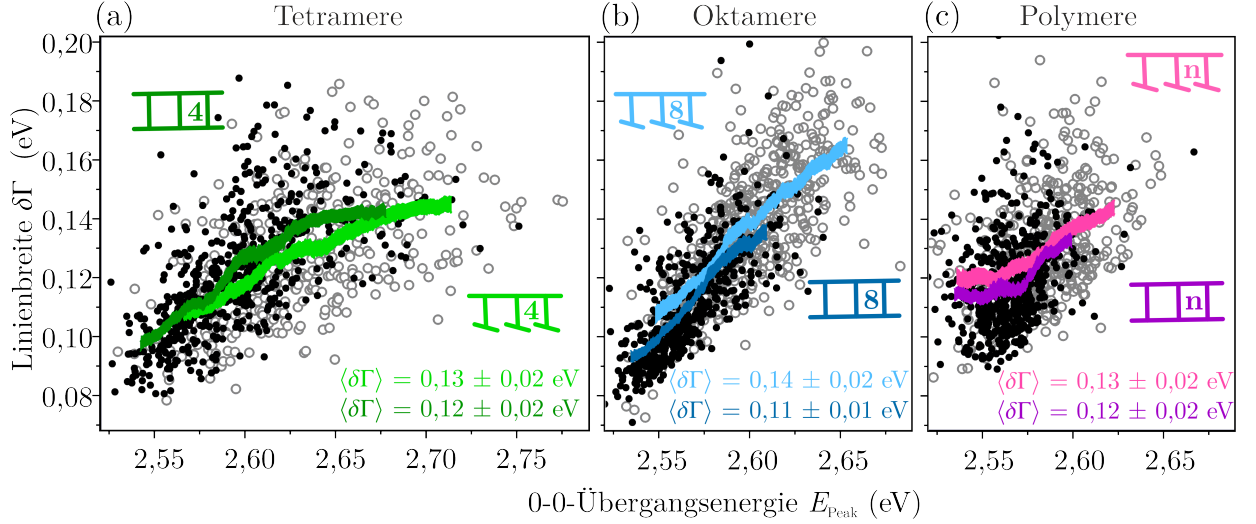


Abbildung 5.9: Darstellung von spektraler Linienbreite $\delta\Gamma$ gegen die 0-0-Übergangsenergie von Tetrameren (a), Oktameren (b) und Polymeren (c) in einem Streudiagramm. Offene Vorläuferstrukturen sind durch offene Kreise gekennzeichnet, während die geschlossenen Leitern durch gefüllte Kreise abgebildet werden. Für jede Population wird ein 50-Punkt gleitender Mittelwert gebildet und über der Verteilung farbig dargestellt. Die Breite dieser Linie spiegelt den Standardfehler (SE) des Mittelwerts der y -Achse wieder und variiert aus diesem Grund für unterschiedliche E_{Peak} . Zusätzlich wird die mittlere Linienbreite $\langle \delta\Gamma \rangle$ für jedes Modellsystem mit Standardabweichung angegeben. Der Fehler einzelner Datenpunkte ist so gering, dass er die Symbolgröße nicht überschreitet und wird daher nicht aufgetragen.

ein 50-Punkt gleitender Mittelwert bestimmt und in der entsprechenden Farbe aufgetragen. Dazu werden die Datenpunkte nach aufsteigendem E_{Peak} sortiert. Die Abweichung des Mittelwertes in x -Richtung wird daher nicht betrachtet. Um die Streuung der y -Werte wiederzugeben, wird der Standardfehler (SE) des Mittelwertes aus der Standardabweichung (σ) nach $SE = \sigma/\sqrt{50}$ ermittelt. Die Darstellung des Mittelwertes wird in der Grafik so gewählt, dass die Breite der Linie dem Standardfehler der y -Werte für den entsprechenden x -Wert entspricht. Zusätzlich wird die mittlere Linienbreite $\langle \delta\Gamma \rangle$ mit Standardabweichung für jedes Modellsystem angegeben.

Die Populationen der Tetramere in Abbildung 5.9(a) zeigen nach einer anfänglichen Stagnation für hohe Übergangsenergien eine deutliche Abnahme der Linienbreite um etwa 0,04 eV mit abnehmendem E_{Peak} . Die geschlossene Version (dunkelgrün) erreicht insgesamt etwas geringere Werte im Vergleich zum offenen Tetramer (hellgrün), was unter Berücksichtigung der Standardabweichung im Mittelwert $\langle \delta\Gamma \rangle$ nicht signifikant auffällt.

Zuletzt soll auch das Verhältnis I_{0-0}/I_{0-1} in Abhängigkeit von der Energie des 0-0-Übergangs in einem Streudiagramm untersucht werden. Die Darstellung der entsprechenden Daten erfolgt analog zu Abbildung 5.9, wobei in diesem Fall der Fehler für die einzelnen Werte von V_{PL} etwas größer ausfällt. Die Fehleranfälligkeit ist höher, je geringer die Gesamtintensität des Spektrums ist, weshalb sich die in der Abbildung grau hinterlegten y -Fehlerbalken mit der Systemgröße von (a) nach (c) verringern.

Das Tetramer in Abbildung 5.10(a) weist eine Korrelation der zwei aufgetragenen Kenngrößen auf. Es ist ein leichter Anstieg des Peak-Verhältnisses mit abnehmender Peak-Energie

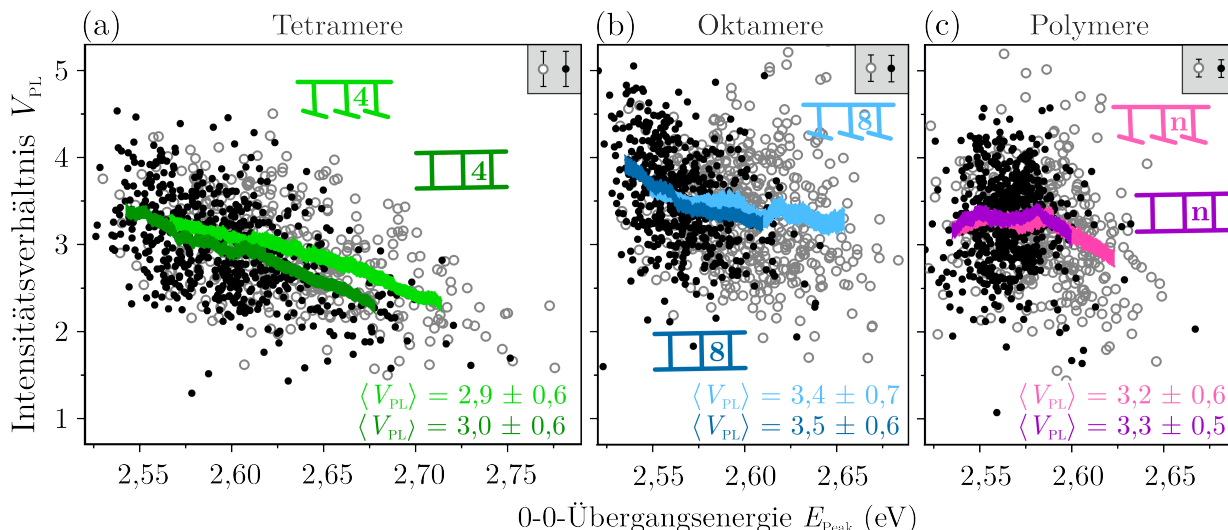


Abbildung 5.10: Darstellung des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis gegen die 0-0-Übergangsenergie in einem Streudiagramm. Wie in Abbildung 5.9 sind offene (offene Kreise) und geschlossene (gefüllte Kreise) Strukturen für Tetramere (a), Oktamere (b) und Polymere (c) mit gleitendem Mittelwert aufgetragen. Der Fehler einzelner Datenpunkte wird in den Teilabbildungen (rechts oben) grafisch dargestellt. Für das Intensitätsverhältnis V_{PL} wird ein gesamter Mittelwert mit Standardabweichung für jede Population ermittelt.

erkennbar, wobei nur ein geringfügiger Unterschied zwischen der Population offener (hellgrün) und geschlossener (dunkelgrün) Strukturen besteht. Das Oktamer in Abbildung 5.10(b) zeigt einen Versatz zu insgesamt höheren Werten von I_{0-0}/I_{0-1} , was sich aufgrund der starken Streuung nicht signifikant im Mittelwert äußert. Insbesondere für die geschlossenen Oktamere (dunkelblau) ist jedoch eine Erhöhung des Peak-Verhältnisses mit niedrigerem E_{Peak} erkennbar. Bei Betrachtung der Korrelation für die Polymere fällt auf, dass sich das V_{PL} -Verhältnis nur für Moleküle mit Übergangsenergie $> 2,59$ eV in Abhängigkeit von E_{Peak} verändert. Für kleinere 0-0-Übergangsenergien bleibt das Verhältnis annähernd konstant, weshalb keine weitere Korrelation von I_{0-0}/I_{0-1} und Peak-Energie ermittelt werden kann.

5.2.2 Lebensdauer und Intensität

Neben der Untersuchung von Spektren können weitere Eigenschaften der Emission von Molekülen zur Identifikation von Kopplungsmechanismen beitragen. Insbesondere die Fluoreszenzlebensdauer τ und die Intensität der Emission sollen im Folgenden genauer betrachtet werden.

Für alle in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Spektren wird zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauer nach der in Kapitel 3.2.1 erläuterten Methode ermittelt. Es soll erneut eine Korrelation mit der Energie des 0-0-Übergangs geprüft und die Daten in einem Streudiagramm dargestellt werden. In Abbildung 5.11 ist dies für Tetramere (a), Oktamere (b) und Polymere (c) vorgestellt, wobei die offenen Strukturen durch offene Kreise und geschlossene Leitern mithilfe entsprechend gefüllter Symbole dargestellt werden. Bei der Extraktion von τ mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion wird eine Abweichung um etwa 0,015 ns für alle untersuchten Moleküle angenommen, was durch y-Fehlerbalken im grau hinterlegten Bereich von Abb.

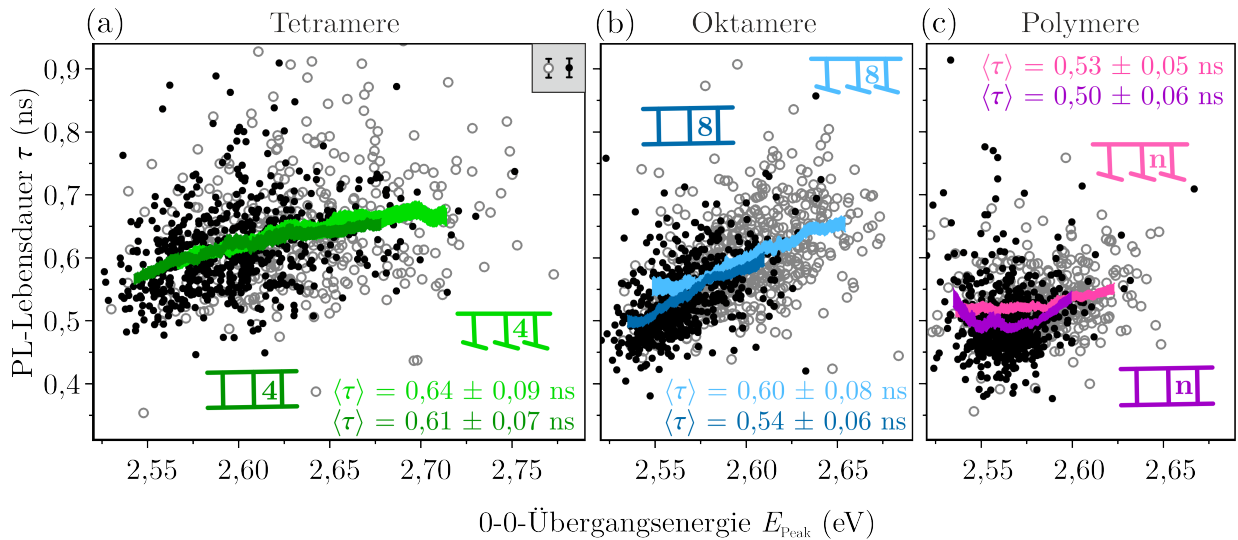


Abbildung 5.11: Korrelation der Fluoreszenzlebensdauer mit der 0-0-Übergangsenergie von Leiterstrukturen unterschiedlicher Größe. Wie in Abbildung 5.9 sind offene (offene Kreise) und geschlossene (gefüllte Kreise) Strukturen für Tetramere (a), Oktamere (b) und Polymere (c) mit 50-Punkt Mittelwert aufgetragen. Die variierende Breite der Linie ist auf den Standardfehler der y -Werte zurückzuführen. Der Fehler einzelner Datenpunkte wird im oberen rechten Bereich der Teilabbildung (a) graphisch dargestellt und gilt für alle untersuchten Modellsysteme. Zudem wird für jede Verteilung ein gesamter Mittelwert $\langle \tau \rangle$ mit Standardabweichung angegeben.

5.11(a) graphisch dargestellt wird. Neben den Datenpunkten wird ein gleitender Mittelwert über jeweils 50 Punkte bestimmt und in das Streudiagramm aufgenommen, wobei die Breite der Linien dem bestimmten Standardfehler (SE) in y -Richtung entspricht. Der gesamte Mittelwert $\langle \tau \rangle$ mit Standardabweichung wird für alle Modellsysteme zusätzlich angegeben. In Abbildung 5.11(a) werden die offenen (hellgrün) und geschlossenen (dunkelgrün) Tetramere verglichen. Es zeigt sich eine breite Verteilung der Lebensdauer zwischen etwa 0,45 und 0,95 ns. Mit abnehmender Peak-Energie ist eine leichte Abnahme der mittleren Lebensdauer für beide Systeme zu erkennen.

Bei Betrachtung der Daten für die Oktamere in Abb. 5.11(b) ist eine geringere Streuung der Datenpunkte auffällig. Die geschlossene Version weist eine insgesamt geringere 0-0-Übergangsenergie sowie, besonders im Bereich niedriger E_{Peak} , eine im Vergleich zur offenen Struktur signifikant verminderte Lebensdauer auf. Weiterhin ist eine eindeutige Korrelation zwischen der Energie und τ erkennbar. Beide Oktamerstrukturen zeigen eine signifikante Abnahme der Lebensdauer um etwa 0,1 ns mit geringerer 0-0-Übergangsenergie. Die Polymere in Teilabbildung 5.11(c) zeigen eine geringere Streuung der Messwerte im Vergleich zu den kürzeren Modellsystemen. Der Mittelwert für offene Polymere (pink) weist eine geringe Abnahme der Lebensdauer mit E_{Peak} auf. Diese fällt allerdings im Vergleich zu den kürzeren Systemen in Abbildung 5.11(a) und (b) sehr gering aus. Für die geschlossenen Polymere ist eine fast scheibenartige Verteilung der Datenpunkte und nur eine geringfügige Veränderung von τ mit E_{Peak} erkennbar. Die Lebensdauer beträgt im Mittel etwa $\tau = 0,5$ ns und nimmt nur für Moleküle mit vergleichsweise kleiner oder größer 0-0-Übergangsenergie etwas zu.

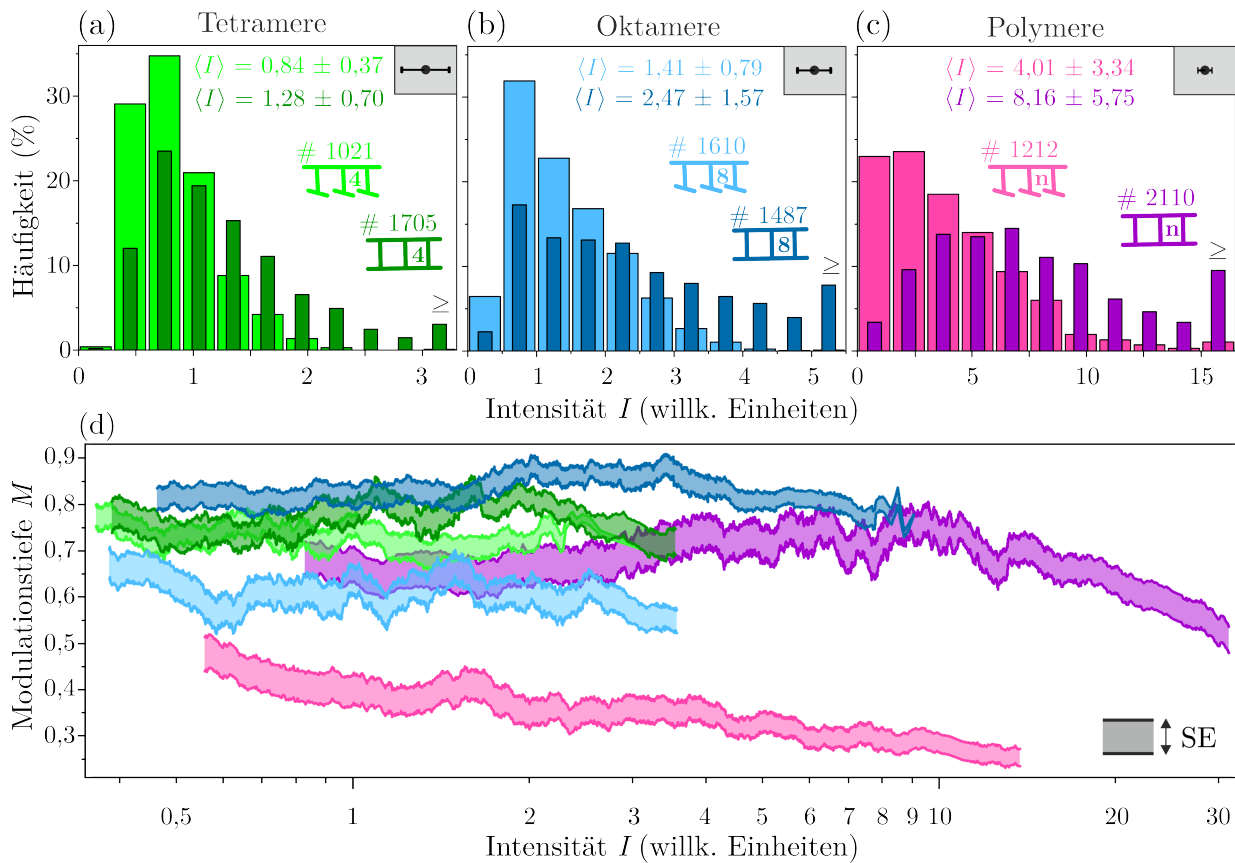


Abbildung 5.12: Vergleich der Intensität offener und geschlossener Leitmoleküle sowie deren Korrelation mit der Modulationstiefe M . (a-c) Die Intensität von jeweils über 1000 Molekülen für jede Population wird in einem Histogramm aufgetragen. Für eine übersichtliche Darstellung wird die Skalierung der x-Achse den gemessenen Werten angepasst und höhere Werte im letzten Balken inkludiert. Für jede Verteilung wird ein Mittelwert $\langle I \rangle$ ermittelt und mit Standardabweichung angegeben. (d) Korrelation der in den Histogrammen dargestellten Intensitätswerte mit der Modulationstiefe derselben Moleküle. Die Streudiagramme werden nicht angegeben, sondern zur besseren Vergleichbarkeit nur ein 50-Punkt gleitender Mittelwert. Die Ränder der jeweiligen Linien beschreiben den Standardfehler der M -Werte. Um die Kenntlichkeit aller Daten zu gewährleisten wird die Einfärbung transparent gewählt und eine logarithmische x-Achse verwendet.

Neben den bisher gezeigten Observablen wird zudem die emittierte Intensität von konjugierten Systemen durch J-Kopplung beeinflusst. Diese soll in Abbildung 5.12(a-c) für alle sechs Modellsysteme gezeigt werden. Die Ermittlung erfolgt aus den Weitfeldmessungen, die zur Bestimmung der Modulationstiefe in Abschnitt 5.1 durchgeführt wurden. Dabei wird für alle Modellsysteme ein gleich großes Fenster um die Moleküle gewählt und die ermittelte Helligkeit nach Subtraktion des Hintergrundsignals angegeben. Zur Gewährleistung einer vergleichbaren Messung, wurde die Anregungsintensität mit $3,125 \text{ W cm}^{-2}$ für alle Systeme gleich gewählt. Der bei Ermittlung der Intensität jedes Moleküls auftretende Fehler wird in den Teilabbildungen jeweils graphisch angedeutet. Die Anzahl der untersuchten Moleküle für jede Population wird neben der schematischen Darstellung der Struktur mit angegeben.

Bei Betrachtung der Intensität von Tetrameren in Abbildung 5.12(a) ist ein geringer Unterschied zwischen der offenen (hellgrün) und geschlossenen Struktur (dunkelgrün) erkennbar. Der Anteil an Molekülen mit niedriger Intensität ist bei der offenen Version etwas höher, wodurch sich ein unterschiedlicher Mittelwert für das offene und geschlossene System ergibt. Allerdings kann der gesamte Mittelwert der Verteilung im Rahmen der Standardabweichung nicht als signifikant betrachtet werden. Zur Betrachtung der Oktamere und Polymere in Abb. 5.12(b) und (c) wird die Skalierung der x-Achse aus Gründen der Übersichtlichkeit angepasst. Für beide Modellsysteme zeigt sich erneut eine Erhöhung der Intensität geschlossener Leitern im Vergleich zu offenen Strukturen. Der Unterschied zwischen den jeweiligen Verteilungen fällt für das Oktamer etwas stärker aus als bei den Tetrameren, was sich im Mittelwert der Intensitäten äußert. Besonders signifikant ist das Verhalten in den Polymeren. Etwa 70 % der offenen Moleküle (pink) zeigen eine zu den Oktameren vergleichbare Intensität ($I \leq 5$), während 70 % der geschlossenen Moleküle (violett) heller sind.

Die Unterschiede zwischen den jeweils offenen und geschlossenen Systemen können auf die variierende Absorptivität bei 440 nm (Abbildung 5.2(d)) oder auf die Anwesenheit von zwei konjugierten Strängen in den geschlossenen Leitern zurückgeführt werden. Dass besonders die geraden Systeme höhere Intensität aufweisen, wird in Abbildung 5.12(d) durch eine Darstellung der Helligkeit in Abhängigkeit von der Modulationstiefe deutlich. Für einen übersichtlichen Vergleich wird nur der 50-Punkt gleitende Mittelwert der Streudiagramme aufgetragen. Die Breite der Linien wird erneut durch den y-Standardfehler des Mittelwerts bestimmt. Im Gegensatz zu den vorherigen Abbildungen wird die Einfärbung der Linien transparent gewählt, da ansonsten eine Kenntlichkeit aller Daten nicht gewährleistet ist. Weiterhin wird eine logarithmische Intensitätsachse gewählt, sodass alle Modellsysteme in einer Grafik dargestellt werden können.

Die Betrachtung der Daten beider Tetramer-Strukturen (grün) zeigt, dass Moleküle mit geringerer Intensität bis etwa $I = 0,8$ eine identische Modulationstiefe unabhängig von der Leiterbildung aufweisen. Mit zunehmender Intensität ist ein gegensätzliches Verhalten von offener und geschlossener Struktur erkennbar, wobei M für erstere (hellgrün) abnimmt und für zweitere (dunkelgrün) zunimmt. Es kann somit eine Erhöhung der Intensität geschlossener Leitern in Zusammenhang mit einer zunehmend geraden Ausrichtung verknüpft werden. Ebenso ist für die geschlossenen Oktamere (dunkelblau) bei etwa $I = 1,5$ eine Zunahme der mittleren Modulationstiefe erkennbar. Es sind erneut besonders die geraden Moleküle mit hoher Modulationstiefe heller. Bei den offenen Oktameren (hellblau) kann im Mittel keine intensitätsabhängige Veränderung von M herausgearbeitet werden. Der Unterschied zwischen offener und geschlossener Version der Polymere ist in der Darstellung besonders auffällig. Die geschlossenen Leitern (violett) zeigen eine leichte Zunahme der mittleren Modulationstiefe für hohe Intensitäten von etwa $I = 3 - 10$. Allerdings ist eine stärkere Variation des Mittelwertes zu beobachten, was durch die Heterogenität der Probe erklärt werden kann. Während die Tetra- und Oktamere exakt vier bzw. acht Wiederholeinheiten aufweisen, können die Polymere etwa zwischen 30 und 50 besitzen. Für sehr hohe Intensitäten $I > 10$ ist eine Abnahme von M erkennbar. Dieses Verhalten wird von den offenen Polymeren (pink) für alle Intensitätsbereiche gezeigt und kann auf eine zunehmende Biegung und Ausbildung mehrerer Chromophore zurückgeführt werden. Insbesondere für lange Moleküle ist eine erhöhte Intensität zu erwarten, weshalb die beobachtete Abnahme von I auf entsprechend größere Moleküle zurückgeführt werden kann.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Zum Nachweis einer kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung in den Leiterstrukturen, wurden in diesem Abschnitt mehrere spektroskopische Eigenschaften untersucht, die eine Sensibilität für solche Wechselwirkungen aufweisen (Kapitel 2.3). Wird nur der Mittelwert für jeweils offene und geschlossene Modellsysteme verglichen zeigt sich, trotz der in Abschnitt 5.1 nachgewiesenen Rigidität der Leitern, kein signifikanter Unterschied. Die J-Kopplung in den Systemen wird erst erkennbar, wenn eine Korrelation der Observablen untereinander erfolgt.

Die Verknüpfung beobachteter spektroskopischer Eigenschaften mit kohärenter J-Kopplung soll mithilfe einer qualitativen Darstellung möglicher Energiebänder, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, nachvollzogen werden. Die Energie des angeregten Zustands wird dazu in Abhängigkeit der Phasenbeziehung koppelnder Dipole, welche durch k beschrieben wird, aufgetragen. In Abbildung 5.13 sind entsprechende Überlegungen für Tetramere (a) und Oktamere (b) dargestellt. Da die Polymere ein weniger wohldefiniertes Modellsystem beschreiben, werden diese nicht mit betrachtet. Bei der Untersuchung einer möglichen Bandaufspaltung in Tetra- und Oktameren wird berücksichtigt, dass sich offene Makromoleküle stärker biegen können als deren geschlossene Version, wie in Abschnitt 5.1 nachgewiesen wurde. Weiterhin muss die unterschiedliche Länge mit einbezogen werden. So ändert sich je nach Morphologie die Anzahl n der koppelnden Segmente und damit die Stärke der Coulomb Kopplung $J(n)$. Direkt von der Wechselwirkung hängt die Bandaufspaltung B ab, welche die Übergangsenergie des 0-0-Peaks (E_{Peak}) bestimmt. B sollte nach theoretischen Überlegungen am geringsten für die offenen Tetramere (B_{OT}) mit teilweise weniger als vier koppelnden Wiederholeinheiten und am höchsten für die geschlossenen Oktamere (B_{CO}) mit bis zu acht Segmenten sein. Das daraus folgende Energieband für den angeregten Zustand wird in der jeweiligen Farbe des Modellmoleküls dargestellt.

Für die experimentell ermittelten Werte der 0-0-Übergangsenergie ist ein ebensolcher Trend festzustellen. Der Mittelwert für die offenen Tetramere ist mit $E_{\text{Peak}}^{\text{OT}} = (2,63 \pm 0,05)$ eV am höchsten und nimmt bei den geschlossenen mit $E_{\text{Peak}}^{\text{GT}} = (2,60 \pm 0,04)$ eV etwas ab. Die Unterschiede sind in Anbetracht der hohen Standardabweichung allerdings nur geringfügig. Ebenso verhält es sich mit den Oktameren, deren offene Strukturen vergleichbar mit den geschlossenen Tetrameren sind und einen Mittelwert von $E_{\text{Peak}}^{\text{OO}} = (2,60 \pm 0,03)$ eV aufweisen. Die geschlossenen Modellsysteme zeigen dagegen mit einem Mittelwert von $E_{\text{Peak}}^{\text{GT}} = (2,57 \pm 0,02)$ eV den niedrigsten Wert für die Peak-Energie.

Dass die Unterschiede auf eine variierende Aufspaltung des angeregten Zustands, wie in Abbildung 5.13 angenommen, zurückzuführen sind, wird durch die Korrelationsuntersuchungen dieses Abschnittes gestützt. Genau diejenigen Moleküle zeigen die stärksten Eigenschaften einer J-Kopplung, die am weitesten zu niedrigen Energien verschoben sind. So ist bei den geschlossenen Oktameren die niedrigste Lebensdauer und Linienbreite, sowie das höchste I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis erkennbar. Ein Anteil von etwa 30 % der geschlossenen Oktamere zeigt weiterhin eine hohe Intensität in Zusammenhang mit einer hohen Modulationsstiefe, was durch eine erhöhte strahlende Rate aufgrund einer geraden Ausrichtung von Übergangsdipolmomenten verursacht werden kann.

Die Tetramere dagegen zeigen nur minimale Änderungen von τ , Linienbreite und V_{PL} , was durch die geringe Systemgröße bedingt ist und sich ebenso im Vergleich zwischen offenen

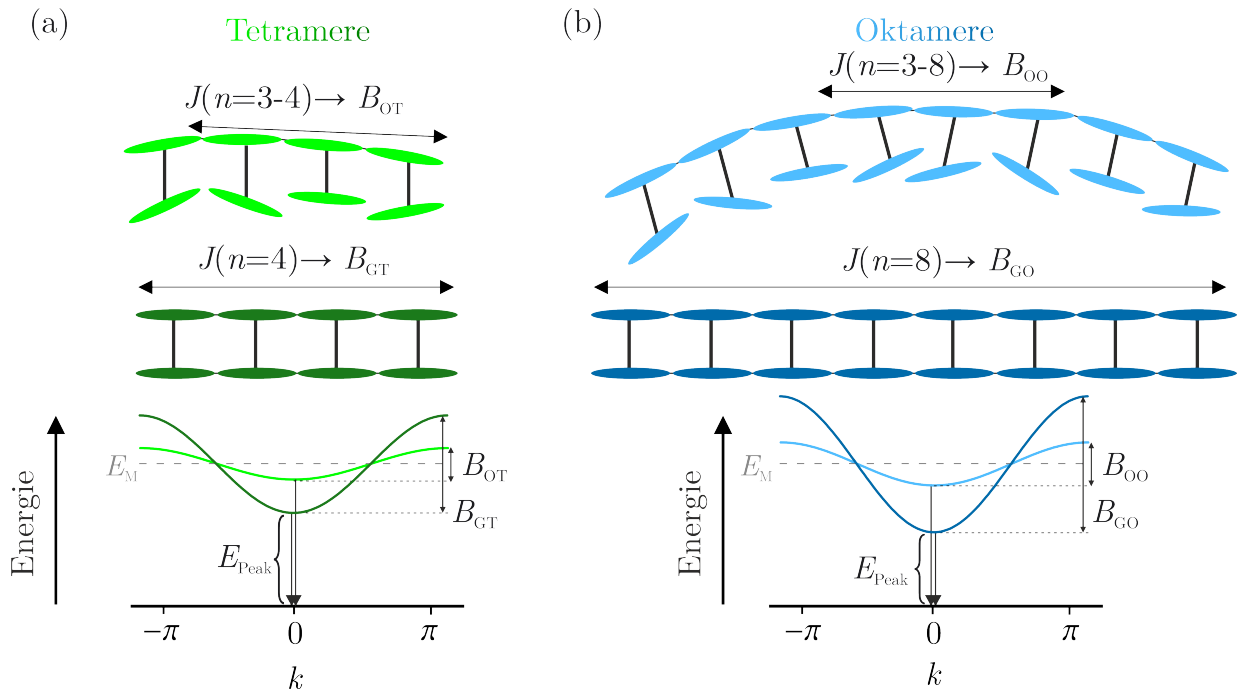


Abbildung 5.13: Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Morphologie in offenen und geschlossenen Tetrameren (a) und Oktameren (b) auf deren durch kohärente Dipol-Dipol-Kopplung verursachte Bandstruktur. Jede PPEB-Wiederholeinheit der Systeme wird als Ellipse dargestellt. Die Stärke der Kopplung J ist abhängig von der Anzahl koppelnder Segmente, was die Bandaufspaltung B je nach Morphologie verändert. Für die vier vorliegenden Modellsysteme wird eine bestimmte Anzahl an wechselwirkenden Wiederholeinheiten angenommen und qualitativ die dadurch entstehende Bandstruktur darunter abgebildet.

und geschlossenen Strukturen bemerkbar macht. Die offenen Tetramere sind schlicht nicht lang genug, um eine im Vergleich zu den geschlossenen Leitern signifikant unterschiedliche Morphologie einzunehmen. Aus diesem Grund wird in Abbildung 5.13(a) angenommen, dass es sich wohl um mindestens drei koppelnde Segmente ($J(n=3-4)$) handelt. Dass ein großer Teil der Population offener und geschlossener Tetramere eine gleiche Morphologie aufweist, wird nicht nur in Abschnitt 5.1 deutlich, sondern auch bei Betrachtung der Intensität in Abhängigkeit von der Modulationstiefe. Trotz der gering ausfallenden Unterschiede kann somit durch die Korrelation der verschiedenen Eigenschaften eine stärkere J -Kopplung in den geschlossenen Tetramer-Leitern identifiziert werden.

Die Oktamere verhalten sich diesbezüglich ähnlich, wobei ein deutlicherer Unterschied zwischen den offenen und geschlossenen Strukturen zu erkennen ist. Die geringere Abweichung vom Mittelwert für E_{Peak} , Linienbreite, I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis und Lebensdauer zeigt weiterhin, dass die zunehmende Rigidität geschlossener Oktamere (dunkelblau) eine homogenere Verteilung der Population ermöglicht. Dagegen zeigen die offenen Systeme (hellblau) passend zu ihrer breiten Verteilung der Modulationstiefe M in Abbildung 5.4 eine stärkere Streuung in allen gemessenen Observablen. Der Zusammenhang ist auf die mögliche Anzahl an koppelnden Wiederholeinheiten n zurückzuführen, die von der Morphologie abhängig ist. Ein Vergleich von E_{Peak} für offene Oktamere und Tetramere zeigt, dass die energetische Verschiebung für die längeren Strukturen etwas stärker ausfällt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass mindestens drei Wiederholeinheiten miteinander koppeln

($J(n=3-8)$). Die Annahme wird von der gemessenen Modulationstiefe unterstützt, welche für die offenen Oktamere zwar deutlich niedriger ist als für die geschlossenen Leitern, jedoch im Vergleich zu anderen Modellsystemen mit sehr starker Biegung durchaus hohe Werte annimmt [125]. Besonders bedeutsam ist die Tatsache, dass die geschlossenen Oktamere im Vergleich zu den halb so großen Tetrameren signifikant stärkere Anzeichen einer J-Kopplung zeigen. So wird neben der spektralen Verschiebung zu niedrigen Energien eine geringere Lebensdauer und Peakbreite erreicht. Weiterhin nimmt das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis besonders für Moleküle mit geringer 0-0-Übergangsenergie deutlich zu.

Für die Polymere ist bei direktem Vergleich mit den geschlossenen Oktamer-Leitern keine weitere Verringerung der 0-0-Übergangsenergie erkennbar. Im Hinblick auf die Energie des angeregten Zustandes und Bandaufspaltung kann davon ausgegangen werden, dass diese in den Polymeren vergleichbar mit den betrachteten Oktamer-Leitern ist. Zwischen den zwei Versionen der Polymere fällt der Unterschied mit $E_{\text{Peak}}^{\text{OP}} = (2,58 \pm 0,03)$ eV und $E_{\text{Peak}}^{\text{GP}} = (2,57 \pm 0,02)$ eV ebenfalls vernachlässigbar gering aus. Aufgrund der Größe der Modellsysteme (~ 100 nm) muss davon ausgegangen werden, dass für die J-Kopplung eine maximale Ausprägung erreicht wird und sich mehrere solcher Segmente in einem Molekül ausbilden. Die Annahme wird durch die in diesem Abschnitt durchgeführten Messungen und insbesondere durch die Korrelation verschiedener spektraler Observablen gestützt. Es sind nur geringfügige Änderungen der spezifischen Eigenschaften einer intramolekularen J-Kopplung mit E_{Peak} erkennbar. Genauer ist eine solche nur für Moleküle mit einer höheren 0-0-Übergangsenergie zu erkennen. Für $E_{\text{Peak}} < 2,58$ eV tritt im Mittel keine weitere Veränderung der Linienbreite, des V_{PL} -Verhältnis und der Lebensdauer mehr auf. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die intramolekulare Kopplung ein Maximum angenommen hat und keine weitere Bandaufspaltung mehr erfolgt. Für diese Moleküle müssen mehrere gekoppelte Segmente ausgebildet werden, was sich ebenso in den gemessenen spektralen Eigenschaften niederschlägt. Während die Fluoreszenzlebensdauer für die Systeme sehr niedrig ist und geringere Werte annimmt als für die Oktamere, zeigen sich in den Spektren deutlich schlechtere Eigenschaften im Bezug auf J-Kopplung. Sowohl die Linienbreite als auch das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis sind deutlich höher als im Fall von Oktamer-Leitern mit niedriger 0-0-Peak-Energie. Unter der Annahme, dass mehrere gekoppelte Bereiche existieren und jeder davon Photonen absorbiert und emittiert, würde sich die Anzahl der 0-0-Übergänge und damit die Linienbreite der gemessenen Spektren bei Raumtemperatur erhöhen und das Peak-Verhältnis verringern.

Für eine umfangreiche Untersuchung der Systeme und vor allem eine gezielte Interpretation der beobachteten spektroskopischen Eigenschaften muss zudem die Anzahl gleichzeitig aktiver Chromophore ermittelt werden.

5.3 Photonen-Antibunching und Mobilität von Exzitonen in rigiden Leiterstrukturen

Die Detektoren in der Einzelmolekülspektroskopie ermöglichen es, einzelne Photonen nach Anregung eines Moleküls zu zählen und somit Aufschluss über die Anzahl gleichzeitig emittierender und unabhängiger Chromophore zu erhalten. Wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert, kann dazu die sogenannte Hanbury Brown und Twiss-Geometrie verwendet werden. Das Signal der Emission wird in dem Aufbau durch einen 50:50-Strahlteiler auf zwei Detektoren geleitet. Mithilfe der Anzahl an Photonen, die nach einem einzigen Laserpuls an beiden Detektoren gleichzeitig eintreffen, kann die Anzahl emittierender Chromophore bestimmt werden. Allerdings gibt diese Methode keinen Aufschluss über die Anzahl der nach Absorption von Licht erzeugten Exzitonen in einem multichromophoren Molekül. Aufgrund von Energietransferprozessen können die Exzitonen miteinander wechselwirken und so die anfängliche hohe mögliche Anzahl an gleichzeitigen Emittoren über die Zeit verringern. Um einen solchen Prozess, wie beispielsweise die Singulett-Singulett-Auslöschung (SSA), die mindestens ein Exziton nicht strahlend vernichtet, zu ermöglichen, muss eine hohe Mobilität der Quasi-Teilchen sowie ein effizienter Energietransfer gewährleistet sein [109]. Im nächsten Abschnitt wird durch Photonenkorrelation die Anzahl gleichzeitig emittierender Chromophore untersucht. Anschließend dient eine zeitaufgelöste Betrachtung zur Identifikation einer möglichen Abnahme der Anzahl unabhängiger Chromophore, um Rückschlüsse über die Effizienz von Energietransfer und Auslöschungsprozesse zu erhalten. Zuletzt soll eine Untersuchung der Moleküle bei kryogenen Temperaturen die Effizienz des Energietransfers verringern und weiteren Einblick in die tatsächliche Anzahl an Emittoren geben [60].

5.3.1 Photonenkorrelation

Ob mehrere Chromophore in einem einzelnen Molekül gleichzeitig emittieren, kann durch die Bestimmung des sogenannten Photonen-Antibunchings ermittelt werden, das in Abbildung 5.14 für alle sechs untersuchten Modellsysteme dargestellt ist. Für die vorgestellten Daten wird ein etwa 2 s langer Bereich der emittierten Intensität nach Abschnitt 3.2.2 auf die Ankunftszeiten der Photonen in Relation zum Laserpuls untersucht. Der auf der unteren x-Achse angegebene Wert von N_Z/N_L beschreibt, wie das Verhältnis zwischen dem gleichzeitigen und einem zeitlich versetzten Auftreffen von Photonen an zwei Detektoren ist (Abschnitt 3.2.2). Zusätzlich wird das Verhältnis nach Formel 3.4, die in der Teilabbildung 5.14(c) erneut angegeben ist, in eine Anzahl an Emittoren umgerechnet und an der oberen x-Achse dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert wird auf der y-Achse aufgetragen. Für eine aussagekräftige Statistik, wurden mehrere einzelne Moleküle pro Modellsystem untersucht. Die genaue Anzahl ist in der Abbildung für jedes Modellsystem mit seiner schematischen Darstellung angegeben. Für alle Modellsysteme wird eine Anregungswellenlänge von 440 nm mit Pulsfrequenz 80 MHz gewählt. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Systeme und PL-Intensität wird die Intensität der Anregung entsprechend angepasst und beträgt etwa $(400/200/120) \text{ W cm}^{-2}$ für Tetra-/Okta-/Polymere.

In Abbildung 5.14(a) ist erkennbar, dass etwa 75 % der offenen (hellgrün) und fast 90 % der geschlossenen Tetramere exakt einen Emittor aufweisen. Der Messfehler bei Bestimmung von N_Z/N_L einzelner Moleküle kann hierbei geringer als $\pm 0,01$ angenommen werden. Die

restlichen Tetramere zeigen bis auf wenige Ausnahmen ein N_Z/N_L -Verhältnis von 0,1. Ein Teil der Koinzidenzen kann auf den Einfluss eines niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei dunkeln Molekülen (etwa 90) zurückgeführt werden. Nach Abbildung 3.3(c) und Referenz [62] kann das theoretische Minimum für einen Emittor in offenen Tetrameren Werte bis zu 0,05 erreichen. Insgesamt können die Tetramere im untersuchten Zeitbereich als Einzelphotonenemitter betrachtet werden.

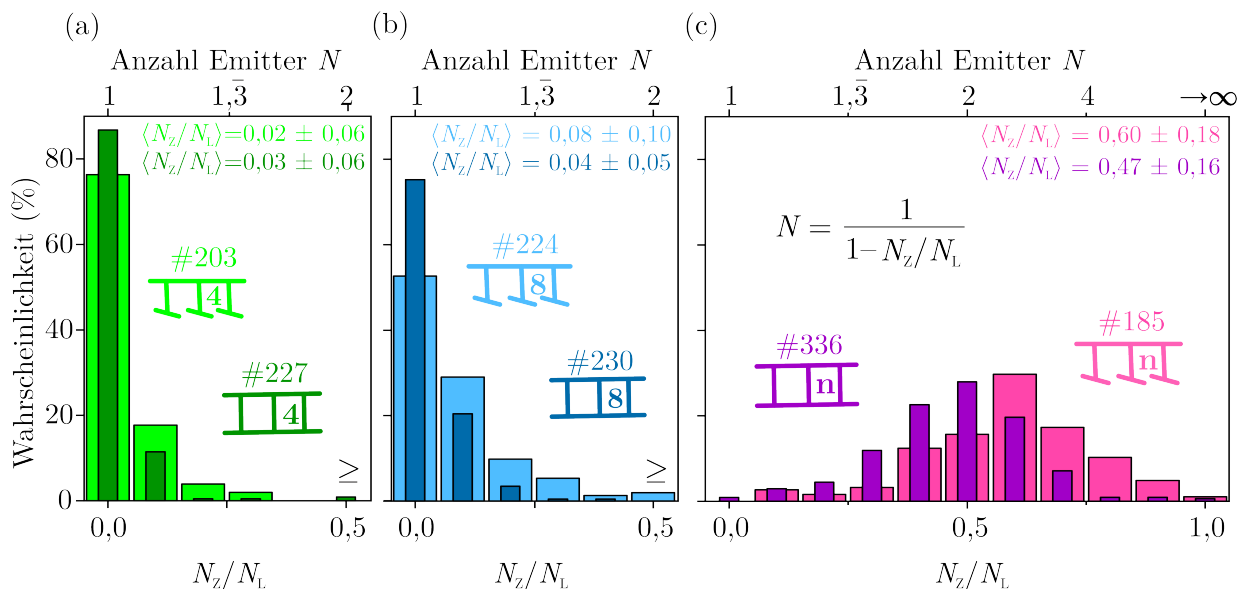


Abbildung 5.14: Bestimmung des Photonen-Antibunchings in verschiedenen Leiterstrukturen. Es wird für etwa 200 einzelne Moleküle jedes Modellsystems das N_Z/N_L -Verhältnis nach Abschnitt 3.2.2 bestimmt und in einem Histogramm aufgetragen. Der Mittelwert der Verteilungen wird mit Standardabweichung angegeben. Für eine übersichtliche Darstellung, werden in (a) und (b) Moleküle mit $N_Z/N_L > 0,5$ im rechten Balken mit einbezogen.

Die Oktamere in Abb. 5.14(b) zeigen ebenfalls einen sehr hohen Anteil an Molekülen, die annähernd perfekte Einzelphotonenemission aufweisen. Für das offene Oktamer (hellblau) zeigen knapp über 50 % und für dessen geschlossene Version (dunkelblau) 75 % ein Verhältnis von $N_Z/N_L = 0,000 \pm 0,001$. Wie auch bei Betrachtung von Mittelwert und Standardabweichung der Verteilung von N_Z/N_L in Abb. 5.14 erkennbar ist, zeigen die etwa 20 nm langen Strukturen gegenüber den 10 nm langen Tetrameren nur eine etwas erhöhte Wahrscheinlichkeit zwei Photonen gleichzeitig zu detektieren und beschreiben hauptsächlich Einzelphotonenemitter.

Anders verhält es sich mit den Histogrammen der Polymere in Abbildung 5.14(c), die eine breite Verteilung mit Mittelwert bei $N_Z/N_L = 0,60 \pm 0,18$ (offen) und $0,47 \pm 0,16$ (geschlossen) aufweisen. Aus dem Graphen wird ersichtlich, dass die offene, etwa 100 nm lange Struktur nur einen geringen Anteil an Molekülen mit weniger als zwei unabhängigen Emittoren aufweist. Der Großteil der untersuchten offenen Polymere besitzt mindestens drei, etwa 20 % sogar vier oder mehrere zeitgleich aktive Chromophore. Anders verhält sich die Population des geschlossenen Polymers (violett), wovon 57 % der Moleküle weniger als zwei unabhängige Emittoren besitzen. Besonders auffällig ist bei Betrachtung der Abbildung, dass alle geschlossenen Versionen der untersuchten Systeme ein niedrigeres N_Z/N_L -Verhältnis und damit eine geringere Anzahl an Emittoren aufweisen als ihre offenen Gegenstücke.

5.3.2 Zeitaufgelöste Photonen-Korrelation

Eine zeitaufgelöste Betrachtung des N_Z/N_L -Verhältnisses dient der Identifikation eines möglichen Energietransfers in den Modellsystemen. Es wird nicht nur bestimmt, ob ein Photon nach einem Laserpuls im Detektor gemessen wird, sondern aufgeschlüsselt, zu welchem Zeitpunkt dieses eintrifft [168]. Das zeitaufgelöste Photonen-Antibunching wird durch einen Mittelwert aus den Daten mehrerer Moleküle bestimmt. Meist ist die Anzahl der durch ein Molekül emittierten Photonen nicht ausreichend, um eine solche Untersuchung durchzuführen. Im Hinblick auf Energietransfer und Exzitonenauslöschung sind ausgedehnte rigide Strukturen von besonderem Interesse, weshalb in Abbildung 5.15 nur das gemittelte $N_Z/N_L(t)$ von 100 geschlossenen Oktameren (a) und 123 geschlossenen Polymeren (b) aufgetragen ist. Zusätzlich wird zur Veranschaulichung die entsprechende Anzahl an gleichzeitigen Emittoren auf der y-Achse aufgetragen. Neben den gefärbten Datenpunkten wird der normierte Photolumineszenz-Zerfall⁵ mit Lebensdauer der untersuchten Strukturen abgebildet (grau). Dies dient dazu, die zur Untersuchung des zeitaufgelösten Antibunchings relevante Zeitskala zu ermitteln. So werden Datenpunkte, die während des Anstiegs der Zerfallskurve eintreffen, nicht für die Auswertung verwendet. Der Bereich wird dementsprechend grau hinterlegt dargestellt. Ebenso werden Datenpunkte, die nach etwa $2,5 \cdot \tau_{PL}$ eintreffen, nicht berücksichtigt. Um die Auswertung zu erleichtern, wird das theoretisch mögliche Minimum für $N_Z/N_L(t)$ ermittelt und durch die schwarze Kurve dargestellt. Für die Oktamere in Abbildung 5.15(a) wird dieses für einen Emittor und für die Polymere in (b) für zwei gleichzeitige Emittor bestimmt.

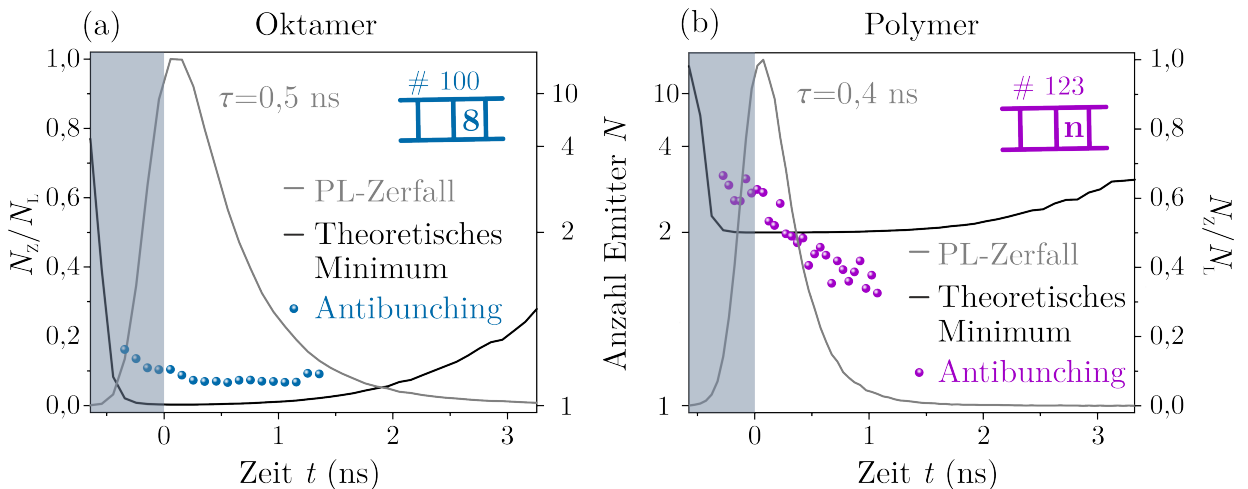


Abbildung 5.15: Darstellung des Photonen-Antibunching-Verhältnis N_Z/N_L und der Anzahl gleichzeitiger Emittoren von geschlossenen Oktameren (a) und Polymeren (b) gegen die Zeit. Es wird zusätzlich der normierte Photolumineszenzabfall (ohne Achse) aufgetragen, um den relevanten Zeitbereich für die Ermittlung des zeitabhängigen Antibunchings hervorzuheben. Im Fall der Oktamere wird das theoretische Minimum aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für einen Emittor bestimmt, während für die Polymere der entsprechende Wert für zwei Emittor aufgetragen wird.

⁵Da es sich um eine normierte Intensität handelt, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf das Hinzufügen einer weiteren y-Achse verzichtet. Die Intensität des PL-Zerfalls kann auf der Skala für N_Z/N_L abgelesen werden.

Die geschlossenen Oktamere in Abbildung 5.15(a) zeigen ein insgesamt sehr hohes zeitaufgelöstes Antibunching, das nahe am theoretischen Minimum für einen Emitter liegt. Es lassen sich im untersuchten Zeitbereich keine Veränderungen erkennen. Lediglich eine sehr geringe Abnahme von etwa $N_Z/N_L(0) = 0,1$ zu $N_Z/N_L = 0,06$ ist erkennbar. Eine deutlichere Dynamik ist in Abb. 5.15(b) für die geschlossenen Polymere erkennbar. Diese zeigen nach einem Startwert von etwa $N_Z/N_L(0) = 0,65$ eine Abnahme bis unterhalb des ermittelten theoretischen Minimums für zwei Emitter. Innerhalb der Lebensdauer des Moleküls reduziert sich demnach die mittlere Anzahl gleichzeitig aktiver Chromophore von etwa 2,5 auf nur eines.

5.3.3 Tieftemperatur-Spektroskopie

Mithilfe von Tieftemperatur-Spektroskopie soll die thermische Linienverbreiterung reduziert und die Effizienz des Energietransfers verringert werden [95,169–171]. Wie in Abschnitt 3.5 erläutert wurde, ist die dafür verwendete spektroskopische Methode mit einem stärkeren Hintergrundeinfluss verbunden. Dadurch wird die Vermessung der Tetramere aufgrund des sehr niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erschwert. Der Fokus wird daher, wie bei Betrachtung des zeitabhängigen Antibunchings erneut auf die geschlossenen Oktamere und Polymere gelegt. Um auch Dynamiken der Fluoreszenz darstellen zu können, werden in Abbildung 5.16 keine Einzelbelichtungs-Spektren gezeigt, sondern eine Betrachtung der Emission über teilweise mehrere Minuten durchgeführt. Dazu wird auf der x-Achse die Photonenenergie der einzelnen Spektren mit einer Integrationszeit von 1-3 s und auf der y-Achse die Zeit nach Beginn der Messung aufgetragen. Je nach Integrationszeit und Stabilität der Moleküle sind in den Teilabbildungen zwischen 45 und 133 Spektren enthalten, die untereinander in einer Farbkontur abgebildet sind. Die Daten werden auf ihr Intensitätsmaximum normiert, um die Betrachtung eines qualitativen Verlaufs der Intensität zu ermöglichen. Diese wird durch eine Farbskala, die in Abb. 5.15(a1) skizziert ist, dargestellt. In Abbildung 5.16(a) werden Beispielmoleküle der Oktamere und entsprechend in Abb. 5.16(b) fünf Polymere untereinander gezeigt.

Bei Betrachtung der Oktamere in Abbildung 5.16(a) ist erkennbar, dass im Bereich des 0-0-Übergangs, der nach Abbildung 5.8(b) bei Raumtemperatur zwischen 2,52 und 2,65 eV liegt, nur ein Übergang erkennbar ist. In (a1) wird dieser mit einem weißen Pfeil und entsprechender Beschriftung gekennzeichnet. Bei niedrigerer Energie können eindeutig drei weitere Übergänge ausgemacht werden, die im Vergleich zum 0-0-Übergang nur eine geringe Intensität aufweisen. Es handelt sich um die in Abschnitt 4.3 vorgestellten 0-1-Vibrationsmoden der Kohlenstoff Doppel- und Dreifachbindungen mit einem Abstand von 0,162 eV, 0,196 eV und 0,270 eV vom rein elektronischen Übergang. Dasselbe Verhalten zeigen die Beispielspektren (a2)-(a4), die einen hellen 0-0-Übergang und drei zugehörige Vibrationsübergänge aufweisen. In allen Oktameren ist eine Variation der Energie des gesamten Spektrums erkennbar, was als spektrale Diffusion bezeichnet wird und besonders in Beispiel (a3) deutlich wird [139]. Weiterhin ist erkennbar, dass die Intensität der jeweiligen 0-0-Übergänge nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern eine rotverschobene dunklere Schulter erkennbar ist. Hierbei handelt es sich um ein Phononen-Seitenband, das aufgrund der hohen Auflösung des Gitterspektrometers bei tiefen Temperaturen von der rein elektronischen Null-Phononen-Linie abgegrenzt werden kann. Bei Vermessung der Oktamere konnten fast ausschließlich Spektren mit nur einem 0-0-Peak identifiziert werden, in seltenen Fällen

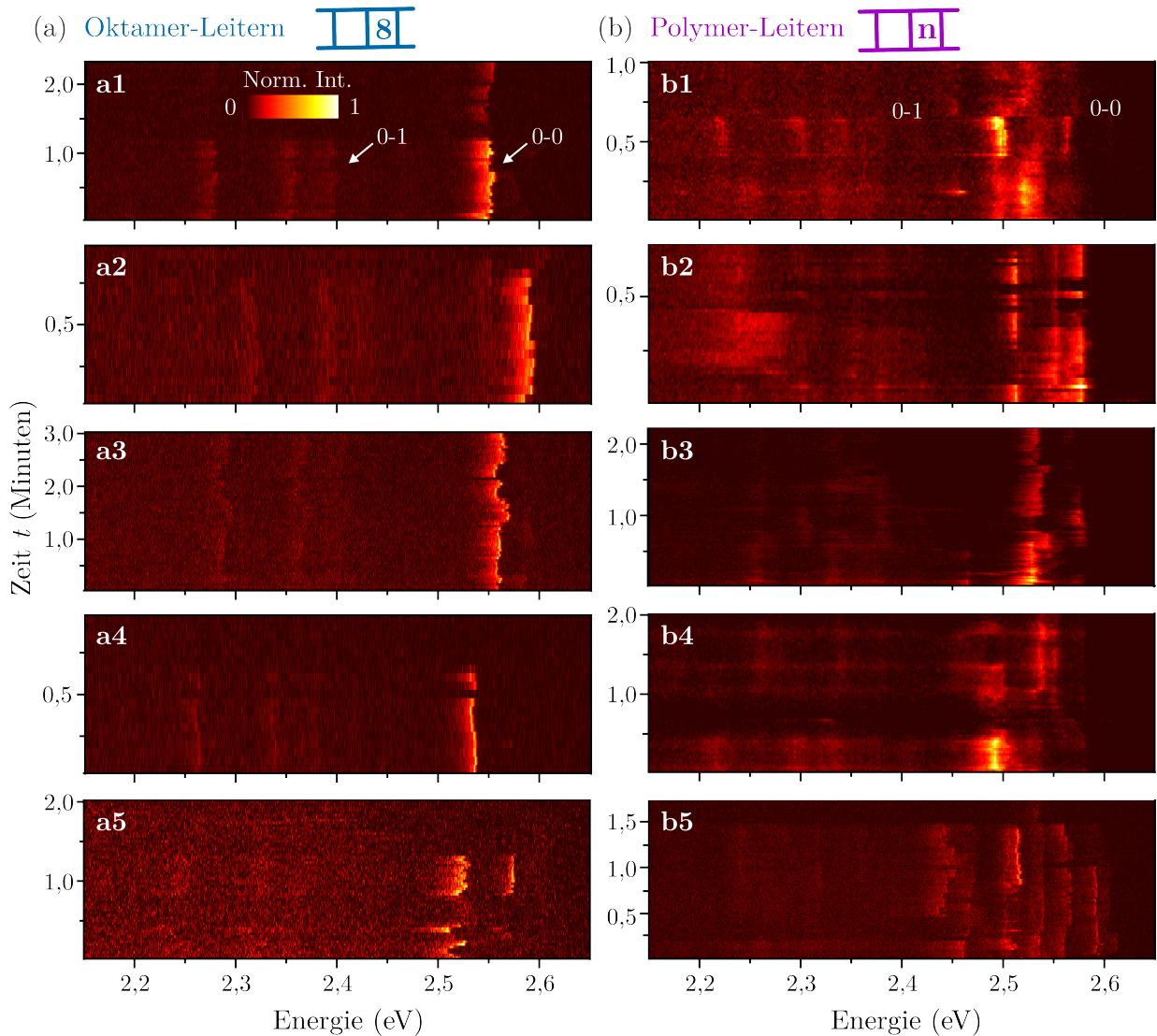


Abbildung 5.16: Zeitaufgelöste Spektren von Oktamer- und Polymer-Leitern, gemessen bei einer Temperatur von etwa 5 K. Es wird die Energie der Spektren von fünf geschlossenen Oktameren (a) und Polymeren (b) gegen die Zeit aufgetragen. Jedes Teilspektrum in der angegebenen Messzeit wurde mit einer Integrationszeit von 3 s (a1-a4), 2 s (a5,b1,b4) oder 1 s (b2,b3,b5) aufgenommen und ein Gitter mit 1501/mm (b1-b4) oder 6001/mm (a,b5) verwendet. Die Spektren werden für jedes Molekül auf dessen maximale Intensität normiert und nach der in a1 gezeigten Farbskala farbcodiert dargestellt. Die auftretenden Übergänge der Spektren lassen sich nach ihrer Zugehörigkeit zu 0-0-Übergängen und 0-1-Vibrationen untergliedern, was schematisch in a1 und b1 durch weiße Pfeile angedeutet wird.

finden sich auch solche mit zwei Übergängen im entsprechenden Energiebereich. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 5.16(a5) gezeigt. Das Spektrum weist zu Beginn der Messung nur einen 0-0-Übergang bei etwa 2,51 eV auf, bis nach etwa einer Minute Messzeit eine weitere Linie bei 2,56 eV identifiziert werden kann.

Die Spektren der geschlossenen Polymer-Leitern in Abb. 5.16(b) zeigen eine deutlich höhere Anzahl an 0-0-Übergängen. In Teilabbildung (b1) sind etwa 3 Peaks im Bereich von 2,49 bis 2,57 eV zu erkennen. Bei genauer Betrachtung ist ein vierter Peak bei 2,45 eV auszumachen.

Die erhöhte Anzahl an Übergängen erschwert die Zuordnung der Vibrationsübergänge, die nur für besonders hohe Intensitäten deutlich erkennbar sind (weiß markiert). Es zeigt sich, für die Beispiele (b1)-(b4), eine sehr starke Dynamik mit wechselnder Anzahl an gleichzeitig aktiven 0-0-Übergängen. Besonders hervorzuheben ist, dass sich die Anzahl der Peaks teilweise auf nur einen reduziert, was beispielsweise in der ersten halben Minute für das Spektrum (b4) beobachtet werden kann. Allerdings sind Spektren von geschlossenen Polymeren zu finden, die eine sehr hohe Anzahl an 0-0-Peaks aufweisen, wie beispielsweise in der Teilabbildung (b5) zu sehen ist. Die Spektren in Abbildung 5.16(b) zeigen ebenfalls Anzeichen spektraler Diffusion und die Ausbildung eines Phononen-Seitenbandes. In den Spektren (b1)-(b4) ist das Phononen-Seitenband etwas schwerer zu erkennen, da ein Gitter mit geringerer Auflösung verwendet wurde. Aus diesem Grund erscheinen die Spektren in den entsprechenden Abbildungen insgesamt weniger scharf aufgelöst.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Tetramere und Oktamere lassen sich mithilfe von Photonen-Antibunching Messungen eindeutig als Einzelphotonenemitter identifizieren. Der etwas höhere Durchschnittswert für die offenen Modellsysteme kann nur teilweise auf das niedrigere Signal-zu-Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden. Der Anteil an Molekülen mit $0,05 < N_Z/N_L < 0,5$ muss daher durch Moleküle bedingt werden, die im Verlauf der Messzeit von wenigen Sekunden kurzzeitig mehr als ein aktives Chromophor aufweisen. Ein Beispiel für eine solche Situation ist eindrucksvoll in Abbildung 5.16(a5) gegeben, da hier ein Oktamer-Leitermolekül im Verlauf der Messung zunächst nur einen und später zwei gleichzeitige Emittoren aufweist. Bei Raumtemperatur kann eine entsprechende Dynamik schneller ablaufen [60] und dadurch zu einer Erhöhung des N_Z/N_L -Verhältnis beitragen. Insgesamt kann aus den durchgeführten Messungen zum Photonen-Antibunching geschlossen werden, dass alle vier Modellsysteme mit einer Länge von 10 bzw. 20 nm im Mittel maximal ein Photon nach einem Laserpuls emittieren. Unter Berücksichtigung der Ausdehnung betrachteter Makromoleküle muss davon ausgegangen werden, dass mehr als ein Exziton nach Anregung gebildet wird. Die Reduktion der Anzahl von Emittoren kann durch Vernichtung von Exzitonen beispielsweise mithilfe von Singulett-Singulett-Auslöschung verursacht werden, was jedoch einen effizienten Energietransfer voraussetzt [109].

Die Bestimmung des zeitaufgelösten Antibunchings in Abbildung 5.15(a) unterstützt diese Annahme, da in Oktamer-Leitern ein durchgehend niedriges N_Z/N_L -Verhältnis auftritt. Der Transfer von Anregungsenergie sowie die darauffolgende Auslöschung von Exzitonen findet daher nicht auf einer Skala von Nanosekunden, sondern innerhalb der ersten ~ 250 ps statt, die in der vorgestellten Messung nicht aufgelöst werden können. Durch Verwendung effizienterer Detektoren konnte ein solcher Energietransfer bereits in J-Aggregaten von PPEB-Polymeren betrachtet werden [168], der einer eindimensionalen, maximal zweidimensionalen Exzitonen-Diffusion zugeschrieben wurde [172]. Der erkennbare geringfügige Abfall des N_Z/N_L -Verhältnisses in zeitaufgelösten AB-Messungen von Abbildung 5.15(a) könnte möglicherweise darauf zurückzuführen sein.

Allerdings zeigen die geschlossenen Oktamere im Rahmen der durchgeführten Tieftemperaturmessungen hauptsächlich nur einen gleichzeitig aktiven 0-0-Übergang obwohl bei etwa 5 K eine Verringerung der Linienbreite und damit eine Reduktion der Effizienz des Energietransfer angenommen werden kann [169]. Weiterhin konnten in Abschnitt 5.2 keine Anzeichen einer H-Kopplung der beiden konjugierten Segmente in geschlossenen Leitern festgestellt werden. Die Reduktion der Anzahl von Exzitonen aufgrund kohärenter Kopplung kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die geringe Anzahl an gleichzeitigen Übergängen könnte auf einen auch bei tiefen Temperaturen effizienten Förster-Resonanz-Energietransfer zurückgeführt werden. So zeigte sich bereits in Abbildung 5.2(a,b), dass das Emissionsspektrum kurzer konjugierter Segmente (H-Monomere) fast vollständig im Absorptionsspektrum der Tetra-, Okta- und Polymere enthalten ist. Eine spektrale Überlappung von Donor und Akzeptor wäre demnach bei verringerter Linienbreite ebenfalls möglich und die Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer bei tiefen Temperaturen etwas erhöht.

Die Polymere zeigen ein deutlich erhöhtes N_Z/N_L -Verhältnis mit breiter Verteilung. Bei der offenen Version ist die Ausbildung mehrerer gleichzeitig aktiver Chromophore aufgrund der in Abschnitt 5.1 ermittelten höheren Biegsamkeit der durchschnittlich 100 nm langen Strukturen nachzuvollziehen. Mehr als 70 % der gemessenen Moleküle weisen zwei oder mehrere gleichzeitige Emittoren auf. Besonders beeindruckend ist das Antibunching-Verhalten der geschlossenen Makromoleküle, die trotz der Anwesenheit eines zweiten 100 nm langen konjugierten Segments eine geringere Anzahl an Emittoren aufweisen. Mit 57 % sind über die Hälfte der 336 untersuchten Moleküle innerhalb der Messzeit von wenigen Sekunden überwiegend Einzelphotonenemitter. Nur wenige Ausnahmen zeigen vier oder mehrere Emittoren, wie es in einem Fünftel der offenen Polymere der Fall ist. Besonders in den geschlossenen Polymeren muss ebenfalls ein sehr effizienter Energietransfer stattfinden.

Dieser konnte teilweise mithilfe der zeitaufgelösten Antibunching-Messungen nachvollzogen werden. Hier zeigt sich eine Abnahme der Anzahl an unabhängigen Emittoren im Rahmen der Lebensdauer des Moleküls, was auf eine Exziton-Exziton-Auslöschung im entsprechenden Zeitbereich hindeutet und eine hohe Exzitonmobilität voraussetzt [64,168]. Der geringe Startwert von vier Emittoren deutet wie bei den Oktameren auf einen initial schnellen Energietransfer hin, welcher mit der durchgeführten Messung nicht aufgelöst werden kann. Aufgrund der ausgedehnten Systemgröße findet sich, im Gegensatz zu den Oktameren, im Bereich > 250 ps eine Exziton-Exziton-Auslöschung. Insgesamt deuten die durchgeführten Messungen auf eine hohe Exzitonmobilität in den im Mittel 100 nm langen Leitermolekülen hin. Zusätzlich zeigen sich Beispielspektren bei etwa 5 K, die nur eine geringe Anzahl an gleichzeitigen 0-0-Übergängen aufweisen. Der Transfer von Anregungsenergie findet somit in den Makromolekülen auch unter einschränkenden Umgebungsbedingungen statt.

Sowohl für die Oktamere als auch für die Polymere treten im Verlauf der Tieftemperaturmessung Fluktuationen der Intensität auf, wobei die Fluoreszenz teilweise für einige Sekunden vollständig verschwindet. Ein solches Blinkverhalten deutet ebenfalls auf eine hohe Exzitonmobilität hin [173].

Das beobachtete Verhalten kann durch Vergleich mit den offenen Polymeren auf die Rigidität der Strukturen und die dadurch erhöhte Exziton-Diffusionslänge zurückgeführt werden [174,175]. Eine Diffusionslänge, die im Bereich der Ausdehnung betrachteter Polymerleitern (~ 100 nm) liegt, konnte bisher fast ausschließlich für Kohlenstoff-Nanoröhren

beobachtet werden [176]. Diese weisen entsprechend ebenfalls Photonen-Antibunching auf [177]. Bisher konnte nur das Polymer Polydiacetylene eine vergleichbare gerade Anordnung vorweisen, weshalb es als eindimensionaler organischer Quantendraht betrachtet wird und eine Diffusion von Exzitonen über mehrere Mikrometer hinweg ermöglicht [178]. Für einige der vorgestellten Polymer-Leitern konnte ebenfalls eine hohe Rigidität mit Modulationstiefe $M = 1$ nachgewiesen werden. Solche Makromoleküle könnten sich daher vergleichbar zu den eindimensionalen Quantendrähten verhalten und eine Bewegung der Exzitonen über die gesamte Länge von 100 nm erlauben, was durch die Messung zum Photonen-Antibunching gestützt wird. Die Exzitonen-Diffusion des Modellsystems übersteigt damit diejenige von klassischen Leiterartigen π -konjugierten Polymeren deutlich, die eine Diffusionslänge von etwa 10 nm aufweisen [179–181].

5.4 Zusammenfassung

Die spektroskopische Untersuchung der Leiterstrukturen zeigt den erwarteten Einfluss der speziell synthetisierten Morphologie auf die Rigidität der Makromoleküle. Mithilfe von experimentell bestimmter Emissionsanisotropie in Lösung und Modulationstiefe einzelner Moleküle sowie theoretischer Molekulardynamik-Simulationen konnten in Abschnitt 5.1 eindeutige Anzeichen einer geraden Struktur in geschlossenen Tetrameren und insbesondere den 20 nm langen Oktameren nachgewiesen werden. Von den im Mittel 100 nm langen Polymeren ist in der geschlossenen Version eine deutliche Streckung im Vergleich zur offenen Variante erkennbar.

Aus dem Photonen-Antibunching in Abbildung 5.14 geht hervor, dass es sich bei den Tetrameren und Oktameren um Einzelphotonenemitter handelt. So wird es ermöglicht, die Emission der Moleküle jedes Modellsystems mithilfe von jeweils nur einem morphologieabhängigen Energieband des angeregten Zustandes nachzuvollziehen. Die aus diesem Band folgenden spektroskopischen Eigenschaften weisen, wie in den Abschnitt 5.2 herausgearbeitet wurde, deutliche Anzeichen einer J-Kopplung auf. Dass die geringfügigen Unterschiede, wie in Abbildung 5.13 angenommen, auf eine variierende Aufspaltung des angeregten Zustands zurückzuführen ist, wird durch die Korrelationsuntersuchungen in Abschnitt 5.2 gestützt. Es zeigen genau diejenigen Moleküle die stärksten Eigenschaften einer J-Kopplung, die am weitesten zu niedrigen Energien verschoben sind. Die Verteilung der Werte für einzelne spektroskopische Kenngrößen ist daher von der Coulomb-Kopplungsstärke abhängig. Da in Tetra- und Oktameren pro Molekül nach einem Anregungspuls nur maximal ein Photon emittiert wird und keine Anzeichen einer H-Kopplung der benachbarten Segmente beobachtet werden konnte, muss in diesen Systemen ein effektiver intramolekularer Energietransfer zwischen den Holmen stattfinden, was in Abschnitt 5.3 nachgewiesen werden konnte.

In geschlossenen Polymer-Leitern ist trotz der erwiesenen Rigidität keine so deutliche Korrelation spezifischer Eigenschaften erkennbar, was auf das Erreichen einer maximalen Ausdehnung der J-Kopplung und der Ausbildung mehrerer simultaner Emitter zurückgeführt werden konnte. Dennoch ist das gemessene hohe Antibunching insbesondere für die geschlossenen Polymere hervorzuheben. Die Makromoleküle ermöglichen einen effizienten Energietransfer und eine Exziton-Exziton-Auslöschung über etwa 100 nm hinweg.

Die Betrachtung der Leiterstrukturen und ihren offenen Gegenstücken hat nur bedingt die erwünschte Untersuchung von J-Aggregation ermöglicht. Während kürzere Modellsysteme eine Abhängigkeit der intramolekularen J-Kopplungsstärke von der Morphologie zeigen, ist diese für Polymere aufgrund der erhöhten Anzahl an Emittern nicht eindeutig erkennbar. Allerdings konnte ein Einblick in eine Struktur mit außergewöhnlicher Morphologie und effizientem Energietransfer gewonnen werden.

6 Kohärente Kopplung in multichromophoren Makromolekülen

In Kapitel 5 konnte mithilfe speziell synthetisierter rigider Leiterstrukturen der Einfluss der Morphologie auf intramolekulare J-Kopplung untersucht werden. Allerdings verhindert der durch die Verbindungssprossen der Leitermoleküle definierte Abstand eine Wechselwirkung der parallelen Leiterholmen nach dem Prinzip der H-Kopplung. Spezifische spektroskopische Eigenschaften einer solchen konnten im Rahmen der dargestellten Messungen, trotz des breiten Ensembles an Methoden, nicht herausgearbeitet werden.

Zur Ermöglichung einer H-Kopplung innerhalb eines Moleküls, muss daher ein Modellsystem gefunden werden, das eine ausreichende Annäherung benachbarter konjugierter Segmente ermöglicht. Hierzu wurde bereits von T. Stangl *et al.* ein klammerartiges Dimer auf der Grundlage von *para*-phenylenethinylen-butadiinylen (PPEB) vorgestellt [72]. Das Molekül besteht aus zwei parallelen konjugierten Segmenten mit jeweils zwei Wiederholeinheiten, wie in Abbildung 6.1(a) schematisch in grau dargestellt ist. Eine Ellipse stellt in der Skizze eine Wiederholeinheit dar. Die beiden parallelen konjugierten Stränge werden an den Enden durch ein Verbindungsstück fixiert. Es konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Form und Länge dieses Endstücks der Abstand zwischen den parallelen Segmenten und damit die Stärke der H-Kopplung verändert werden kann [72]. Dies wurde wie in Abschnitt 5.2.2 durch Korrelation von Fluoreszenzlebensdauer und 0-0-Übergangsenergie der Moleküle nachgewiesen. So konnte gezeigt werden, dass bei einer Distanz von 2,1 nm und 1,4 nm keine Veränderung der Lebensdauer mit E_{Peak} stattfindet. Ab einem Abstand von etwa 0,7 nm und besonders bei 0,45 nm erfolgt jedoch eine Erhöhung der Lebensdauer für Moleküle mit geringer 0-0-Übergangsenergie.

Die „Intramolekularisierung“ einer eigentlich als intermolekular definierten und vorgestellten Wechselwirkung [72] bietet den Vorteil, dass H-Kopplung mithilfe von Dichtefunktionaltheorie-Simulationen in nur einem einzigen Molekül betrachtet werden kann. Solche Berechnungen wurden von C. Allolio¹ durchgeführt und in Referenz [73] veröffentlicht, wobei neben einem Dimer zusätzlich eine Trimer-Struktur mit identischen Wiederholeinheiten betrachtet wird. Das Modellsystem ist in Abbildung 6.1(a) violett dargestellt und weist einen Abstand von etwa 0,7 nm zwischen den verschiedenen parallelen Segmenten auf. Nach [72] sollte dies bereits in einer H-Kopplung resultieren. In Abbildung 6.1(b) wurden zur Verifizierung der Annahme die Spektren und Fluoreszenzlebensdauern von 523 Trimeren gemessen und die Daten mit einem aus Referenz [72] entnommenen Dimer verglichen. Hierbei ist eine signifikante Verschiebung der Population von Trimeren (violett) zu niedrigeren Energien erkennbar. Der Mittelwert der 0-0-Übergänge $\langle E_{\text{Peak}} \rangle$ sinkt von etwa 2,67 eV für die gezeigten Dimere² (grau) auf $E_{\text{Peak}}^{\text{T}} = (2,61 \pm 0,05)$ eV. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der PL-Lebensdauer von im Mittel $\langle \tau_{\text{D}} \rangle = (0,66 \pm 0,08)$ ns² nach $\langle \tau_{\text{T}} \rangle = (1,00 \pm 0,25)$ ns erkennbar. Durch die Darstellung im Streudiagramm wird weiterhin die Korrelation der Lebensdauer mit E_{Peak}

¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg

²Entnommen aus Referenz [72].

deutlich. Besonders diejenigen Moleküle mit einem Spektrum niedriger Energie weisen eine hohe Fluoreszenzlebensdauer auf, was ein Indiz für H-Kopplung paralleler Segmente ist.

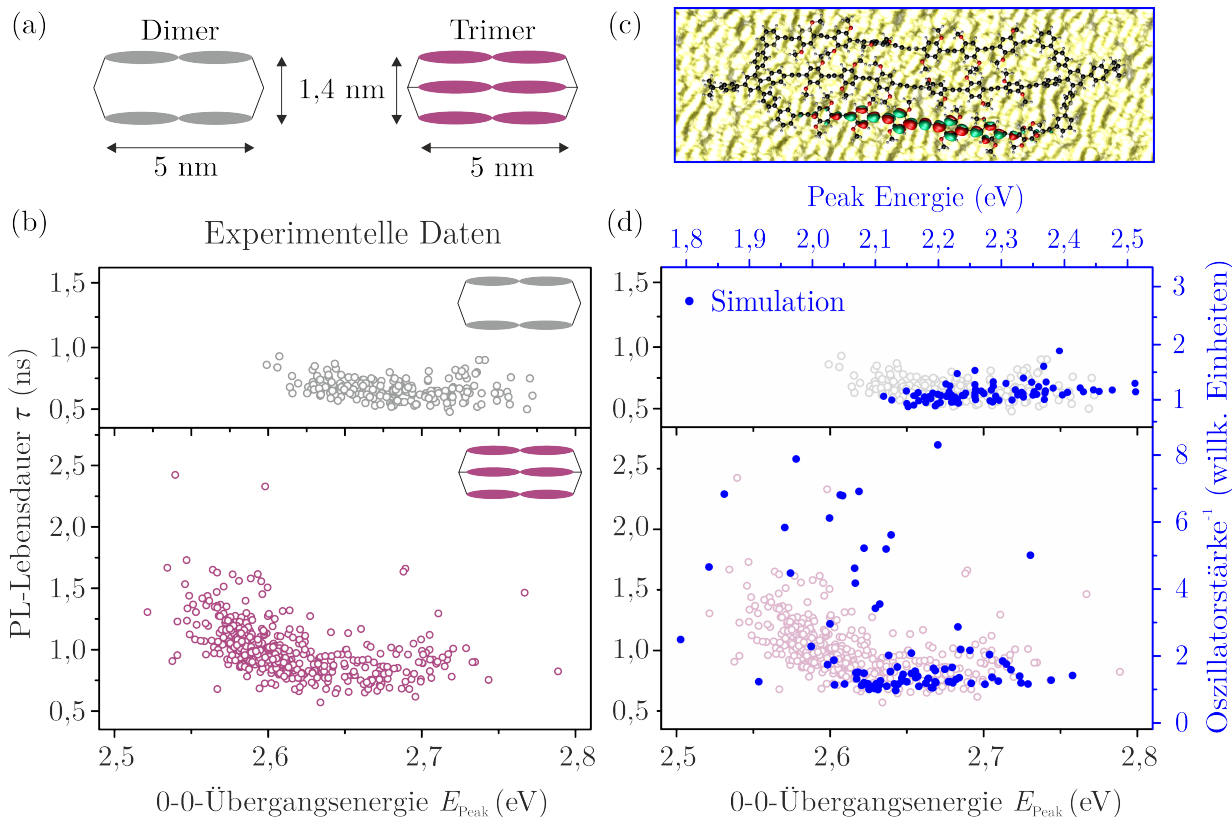


Abbildung 6.1: Korrelation von 0-0-Übergangsenergie und PL-Lebensdauer in Dimeren und Trimeren. (a) Schematische Darstellung der beiden Modellsysteme zur Untersuchung einer intramolekularen H-Kopplung paralleler Segmente. (b) Experimenteller Vergleich von E_{Peak} und τ für Dimere (grau) und Trimere (lila). Die Daten zu den Dimeren wurden aus Referenz [72] entnommen und angepasst. (c) Darstellung eines simulierten Trimers mit Orbitalen. (d) Mithilfe von Dichtefunktionaltheorie ermittelte Peak-Energie und inverse Oszillatorstärke (blau). Zum Vergleich werden die experimentellen Daten in ausgegrauter Form erneut dargestellt.

Neben der vorgestellten experimentellen Untersuchung von multichromophoren Molekülen soll auch die theoretische Betrachtung aus Referenz [73] kurz vorgestellt werden. Zunächst wurden im Rahmen dieser Simulation mögliche Geometrien von Dimer und Trimer berechnet. Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie werden dazu Orbitale für die Moleküle bestimmt, welche in Abbildung 6.1(c) rot und grün eingefärbt sind sowie die Übergangsenergie ermittelt [182,183]. Zusätzlich kann die Oszillatorstärke der Übergänge angegeben werden, deren Kehrwert qualitativ vergleichbar zur Fluoreszenzlebensdauer ist. Mit diesen beiden Eigenschaften wird ebenfalls ein Streudiagramm (blau) erstellt und direkt mit den ausgegrauten Daten aus Abb. 6.1(a) in Abbildung 6.1(d) qualitativ verglichen. Die im Rahmen dieser Simulationen ermittelten Daten sind quantitativ nicht direkt mit den experimentellen Werten vergleichbar. Allerdings kann im Fall der Trimere ebenfalls eine Korrelation zwischen der 0-0-Übergangsenergie und dem Kehrwert der Oszillatorstärke ausgemacht werden. Eine solche ist für die Dimere auch bei der theoretischen Betrachtung nicht erkennbar.

Dieses Verhalten konnte im Rahmen der Veröffentlichung auf die Anordnung der parallelen Segmente in den Modellsystemen zurückgeführt werden [73].

Unter Zuhilfenahme der Vorarbeit, die in [72] und [73] zur H-Kopplung in definierten Modellsystemen durchgeführt wurde, soll in diesem Abschnitt das Zusammenspiel von H- und J-Kopplung eingehender untersucht werden. Dazu wird ein 5 nm langes Dimer, vergleichbar zu der in Referenz [72] verwendeten Struktur mit einem geringen Abstand von 0,45 nm zwischen den parallelen Segmenten genutzt. Zur zusätzlichen Ermöglichung einer erhöhten intramolekularen J-Kopplung im kovalent gebundenen System, werden neue etwa 10 nm lange Modellmoleküle eingeführt. Die drei verwendeten Strukturen sind in Abbildung 6.2(a) schematisch dargestellt, wobei die in Kapitel 4 eingeführten Skizzen und Bezeichnungen verwendet werden. Die exakte Strukturformel und weitere Details zu diesen Modellsystemen sind neben Kapitel 4 in Referenz [74] zu finden.

Das sogenannte „Monomer“ weist im Gegensatz zu den in Abbildung 6.1(a) vorgestellten Strukturen vier Wiederholeinheiten³ und eine Länge von 10 nm auf. Dadurch soll die Betrachtung einer linearen in-Reihe-Kopplung hintereinanderliegender Wiederholeinheiten ermöglicht werden. Für das „lange Dimer“ soll zusätzlich eine parallele H-Kopplung auftreten können. Aufgrund der unterschiedlichen Länge dient der Vergleich zum kürzeren 5 nm Dimer einem weiteren Einblick in das Zusammenspiel der beiden Kopplungsarten. Für beide langen Modellsysteme wurden von T. Keller⁴ STM-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 6.2(b) und (c) dargestellt sind. Eine kurze Beschreibung der Methode wurde bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt.

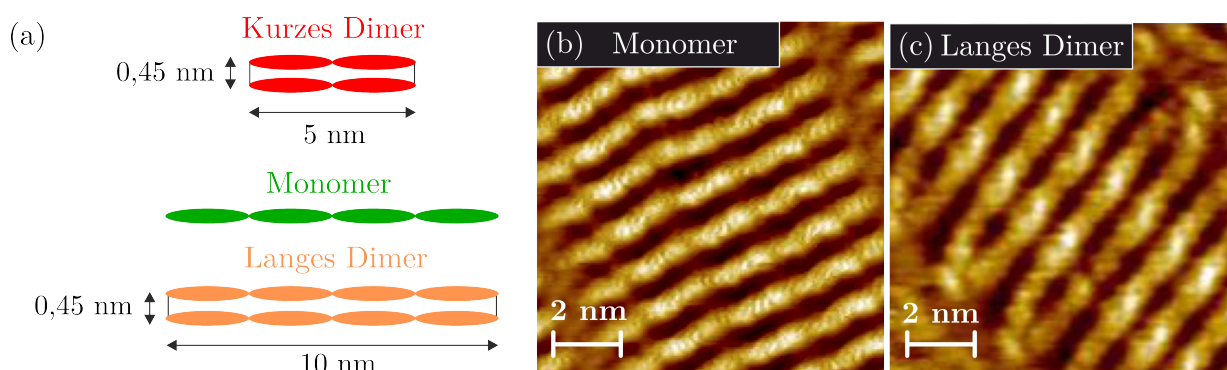


Abbildung 6.2: Skizze der verwendeten multichromophoren Modellsysteme zur Untersuchung von intra- und intermolekularer Dipol-Kopplung. (a) Mithilfe eines etwa 10 nm langen Monomers wird die Betrachtung einer intramolekularen J-Kopplung ermöglicht. Durch Gegenüberstellung mit einem Dimer gleicher Länge kann ein erster Eindruck des Zusammenspiels beider Kopplungsarten gewonnen werden. Eine Reduktion der Länge bei gleichbleibendem Abstand benachbarter Segmente legt den Fokus auf eine verstärkte Untersuchung der H-Kopplung. (b-c) STM-Bilder des Monomers und langen Dimers auf Graphit. Größe der Bildausschnitte: $11,2 \times 11,2 \text{ nm}^2$.

³Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt soll diese willkürliche Benennung eine Verwechslung mit den Tetramer-Leiterstrukturen aus Kapitel 5 verhindern.

⁴Arbeitsgruppe von Stefan-Sven Jester der Chemie Fakultät Universität Bonn

6.1 Charakterisierung der Systeme

Bevor auf das kohärente Kopplungsverhalten in multichromophoren Modellmolekülen eingegangen werden kann, sollen die vorgestellten Systeme nach ihren allgemeinen spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wird zuerst eine Ensemblemessung in Lösung durchgeführt und ein erster Eindruck gewonnen. Anschließend dient die Einbettung in einer Matrixumgebung der Untersuchung einzelner Moleküle.

6.1.1 Spektroskopisches Verhalten in Lösung

Die Moleküle werden zunächst in Lösung untersucht und damit ihr spektroskopisches Verhalten bei freier Beweglichkeit beobachtet. Einen ersten Eindruck bietet die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren, die in Abbildung 6.3 dargestellt sind. Für die Messung der Emissionsspektren wurde eine Anregung bei einer Wellenlänge von 405 nm gewählt. Es ist ersichtlich, dass sich die Spektren sowohl in Absorption als auch in Emission nur geringfügig unterscheiden. Die Absorptionsspektren der Moleküle mit vier in Reihe angeordneten Wiederholeinheiten (grün, orange) weisen im Vergleich zum kürzeren Molekül eine erhöhte Intensität im längerwelligen Bereich auf. Dieser Unterschied kann auf die Länge der Strukturen zurückgeführt werden, welche die Ausbildung größerer π -konjugierter Systeme ermöglicht. In Emission zeigen die längeren Moleküle ebenfalls ein nahezu identisches Spektrum. Im Vergleich zum kürzeren Modellsystem fällt insbesondere der geringe Anteil an Vibrationsübergängen auf, welcher auf die unterschiedliche Größe der Moleküle zurückgeführt werden kann.

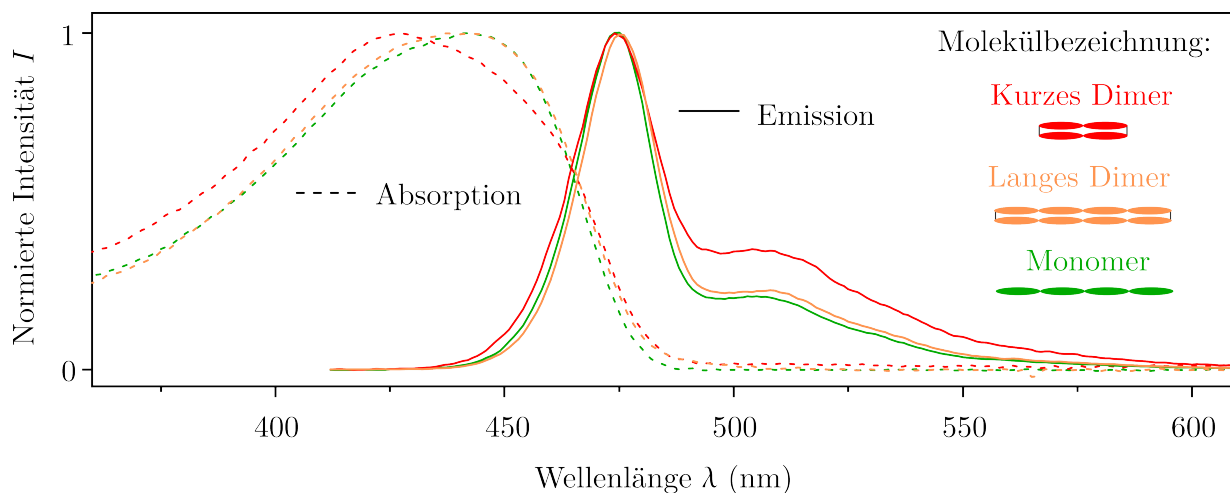


Abbildung 6.3: Vergleich der Absorption (gestrichelt) und Emission (durchgezogene Linien) verschiedener multichromophorer Makromoleküle in einer Toluol-Lösung. Es werden ein 5 nm langes Dimer (rot) sowie das doppelt so lange Monomer (grün) und Dimer (orange) verglichen.

Mithilfe der Absorptions- und Emissionsspektren lässt sich zudem die Quantenausbeute der Moleküle bestimmen. Diese ist mit $Q_M = 0,82 \pm 0,02$ am höchsten für das Monomer, gefolgt von $Q_{LD} = 0,71 \pm 0,02$ für das lange Dimer. Im kürzeren Dimer sinkt die Quanteneffizienz weiter auf etwa $Q_{KD} = 0,66 \pm 0,02$.

Weitere Informationen zum Verhalten der Modellsysteme im Ensemble ermöglicht deren Vermessung mithilfe einer Streak-Kamera. Hiermit kann die Emission der Moleküle über einen Zeitraum von mehreren Nanosekunden untersucht und die Lebensdauer der Systeme in Lösung wie in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt bestimmt werden. Die mithilfe der Streak-Kamera ermittelten Spektren sind in Abbildung 6.4 für das lange Monomer (a) sowie das lange (b) und kurze (c) Dimer dargestellt. Die Daten werden jeweils auf das Intensitätsmaximum des hellsten Spektrums normiert und die Intensität farbcodiert gegen Wellenlänge und Zeit aufgetragen. Ein Vergleich der Farbkonturen zeigt keinen Unterschied zwischen den 10 nm langen Strukturen. Im Monomer kann zu Beginn der Messung eine leichte Verschiebung von niedrigeren zu höheren Wellenlängen festgestellt werden (weißer Pfeil), die in Dimeren Modellsystemen nicht so sehr auffällt. Ein solches Verhalten kann auf eine strukturelle Relaxation aufgrund möglicher höherer Beweglichkeit des Monomers in Lösung zurückgeführt werden [135]. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die Wellenlänge des 0-0-Übergangs bei 475 nm durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Das kurze Dimer weist in dieser Messung einen erhöhten Anteil an Emission bei höheren Wellenlängen auf. Weiterhin ist die Intensität bei fortschreitender Zeit t höher als bei den längeren Strukturen. Daraus kann eine erhöhte Fluoreszenzlebensdauer τ geschlossen werden, was in Abbildung 6.4(d) ersichtlich wird. Hier ist die Intensität für alle drei untersuchten Systeme im Bereich von 450-550 nm über die Zeit aufgetragen. Mithilfe einer Anpassung durch einen einfach exponentiellen Zerfall kann daraus eine Lebensdauer von $\tau_M = (0,55 \pm 0,02)$ ns für das Monomer, $\tau_{LD} = (0,61 \pm 0,02)$ ns für das lange Dimer und $\tau_{KD} = (0,84 \pm 0,06)$ ns für das kurze Dimer ermittelt werden.

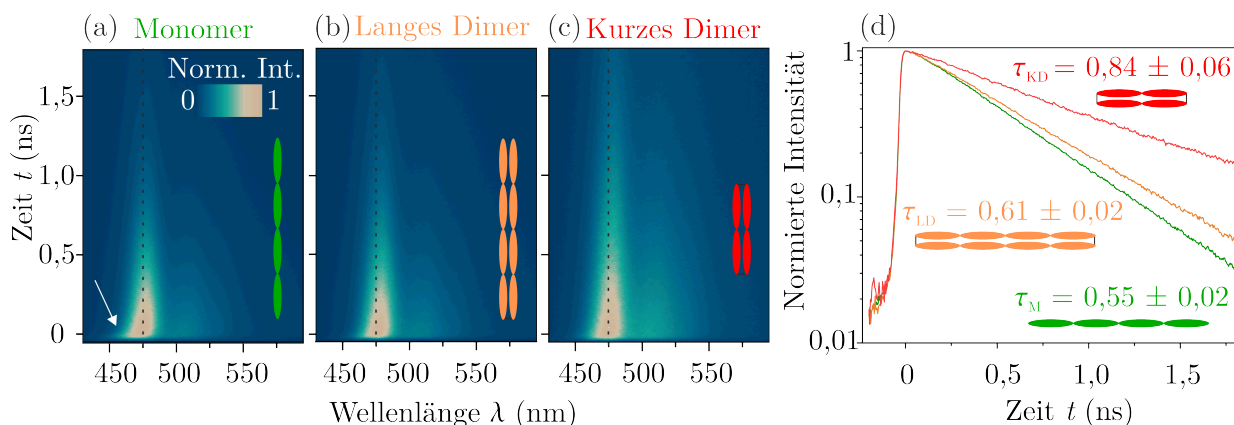


Abbildung 6.4: Vergleich der Spektren und Lebensdauer multichromophorer Modellsysteme in Lösung. (a-c) Mithilfe einer Streak-Kamera aufgenommene Spektren des Monomers (a) sowie des langen (b) und kurzen (c) Dimers über einen Zeitraum von 1,75 ns. (d) Vergleich der aus (a-c) ermittelten Lebensdauer in Lösung. Mittelwerte von τ werden durch eine einfach exponentielle Anpassung erhalten und mit Standardabweichung in der entsprechenden Farbe angegeben.

6.1.2 Spektroskopisches Verhalten in einer Matrixumgebung

In einem nächsten Schritt wird das spektroskopische Verhalten von isolierten einzelnen Molekülen in einer Matrix betrachtet. In Abbildung 6.5(a) ist die Modulationstiefe der Systeme dargestellt. Es wurden 500 Monomere, 414 lange Dimere und 400 kurze Dimere einzeln mithilfe des konfokalen Versuchsaufbau untersucht und die Häufigkeit einer bestimmten Modulationstiefe M aufgetragen. Für einen übersichtlichen Vergleich sind die Werte im abgebildeten Histogramm durch die jeweilige Summe aller Datenpunkte geteilt und geben damit die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Modulationstiefe an. Es ist ersichtlich, dass die Verteilungen für alle drei untersuchten Systeme annähernd identisch sind. Für die beiden 10 nm langen Strukturen ist eine Verteilung um einen Mittelwert von etwa $\langle M_{M,LD} \rangle = 0,62 \pm 0,17$ erkennbar, während die kurzen Dimere einen Wert von $\langle M_{KD} \rangle = 0,64 \pm 0,14$ aufweisen. Es kann demnach angenommen werden, dass sich die unterschiedliche Form und Größe der Modellsysteme nicht auf deren Morphologie in der Matrix auswirkt. Die konfokal gemessenen M -Werte deuten auf eine vermehrt ausgestreckte Form mit wenig Biegungen hin⁵. Es zeigen sich allerdings Werte $< 0,5$, was eine Abnahme der geordneten Ausrichtung von Chromophoren innerhalb der Makromoleküle indiziert. Die Systeme können sich bei der Einbettung in eine Matrix verbiegen, was bei den drei betrachteten Modellen jedoch vergleichbar stark ausfällt.

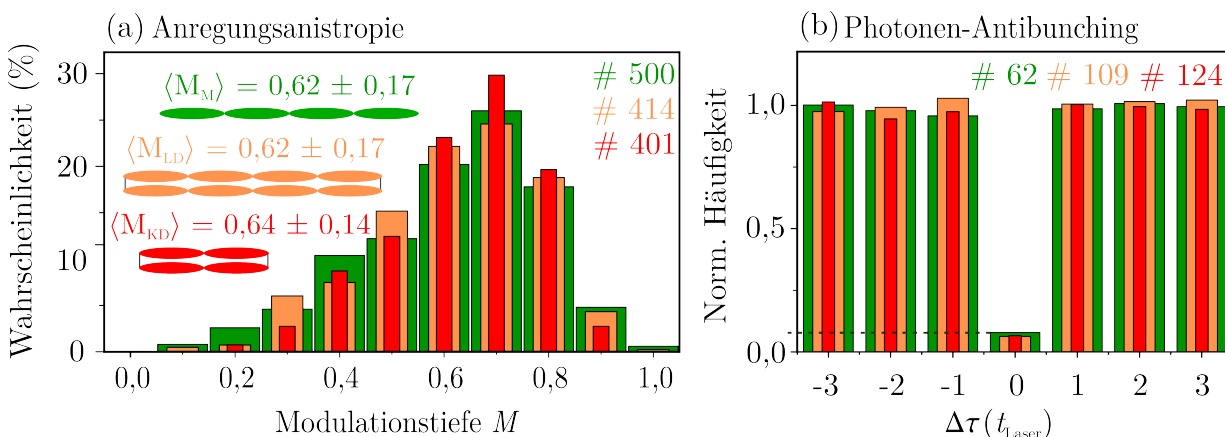


Abbildung 6.5: Bestimmung der Anregungsanisotropie und des Photonen-Antibunchings für das Monomer, sowie das lange und kurze Dimer. (a) Es wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Modulationstiefe M für alle drei Modellsysteme verglichen. Dazu werden die Histogramme auf die entsprechende Anzahl gemessener Moleküle normiert. (b) Photonen-Antibunching-Histogramme für die vorgestellten Modellsysteme. Jedes Histogramm enthält die gemittelten Daten mehrerer einzelner Moleküle, deren genaue Anzahl in der Abbildung mit angegeben wird. Der N_Z -Wert für das gemittelte Histogramm der Monomere wird durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben.

Neben der Modulationstiefe wird in Abb. 6.5(b) das Photonen-Antibunching für dieselben Systeme untersucht. Es wurde die Intensität der Moleküle über einen Zeitraum von 2 s betrachtet und die Ankunftszeiten von Photonen nach Abschnitt 3.2.2 ausgewertet. Für jedes Modellsystem werden mehrere Moleküle betrachtet und die entstehenden Histogramme

⁵Wie in Anhang A gezeigt, findet bei der konfokalen Bestimmung der Modulationstiefe eine Verringerung der maximal möglichen M -Werte im Vergleich zur Weitfeldmessung statt.

gemittelt und normiert. Die Anzahl der in jedem Histogramm enthaltenen Datensätze wird in der Abbildung mit angegeben. Aufgrund der Normierung lässt sich ein mittleres N_Z/N_L -Verhältnis von $0,08 \pm 0,01$ für das Monomer sowie $0,07 \pm 0,01$ bzw. $0,06 \pm 0,01$ für das lange und kurze Dimer an der y-Achse ablesen. Nach Formel 3.4 handelt es sich damit bei allen drei Systemen um Einzelphotonenemitter, wobei die erhöhten Werte für $\Delta\tau = 0$ nach Abbildung 3.3(c) auf das Signal/Rausch-Verhältnis von etwa 50 zurückgeführt werden können. Dadurch wird das theoretische Minimum von N_Z/N_L für einen Emmitter von 0 auf 0,075 erhöht [62].

Zuletzt wird im Rahmen dieser ersten Betrachtung der Modellsysteme die Fluoreszenzlebensdauer nach Abschnitt 3.2.1 bestimmt und in Abbildung 6.6 in Form von Histogrammen dargestellt. Die Anzahl der jeweils enthaltenen Datenpunkte wird mit der Skizze der Strukturen angegeben. Es wurde die Häufigkeit einer bestimmten Lebensdauer gezählt und anschließend durch die Summe der untersuchten Moleküle pro System geteilt, um die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert auf der y-Achse angeben zu können. Es lässt sich ein deutlicher Unterschied der drei untersuchten Systeme feststellen. Während das Monomer eine schmale Verteilung mit einem Mittelwert von $\langle\tau_M\rangle = (0,58 \pm 0,08)$ ns aufweist, zeigen die beiden Dimere eine breitere Verteilung sowie mit $\langle\tau_{LD}\rangle = (0,95 \pm 0,37)$ ns und $\langle\tau_{KD}\rangle = (1,14 \pm 0,40)$ ns eine im Mittel höhere Lebensdauer. Obwohl beide Dimere sehr hohe Werte bis zu $\tau = 2,5$ ns annehmen können, weisen nur die langen Dimere auch vergleichsweise kurze Lebensdauern von unter 0,75 ns auf.

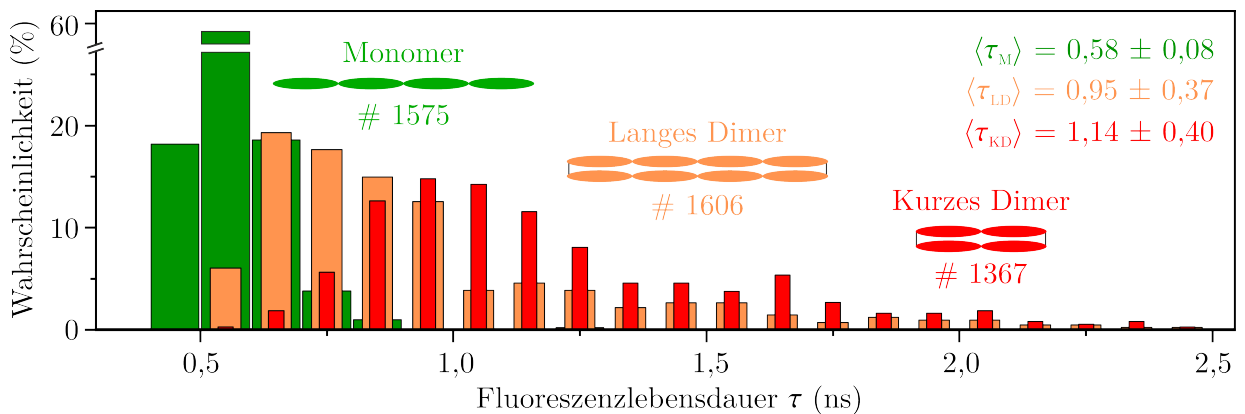


Abbildung 6.6: Vergleich der PL-Lebensdauer von Monomeren (grün) sowie langen (orange) und kurzen Dimeren (rot). (a) Die Fluoreszenzlebensdauer wird für viele einzelne Moleküle ermittelt und die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert in einem Histogramm aufgetragen. Für jede Verteilung wird ein Mittelwert mit Standardabweichung angegeben

6.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Eine erste Charakterisierung der verschiedenen Modellsysteme zeigt nur geringfügige Unterschiede der Spektren in Lösung. Diese lassen sich durch die unterschiedliche Länge der Moleküle nachvollziehen und sind nicht direkt auf eine kohärente Kopplung zurückzuführen. Das niedrigere I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis sowie die leichte Rotverschiebung der langen Dimere im Vergleich zu den Monomeren beschreiben ein erstes Indiz für parallele intramolekulare Kopplung. Ebenso kann die Verringerung der Quantenausbeute mit erhöhter Anzahl an parallelen Ketten durch eine erhöhte H-Kopplung verursacht werden [184]. Auffälliger deutet die Vermessung der PL-Lebensdauer in Lösung mithilfe der Streak-Kamera in Abbildung 6.4 auf eine mögliche Coulomb-Kopplung hin. Obwohl der Unterschied in ihren Spektren sehr gering ausfällt, zeigt das lange Dimer im Vergleich zum Monomer eine leicht erhöhte Lebensdauer, was ebenfalls durch eine sehr schwache H-Kopplung begründet sein kann. Ein Grund, warum die parallele Kopplung in den langen Dimeren so viel schwächer scheint, als in den kurzen, kann eine erhöhte Formstabilität der letzteren in Lösung sein.

Nach Einbettung in eine Matrix ist kein Unterschied in der Morphologie der drei Modellsysteme erkennbar, was durch die Bestimmung der Modulationstiefe in Abbildung 6.5(a) deutlich wird. Die Verteilung der über 400 gemessenen Molekülen pro Modellsystem ist mit einem Mittelwert von $\langle M_{M,LD} \rangle = 0,62$ bzw. $\langle M_{KD} \rangle = 0,64$ unter Berücksichtigung der Standardabweichung fast identisch. Ebenso kann durch eine Photonenkorrelation nachgewiesen werden, dass es sich bei allen untersuchten Modellsystemen um Einzelphotonenemitter handelt.

Trotz vergleichbarer Modulationstiefe und Anzahl simultaner Emitter kann auch für die in einer Matrix eingebetteten Moleküle ein Unterschied in der Fluoreszenzlebensdauer festgestellt werden. In langen Dimeren ist eine mittlere Erhöhung von τ um einen Faktor $\sim 1,6$ im Vergleich zu den Monomeren erkennbar. Die Beobachtung lässt sich nicht allein durch die unterschiedliche Größe der Moleküle nachvollziehen, sondern ist auf eine mögliche Kopplung parallel angeordneter Chromophore zurückzuführen. Wie bereits für das Trimer in Abbildung 6.1 und für Dimere in Referenz [72] diskutiert wurde, führt eine zunehmende H-Kopplung zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer. Bei Betrachtung der Daten in Abbildung 6.6 ist eine breite Verteilung von τ für beide Dimere erkennbar, was auf eine starke Inhomogenität des Kopplungsverhaltens innerhalb des Modellsystems hindeutet. So findet sich beispielsweise für das lange Dimer (orange) eine große Population an Molekülen mit geringer Lebensdauer $\tau < 0,75$ ns, die mit der Verteilung der Monomere überlappt. Dabei muss es sich um Moleküle handeln, die keine oder nur eine geringfügige H-Kopplung aufweisen. Die Überlappung verschwindet bei den kurzen Dimeren und fast alle Moleküle weisen eine Lebensdauer $> 0,75$ ns auf. Dieser Unterschied kann durch die Länge der Systeme begründet werden. Während in beiden Dimer-Modellsystemen eine vergleichbare H-Kopplung von zwei parallelen Segmenten auftreten kann, wird in langen Dimeren eine stärkere Ausbildung von J-Kopplung und dadurch eine geringe Fluoreszenzlebensdauer ermöglicht. Die Makromoleküle würden demnach ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung eines Zusammenspiels von H- und J-Kopplung beschreiben. Um diese Annahmen genauer zu untersuchen, werden im nächsten Abschnitt Spektren der drei Modellsysteme aufgenommen und verschiedene spektroskopische Kenngrößen miteinander korreliert.

6.2 Ermittlung von Kopplungseigenschaften durch Korrelation einzelner spektroskopischer Kenngrößen

Wie bereits für die Untersuchung der intramolekularen J-Kopplung in rigiden Leiterstrukturen (Kapitel 5) und der H-Kopplung in Dimeren und Trimeren deutlich wurde, trägt besonders die Korrelation kopplungsspezifischer Eigenschaften zur Identifikation einer kohärenten Wechselwirkung bei. Da sowohl eine Kopplung nach dem H-Typ wie auch dem J-Typ in einer Verschiebung der Emission zu geringeren Energien resultiert, wird die Energie des 0-0-Übergangs (E_{Peak}) zur zentralen Kenngröße. In diesem Abschnitt werden zur Erstellung einer aussagekräftigen Statistik, Spektren von mehreren tausend Molekülen unter gleichen Bedingungen⁶ aufgenommen und nach Korrelationen zwischen der Energie des 0-0-Übergangs, der spektralen Linienbreite und dem I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis V_{PL} untersucht. Weiterhin soll eine Korrelation von E_{Peak} mit der Lebensdauer, wie für die Dimere aus Referenz [72] und die Trimere aus Abbildung 6.1(b) vorgestellt wurde, durchgeführt werden.

6.2.1 Korrelation der 0-0-Übergangsenergie mit der Form eines Spektrums

Um mögliche Anzeichen einer kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung erkennen zu können, werden für diese Modellsysteme zunächst ausschließlich Spektren untersucht. In Abbildung 6.7 sind dazu Daten mehrerer Moleküle für jedes der drei Modellsysteme aufgenommen und mithilfe der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Routine auf den 0-0-Übergang normiert und nach dessen Energie sortiert worden. Für einen ersten Überblick dient eine Farbkontur. Hiermit können Korrelationen zwischen E_{Peak} und dem V_{PL} -Verhältnis sowie Unterschiede zwischen den Systemen optisch gut unterscheidbar dargestellt werden.

Jedes Spektrum wird auf der Energieskala als ein vertikaler Streifen mit Energie auf der y-Achse dargestellt und die normierte Intensität farbcodiert aufgetragen. Für eine möglichst übersichtliche Darstellung, ist die Skalierung der normierten Intensität von $\leq 0,1$ bis ≥ 1 gewählt. Werte größer Eins können bei dieser Normierung auf den 0-0-Übergang entstehen, falls die Intensität der Vibrationen höher ist. Durch Verzicht auf eine Einbeziehung der Werte $\leq 0,1$ in die Farbskala, werden Hintergrundeinflüsse weniger ausgeprägt dargestellt und die Farbvariation auf die tatsächliche Fluoreszenz fokussiert. Die x-Achse wurde so angepasst, dass alle drei Systeme auf derselben Skala dargestellt werden können. Bereiche, in denen keine Daten vorliegen sind schwarz eingefärbt. Wie bereits erwähnt, ist eine Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Energien mit einer erhöhten Kopplungsstärke verbunden. Aus diesem Grund wird für die folgenden Auswertungen der Trend von großen zu kleinen E_{Peak} betrachtet. Wie bereits bei der Einführung der Methode erwähnt wurde, bietet diese Art der Darstellung den Nachteil, dass nicht alle Spektren als gleich breite Streifen abgebildet werden. Je mehr Datenpunkte mit gleichem E_{Peak} vorliegen, desto schmaler werden die Streifen dargestellt. Um zu verdeutlichen, wie viele Spektren mit einer bestimmten Übergangsenergie auftreten, ist für jedes Modellsystem ein Histogramm über die Verteilung von E_{Peak} mit dem jeweiligen Mittelwert und dessen Standardabweichung

⁶Anregung: Diodenlaser, 405 nm, 80 MHz, 400 W cm⁻¹

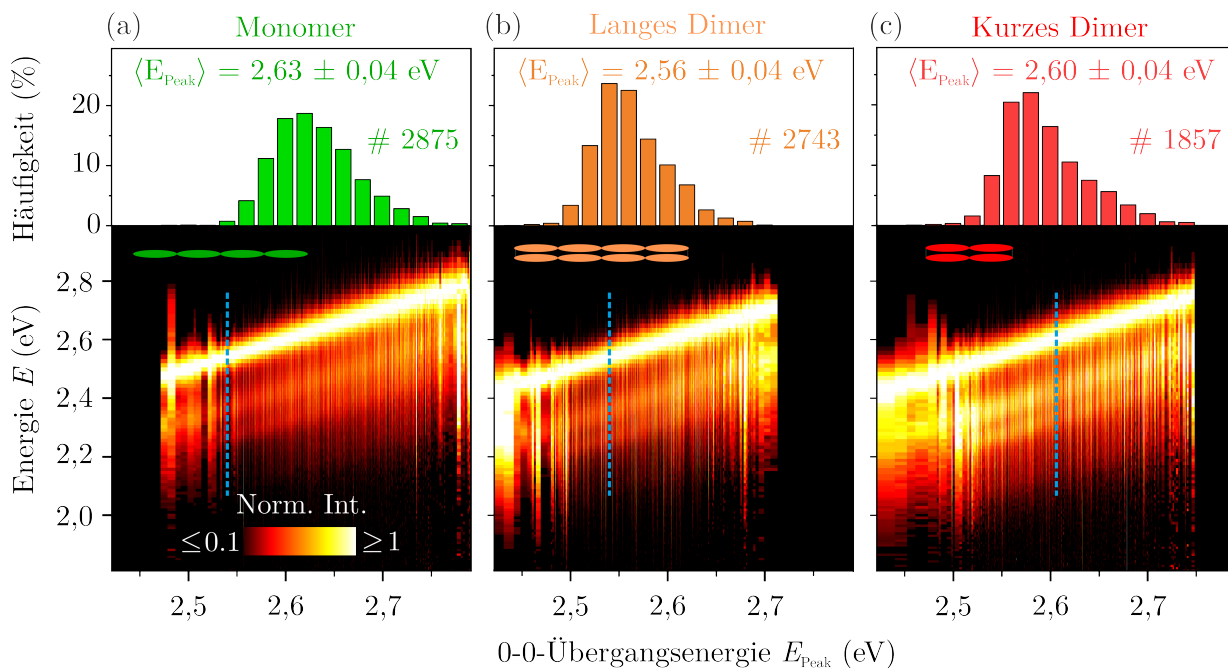


Abbildung 6.7: Korrelation von Spektren mit der Energie ihres jeweiligen 0-0-Übergangs in einer Farbkontur für Monomere (a), lange (b) und kurze (c) Dimere. Die Spektren sind auf den 0-0-Übergang normiert und die Intensität farbcodiert im Bereich 0,1 – 1 eV gegen die Energie auf der y-Achse aufgetragen. Neben den sortierten Spektren werden alle ermittelten E_{Peak} in einem Histogramm dargestellt und für jedes Modellsystem ein Mittelwert der 0-0-Übergangsenergie mit Standardabweichung angegeben.

über der Farbkontur hinzugefügt. Bei der Ermittlung dieser Werte durch eine Gauß-Kurve tritt ein geringer Fehler von etwa $\pm 0,001$ eV auf.

Das in Abbildung 6.7(a) dargestellte Monomer weist mit Werten $> 2,75$ eV die höchsten möglichen 0-0-Übergangsenergien auf. Von dort zeigt sich mit abnehmendem E_{Peak} eine Abnahme der Intensität von den Vibrationsübergängen bis etwa 2,54 eV (gestrichelte blaue Linie). Die Spektren mit geringerer 0-0-Übergangsenergie weisen wiederum höhere Intensitäten für die Vibrationsübergänge auf, wobei berücksichtigt werden muss, dass es sich hier um wenige Beispiele in einer Statistik von 2875 Molekülen handelt. Dass die wenigen Datenpunkte nicht sehr aussagekräftig sind, wird durch Vergleich mit obenstehendem Histogramm deutlich. Die Anzahl der Spektren mit $E_{\text{Peak}} < 2,54$ eV ist so gering, dass sie in der linearen Darstellung des Histogramms nicht auffallen. Weiterhin scheint die Breite des 0-0-Übergangs mit abnehmendem E_{Peak} geringer zu werden, was allerdings in dieser Darstellung nicht eindeutig belegbar ist.

In Abb. 6.7(b) sind die Spektren von 2743 einzelnen Molekülen des langen Dimers dargestellt. Die maximale Energie des 0-0-Übergangs ist mit etwa 2,7 eV geringer als bei den langen Monomeren. Mit abnehmendem E_{Peak} zeigt sich eine Verringerung der Intensität von Vibrationsübergängen. Allerdings scheint dieser Trend bei etwa 2,54 eV zu stagnieren und bei geringeren Werten wieder anzusteigen. Dieser Übergang wird erneut durch eine blaue, gestrichelte Linie angedeutet. Insgesamt weisen die langen Dimere eine deutlich höhere Anzahl an Spektren mit einem im Vergleich zum Monomer niederenergetischen 0-0-Übergang auf, was insbesondere bei Betrachtung der beiden Histogramme deutlich wird.

Die Untersuchung der 1857 gemessenen kurzen Dimere in Abb. 6.7(c) zeigt eine insgesamt höhere Intensität der Vibrationsübergänge. Mit abnehmender 0-0-Übergangsenergie ist eine Verringerung der Intensität von Vibrationen bis etwa 2,63 eV erkennbar. Wie in Abbildung 6.7(a) und (b) wird die Grenze durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. Mit weiter abnehmender 0-0-Übergangsenergie steigt diese Intensität wieder an und scheint höhere Werte anzunehmen als bei $E_{\text{Peak}} > 2,7$ eV. Sowohl bei den langen als auch bei den kurzen Dimeren wird wie bei den Monomeren eine Verringerung der Breite des 0-0-Übergangs mit E_{Peak} bis etwa zur blauen Linie angedeutet.

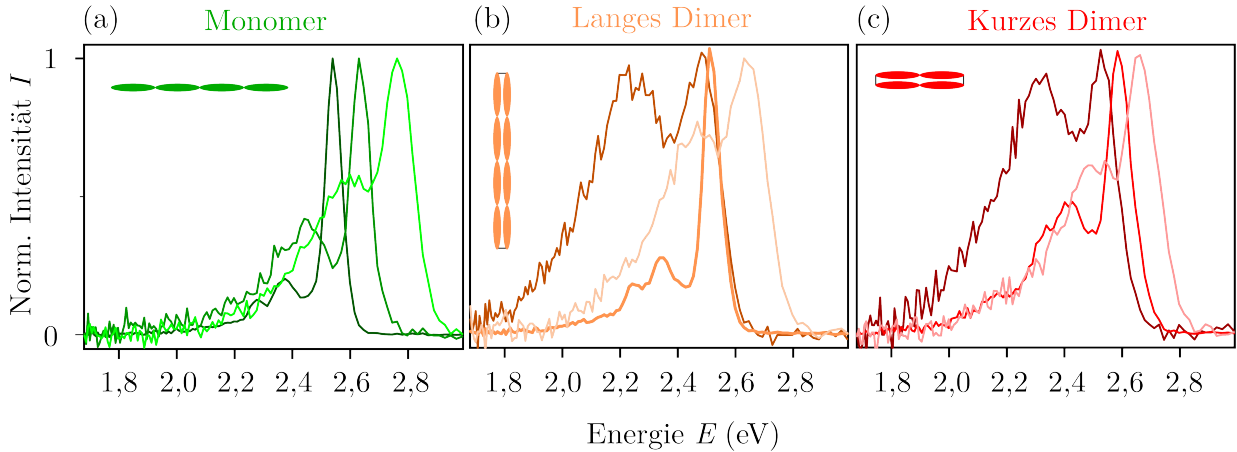


Abbildung 6.8: Vergleich verschiedener Beispielspektren des Monomers (a) sowie des langen (b) und kurzen (c) Dimers. Für jedes Modellsystem werden drei Spektren unterschiedlicher Energie und Form dargestellt, wobei die Einfärbung in unterschiedliche helle Farbtöne einer besseren Unterscheidbarkeit der Daten dient.

Um die erwähnten Veränderungen der spektralen Form mit der Energie des 0-0-Übergangs deutlicher zu machen, werden in Abbildung 6.8 jeweils drei gegen die Energie aufgetragene Beispielspektren aus den Farbkonturen gezeigt. Die unterschiedlich hellen Farbtöne dienen der besseren Unterscheidbarkeit und Übersichtlichkeit. Die Einfärbung ist so gewählt, dass der Farbton für Spektren mit abnehmender Übergangsenergie dunkler wird. Für das Monomer in Abb. 6.8(a) ist mit der Abnahme von E_{Peak} neben der Verringerung von V_{PL} die in Abbildung 6.7 angesprochene Abnahme der Linienbreite deutlich erkennbar. Das lange Dimer in Abb. 6.8(b) weist keine kontinuierliche Veränderung der spektralen Observablen auf und zeigt eine starke Heterogenität der Spektren niedriger Energie. Das hellorange gefärbte Spektrum mit $E_{\text{Peak}} \sim 2,65$ eV ist vergleichbar zum hellgrünen in (a) und zeigt eine erhöhte Linienbreite und ein niedriges I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis. Die dazu rotverschobenen Spektren mit 0-0-Übergang bei etwa 2,5 eV zeigen im Vergleich zu den Monomeren ein gegensätzliches Verhalten. Während das dunkelorange Spektrum ein erhöhtes I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis mit geringer Linienbreite aufweist, zeigt das orange mit $V_{\text{PL}} \approx 1$ ein sehr niedriges Verhältnis von 0-0- und vibronischer Intensität. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei den Beispielen des kurzen Dimers in Abb. 6.8(c), wobei das mittlere rote Spektrum mit 0-0-Übergang bei 2,58 eV ein nicht so hohes V_{PL} -Verhältnis aufweist wie das mittlere orange Spektrum des langen Dimers.

Für eine quantitative Auswertung, sollen in einem nächsten Schritt die entsprechenden Observablen aus den Spektren extrahiert und einzeln gegen E_{Peak} aufgetragen werden. In Abbildung 6.9 wird daher die Linienbreite $\delta\Gamma$ des 0-0-Übergangs und in 6.10 das V_{PL} -Verhältnis in einem Streudiagramm dargestellt. Um aus den mehreren tausend Datenpunkten einen Trend zu erkennen, wird ein gleitender Mittelwert mit einem Inkrement von 50 Werten für alle Verteilungen erstellt. Die Darstellung des Mittelwertes wird in der entsprechenden Farbe des Modellsystems so gewählt, dass die Breite der Kurve durch die Grenzen des Standardfehlers (SE) bestimmt wird. Dieser kann aus der Standardabweichung (σ) und dem Inkrement der Mittlung ($n = 50$) bestimmt werden zu $\text{SE} = \sigma/(\sqrt{n})$.

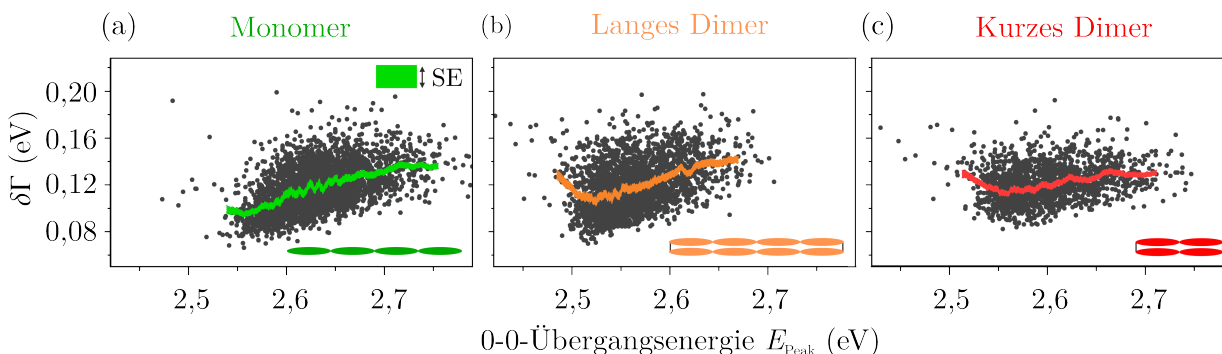


Abbildung 6.9: Korrelation der spektralen Linienbreite $\delta\Gamma$ mit der Energie des 0-0-Übergangs von Monomeren (a) sowie langen (b) und kurzen (c) Dimeren. Um einen Trend in den Punktabbildungen erkennen zu können, wird ein gleitender Mittelwert mit einem Inkrement von jeweils 50 Punkten für alle Verteilungen hinzugefügt. Die Breite der Kurve entspricht den Grenzen des Standardfehlers (SE) des Mittelwertes. Die zugrundeliegenden einzelnen Datenpunkte sind ebenfalls fehlerbehaftet. Für E_{Peak} muss eine Abweichung von $\pm 0,001$ eV und für die bestimmte Linienbreite $\delta\Gamma$ etwa $\pm 0,002$ eV angenommen werden. In der gezeigten Darstellung würden eingezeichnete Fehlerbalken die Ausdehnung der Symbole nicht überschreiten.

Was bei der Betrachtung von Farbkonturen in Abbildung 6.7 nur in Ansätzen erkennbar war, kann nun deutlich nachvollzogen werden. Die Linienbreite des langen Monomers in Abb. 6.9(a) nimmt mit der Energie des 0-0-Übergangs ab. Im Mittel lässt sich eine Abnahme um etwa 0,04 eV mithilfe des grün eingefärbten gleitenden Mittels erkennen. Eine vergleichbare Abnahme um etwa 0,035 eV tritt für das lange Dimer in Abbildung 6.9(b) auf. Bei Betrachtung des gleitenden Mittelwertes ist erkennbar, dass die Verringerung von $\delta\Gamma$ bei einer 0-0-Übergangsenergie von etwa 2,51 eV stoppt und für kleinere E_{Peak} wieder zunimmt. Die Linienbreite des kurzen Dimers in (c) weist geringere Veränderungen mit der Energie des 0-0-Übergangs auf. Allerdings ist ebenso eine Verringerung von $\delta\Gamma$ um etwa 0,02 eV zwischen hohen ($> 2,70$ eV) und niedrigen ($\sim 2,55$ eV) Übergangsenergien erkennbar. Wie im Fall des langen Dimers, zeigt diese Verteilung eine erneute Zunahme der Linienbreite für die kleinsten E_{Peak} .

In Abbildung 6.10 wird das Intensitätsverhältnis von elektronischem 0-0-Übergang und Vibrationen untersucht. Das Monomer in Abb. 6.10(a) weist mit abnehmender Energie des 0-0-Übergangs eine Erhöhung des V_{PL} -Verhältnisses von im Mittel 1,9 nach 2,7 auf. Im langen Dimer in (b) ist ebenfalls ein Anstieg von 1,7 nach etwa 2,3 erkennbar, woraufhin eine Stagnation und anschließende Abnahme des mittleren V_{PL} -Verhältnisses eintritt.

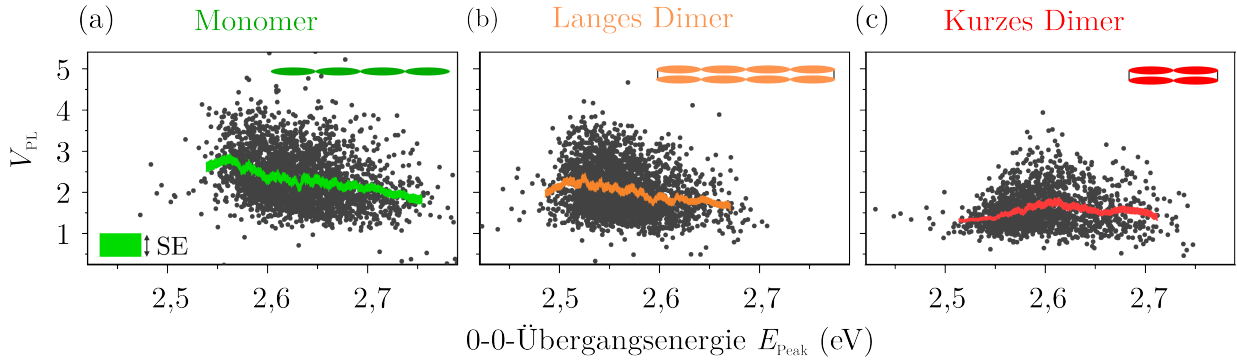


Abbildung 6.10: Korrelation des Verhältnisses der Intensitäten von 0-0- und 0-1-Übergang mit E_{Peak} von Monomeren (a) sowie langen (b) und kurzen (c) Dimeren. Ein 50-Punkt gleitender Mittelwert dient der Erkennung von Trends, wobei die Darstellung des Fehlers analog zu Abbildung 6.9 erfolgt. Der bei Ermittlung von V_{PL} auftretende Fehler einzelner Datenpunkte ist mit etwa $\pm 0,1$ etwas größer als die Ausdehnung der Symbole im Streudiagramm.

Die niedrigsten Werte für I_{0-0}/I_{0-1} werden vom kurzen Dimer in Abbildung 6.10(c) eingenommen. Der maximale Wert des Mittels bei 2,61 eV entspricht etwa dem niedrigsten Wert der langen Dimere. Bei diesem Modellsystem ist besonders auffällig, dass I_{0-0}/I_{0-1} von sehr hohen Energien für den 0-0-Übergang bis zum Maximum 2,61 eV zunimmt. Anschließend folgt wieder eine deutliche Abnahme, sodass der Mittelwert von V_{PL} mit 1,4 für geringe E_{Peak} unterhalb des Startwertes von 1,5 bei hohen 0-0-Übergangsennergien liegt.

Vergleichbar zu V_{PL} kann auch der Huang-Rhys-Faktor S aus den Intensitäten des 0-0- und den Vibrationsübergängen bestimmt werden [185]. Für die Bestimmung von V_{PL} wurde bisher die Näherung gemacht, dass I_{0-1} nur aus der Intensität des ersten (höherenergetischen) Schwingungsübergangs bestimmt wird. Wie in Abschnitt 4.3 vorgestellt, weisen konjugierte Systeme aus PPEB neben dieser C=C- eine Streckschwingung der C \equiv C-Bindungen auf. Im dunkelgrünen Beispielspektrum des Monomers in Abbildung 6.8 sind die Schwingungen bei etwa 2,29 eV und 2,38 eV deutlich unterscheidbar. Mithilfe einer Franck-Condon-Analyse für beide Vibrationsübergänge können die Intensitäten der beiden Schwingungen im Rahmen der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Fitroutine separat aus den Spektren gewonnen werden [185]. In Abbildung 6.11 sind daher die HR-Faktoren von zwei 0-1-Vibrationsschwingungen der jeweiligen Systeme aufgetragen. Die hell eingefärbten Punkte mit grau dargestelltem Mittelwert entsprechen der höherenergetischen C=C-Schwingung, die im Folgenden durch $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ beschrieben wird. Die dunkel eingefärbten Punkte mit schwarzem Mittelwert stellen die HR-Faktoren der Schwingung der Dreifachbindungen $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ dar.

In Abbildung 6.11(a) ist eine Abnahme des mittleren HR-Faktors mit der Energie des 0-0-Übergangs für die Population der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Schwingung erkennbar. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ hingegen weist einen, von der Energie des 0-0-Übergangs weitgehend unabhängigen, HR-Faktor auf. Vergleichbar zum Monomer in (a) verhält sich das lange Dimer in Abbildung 6.11(b). Es ist eine Abnahme des HR-Faktors von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (grau) mit E_{Peak} erkennbar, während für die schwarze Kurve und damit $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ keine Abhängigkeit beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu ist in (c) für das kurze Dimer eine starke Abhängigkeit des HR-Faktors von der 0-0-Übergangsennergie auszumachen. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Schwingung nimmt mit abnehmendem E_{Peak}

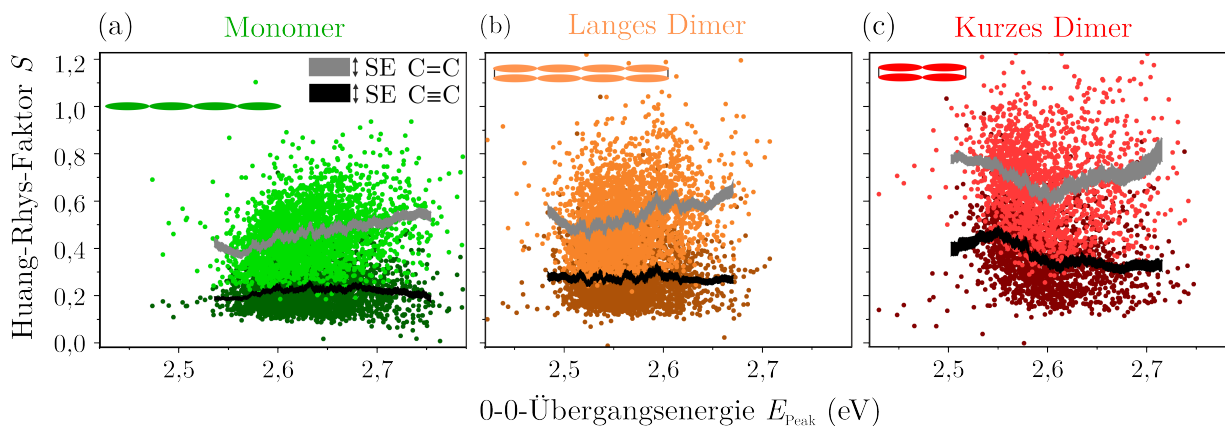


Abbildung 6.11: Huang-Rhys-Analyse der Spektren von Monomer (a), langem (b) und kurzem (c) Dimer. Es wird der HR-Faktor für zwei Vibrationen des 0-1-Bandes bestimmt und ein 50-Punkt gleitender Mittelwert hinzugefügt. Die Breite der Linie, mit welcher der Mittelwert dargestellt wird, spiegelt dessen Standardfehler wieder. Die höherenergetische C=C Schwingung (1. Vibrationspeak) wird in der helleren Farbe dargestellt. Der Fehler bei Ermittlung von S kann für den ersten Vibrationsübergang (helle Population) etwa als $\pm 0,015$ und für den zweiten als $\pm 0,018$ angenommen werden.

bis etwa 2,61 eV ab und steigt anschließend wieder an. S erreicht mit 0,8 für Moleküle mit niedriger 0-0-Übergangsenergie durchschnittlich höhere Werte als für Moleküle mit hohem E_{Peak} . Bei den kurzen Dimeren ist zusätzlich eine Veränderung des HR-Faktors der Dreifachbindungsschwingung $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ erkennbar, der durch die dunkelrote Population mit schwarzem Mittelwert dargestellt wird. Während für $E_{\text{Peak}} > 2,61$ eV wie in (a) und (b) ein gleichbleibender HR-Faktor auftritt, nimmt dieser für $E_{\text{Peak}} < 2,61$ eV wie auch für $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ mit abnehmender 0-0-Übergangsenergie zu. Weiterhin ist auffällig, dass der HR-Faktor der Monomere im Mittel am geringsten ist, für die langen Dimere leicht ansteigt und für das kurze Dimer am höchsten ist.

6.2.2 Korrelation von Spektren mit der Fluoreszenzlebensdauer

Durch die erste Charakterisierung der Modellsysteme in Abschnitt 6.1 konnte ein Unterschied in den Lebensdauern der verschiedenen Modellsysteme festgestellt werden. In Abbildung 6.12 wird daher τ ebenfalls mit der 0-0-Übergangsenergie korreliert.

In Abbildung 6.12(a) werden die Werte für 1075 lange Monomere verglichen und ein 50-Punkt gleitender Mittelwert für die Fluoreszenzlebensdauer hinzugefügt. Die Moleküle zeigen, wie im Histogramm in Abbildung 6.6, nur eine sehr geringe Variation der Lebensdauer mit Mittelwert von $\tau_{\text{M}} = (0,59 \pm 0,08)$ ns. Durch eine Vergrößerung, wie im Einsatzbild in (a) dargestellt ist, kann eine leichte Verringerung von τ mit E_{Peak} erkannt werden. In Abb. 6.12(b) sind die Lebensdauern von 1193 langen Dimeren gegen deren 0-0-Übergangsenergie aufgetragen. Hier zeigt τ eine deutliche Zunahme im Vergleich zu den langen Monomeren, was sich im signifikant erhöhten Mittelwert von $\tau_{\text{LD}} = (0,92 \pm 0,16)$ ns äußert. Obwohl sich eine Ballung der Datenpunkte bei etwa ($\tau = 0,8$ ns, $E_{\text{Peak}} = 2,54$ eV) feststellen lässt, ist eine Korrelation zwischen der Lebensdauer und E_{Peak} deutlich. Allerdings wird diese aufgrund der starken Streuung nicht ausreichend durch Betrachtung des gleitenden Mittelwerts

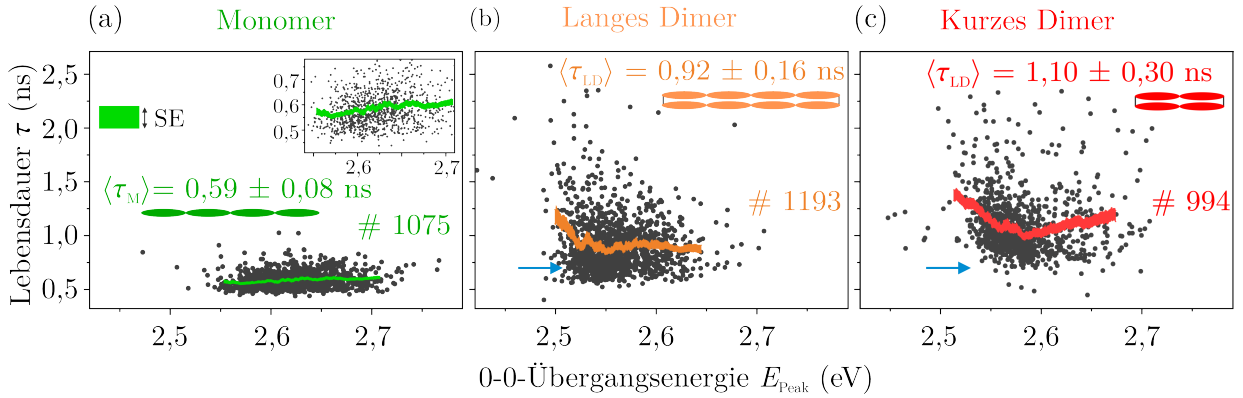


Abbildung 6.12: Korrelation von PL-Lebensdauer mit der Energie des 0-0-Übergangs von Monomeren (a) sowie langen (b) und kurzen (c) Dimeren. Es wird ein 50-Punkt gleitender Mittelwert ermittelt und in der entsprechenden Farbe aufgetragen. Die Breite der Linie wird durch den Standardfehler (SE) des Mittelwertes bestimmt. Neben der Anzahl betrachteter Moleküle wird zudem ein gesamter Mittelwert $\langle \tau \rangle$ mit Standardabweichung angegeben. Mithilfe eines vergrößerten Einsatzbildes wird die Korrelation der Monomere in (a) deutlicher gemacht. Bei der Ermittlung von τ durch Anpassung mithilfe einer exponentiellen Zerfallsfunktion nach Abschnitt 3.2.1, muss ein Fehler von $\pm 0,01$ ns für die Monomere und $\pm 0,02$ ns für die Dimere angenommen werden.

ersichtlich. Es ist erkennbar, dass die Lebensdauer mit absteigender 0-0-Übergangsenergie eine Streuung zu höheren Werten bis über 2 ns aufweist. Die 994 untersuchten kurzen Dimere in Abbildung 6.12(c) zeigen eine insgesamt hohe Lebensdauer mit Mittelwert von $\tau_{\text{KD}} = (1,10 \pm 0,30)$ ns und eine Korrelation von τ mit der 0-0-Übergangsenergie. Zunächst ist eine Abnahme von τ mit geringeren E_{Peak} bis etwa 2,59 eV erkennbar. Für kleinere 0-0-Übergangsenergien folgt eine, im Gegensatz zu den langen Dimeren kontinuierlich wirkende Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer. Dieser Unterschied zwischen dem Verlauf des dargestellten Mittelwertes in (b) und (c) ist auf die Population der langen Dimere, welche eine niedrige Lebensdauer und gleichzeitig eine geringe 0-0-Übergangsenergie aufweisen, zurückzuführen (blauer Pfeil). Zur Untersuchung dieses abweichenden Verhaltens werden die langen Dimere in Abbildung 6.13 eingehender betrachtet.

In Abschnitt 6.2.1 wurde nachgewiesen, dass die Energie des 0-0-Übergangs mit dem Verhältnis der Intensitäten I_{0-0}/I_{0-1} korreliert. Es soll daher betrachtet werden, ob ein Zusammenhang von V_{PL} mit der in Abb. 6.12(b) vorgestellten Fluoreszenzlebensdauer besteht. Dazu sind in Abbildung 6.13 einzelne Beispielmoleküle mit niedrigen 0-0-Übergangsenergien aus der Verteilung von Abbildung 6.12(b) genauer betrachtet. Ein Ausschnitt von Abb. 6.12(b) wird als Einsatzbild in Teilabbildung 6.13(a) noch einmal gezeigt und die Moleküle, deren Spektren aufgetragen sind, in einer entsprechenden Farbe hervorgehoben. Zunächst werden Moleküle mit einer niedrigen Lebensdauer von etwa 0,6 ns (blau) gewählt. Die Spektren werden in Abbildung 6.13(a) in verschiedenen Blautönen aufgetragen, wobei die Einfärbung so gewählt wird, dass Moleküle mit hoher Peak-Energie dunkelblau und solche mit niedrigem E_{Peak} hellblau darstellt werden. Es ist erkennbar, dass alle gezeigten Spektren in Abb. 6.13(a) ein hohes I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis aufweisen. Bei genauer Betrachtung ist eine Verringerung von V_{PL} mit abnehmender 0-0-Übergangsenergie erkennbar.

In Abbildung 6.13(b) werden Spektren von Molekülen dargestellt, die ebenfalls eine niedrige 0-0-Übergangsenergie, jedoch eine hohe Fluoreszenzlebensdauer aufweisen. Diese werden in verschiedenen Violetttönen aufgetragen und sind im Einsatzbild von Abb. 6.13(a) entsprechend hervorgehoben. Im Vergleich zu (a) ist ein deutlich niedrigeres V_{PL} -Verhältnis auffällig. Weiterhin ist eine Zunahme der Intensität von Vibrationen (etwa bei 2,2 – 2,4 eV) beim Übergang von niedrigen ($\tau = 1,0$ ns) zu höheren ($\tau > 2$ ns) Fluoreszenzlebensdauern erkennbar, die für alle Spektren in der Grafik mit angegeben ist. Mithilfe der gezeigten Daten ist ersichtlich, dass nicht nur eine Korrelation von τ und der 0-0-Übergangsenergie, sondern gleichzeitig ein Zusammenhang beider Größen mit V_{PL} besteht.

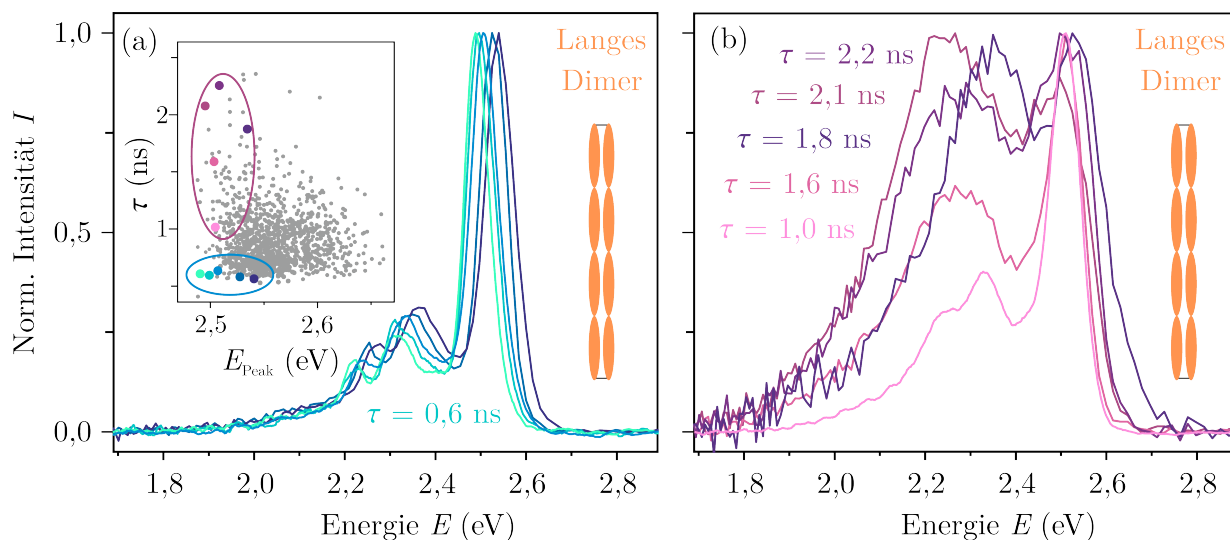


Abbildung 6.13: Vergleich von Spektren langer Dimere, die eine vergleichbare 0-0-Übergangsenergie, jedoch eine unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauer aufweisen. (a) Spektren langer Dimere mit niedriger Lebensdauer von etwa $\tau = 0,6$ ns werden in unterschiedlichen Blautönen aufgetragen. (b) Beispielspektren langer Dimere mit hohen Fluoreszenzlebensdauern sind in verschiedenen Violetttönen abgebildet, wobei τ zusätzlich mit angegeben wird. Die Position der betrachteten Spektren in der Punktdarstellung von Abbildung 6.12(b) ist im Einsatzbild von (a) zusätzlich durch entsprechende Farben hervorgehoben.

6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die in den gemessenen Spektren auftretenden Korrelationen lassen bereits auf eine kohärente Dipol-Dipol-Kopplung schließen. So können in den Monomeren, vergleichbar zu den rigiden Leiterstrukturen aus Kapitel 5, Anzeichen einer intramolekularen J-Kopplung ausgemacht werden. Dies wird durch eine Erhöhung von V_{PL} mit abnehmendem E_{Peak} deutlich, was auf die zunehmende Oszillatorstärke durch intramolekulare Coulomb-Kopplung zurückgeführt werden kann. Die verstärkte Erhöhung der Intensität des 0-0-Übergangs im Vergleich zu den Vibrationen äußert sich ebenfalls in den Daten zum HR-Faktor, der eine geringe Reduktion mit abnehmender 0-0-Übergangsenergie aufweist. So wird eine verstärkte Delokalisierung der Exzitonen durch intramolekulare J-Kopplung angedeutet, welche die Verschiebung der Atome im Rahmen einer Schwingung verringert [186–188]. Die Delokalisation äußert sich ebenfalls in einer Reduktion der Linienbreite spektraler Übergänge [112], was in den Monomeren mit

abnehmendem E_{Peak} nachgewiesen werden konnte. Auch die Fluoreszenzlebensdauer der Moleküle deutet auf eine J-Kopplung hin, was sich durch insgesamt niedrige Werte von τ und deren geringfügige Abnahme für kleine E_{Peak} äußert.

Für das lange Dimer zeigt sich bei höheren Werten von E_{Peak} ein ähnliches Verhalten der Spektren. Es ist eine Abnahme von $\delta\Gamma$ und Zunahme des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis mit abnehmender 0-0-Übergangsenergie bis etwa 2,54 eV erkennbar. In dem Bereich weisen lange Dimere zudem eine niedrige Fluoreszenzlebensdauer τ auf. So kann ebenfalls auf eine J-Kopplung geschlossen werden. Bei Peak-Energien unter 2,54 eV ist hingegen eine Zunahme der Peakbreite sowie eine Stagnierung bzw. eine leichte Abnahme von V_{PL} erkennbar. Gleichzeitig tritt eine Streuung der Fluoreszenzlebensdauer zu höheren Werten auf. Da diese Veränderungen mit einer sehr niedrigen 0-0-Übergangsenergie korrelieren und die Struktur des Systems zudem eine H-Kopplung der parallelen Segmente ermöglicht, kann letztere als Ursache der spektralen Veränderungen angenommen werden. Dass das Modellsystem der langen Dimere die Ausprägung einer H-Kopplung wie auch einer effizienten J-Kopplung ermöglicht wird durch Korrelation der Fluoreszenzlebensdauer mit E_{Peak} und V_{PL} in Abbildung 6.13 weiter bestätigt. Moleküle mit geringer Lebensdauer weisen ein hohes I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis auf (Abb. 6.13(a)), das für lange Dimere mit höheren τ signifikant abnimmt (Abb. 6.13(b)).

Im kurzen Dimer zeigt sich nur eine sehr geringe Abnahme der Linienbreite $\delta\Gamma$ mit E_{Peak} . Gleichzeitig ist das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis insgesamt deutlich niedriger als in den beiden längeren Strukturen. Dies lässt zum einen darauf schließen, dass die J-Kopplung in diesen Molekülen schwächer ausfällt, was direkt auf die verringerte Länge des Systems zurückgeführt werden kann. Zum anderen ist es aufgrund dieser Abnahme der Länge wahrscheinlich, dass sich die benachbarten Segmente geordneter ausrichten und damit eine stärkere H-Kopplung ermöglichen. Diese Annahme wird durch das Erreichen geringerer V_{PL} -Werte im Bereich niedriger Peak-Energien unterstützt. Die blaue Linie bei etwa 2,61 eV kann als Grenze zwischen H- und J-Kopplung angenommen werden. Besonders aussagekräftig ist für das kurze Dimer die Betrachtung des HR-Faktors. Hier zeigt sich, im Gegensatz zu den weiteren Modellsystemen, eine signifikante Korrelation von S beider Schwingungsmoden mit E_{Peak} . Dies kann nur mit der auftretenden H-Kopplung erklärt werden, die trotz einer eigentlich erhöhten Delokalisation der Exzitonen eine starke Elektron-Phonon-Kopplung und damit einen Anstieg des HR-Faktors verursacht [41,187].

Im Hinblick auf die Betrachtung des HR-Faktors muss das unterschiedliche Verhalten der beiden im 0-1-Band enthaltenen Schwingungsmoden angemerkt werden. Eine Abnahme des HR-Faktors mit zunehmender intramolekularer J-Kopplung scheint ausschließlich auf den Einfluss der C=C-Schwingung zurückzuführen zu sein. Die C \equiv C-Schwingung hingegen weist in den Bereichen, in denen S für $\nu_{\text{C=C}}$ abnimmt, keine Veränderung auf. Lediglich die H-Kopplung, welche einen Anstieg des HR-Faktors bedingt, zeigt auch für $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ eine signifikante Korrelation mit der 0-0-Übergangsenergie. Ein Grund dafür könnte die allgemein geringe Intensität der C \equiv C-Schwingung in Molekülen ohne H-Kopplung sein. Die Verringerung des HR-Faktors im Rahmen einer erhöhten Delokalisation von Exzitonen beeinflusst die ohnehin schwach ausgeprägte Schwingung nur geringfügig und äußert sich ausschließlich in der $\nu_{\text{C=C}}$ -Schwingung. In zunehmend H-gekoppelten Systemen nimmt die Bedeutung der Vibrationen für die strahlende Entvölkerung des angeregten Zustandes zu [41]. Dadurch treten auch C \equiv C-Schwingungen verstärkt auf, was die Beobachtung von

Veränderungen des HR-Faktor möglich macht. Aus diesem Grund tritt eine Korrelation von S mit der 0-0-Übergangsenergie in Abbildung 6.11(c) nur für kurze Dimere mit ausreichend starker H-Kopplung bei $E_{\text{Peak}} < 2,61$ eV auf.

Um die beobachteten Effekte und Korrelationen den Kopplungseigenschaften eindeutig zuordnen zu können, sollen die experimentellen Daten mit der möglichen Energieaufspaltung des angeregten Zustandes verglichen werden. Diese kann, wie in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt wurde, durch ein Zusammenspiel der Bandaufspaltung B (J-Kopplung) und einer zusätzlichen energetischen Verschiebung A (H-Kopplung) beschrieben werden. Dazu wird die Coulomb-Kopplung der linear in-Reihe angeordneten Wiederholeinheiten als J_{intra} bezeichnet. Die Wechselwirkung der parallelen Segmente wird als J_{inter} betrachtet, obwohl es sich streng genommen ebenfalls um eine intramolekulare Wechselwirkung handelt.

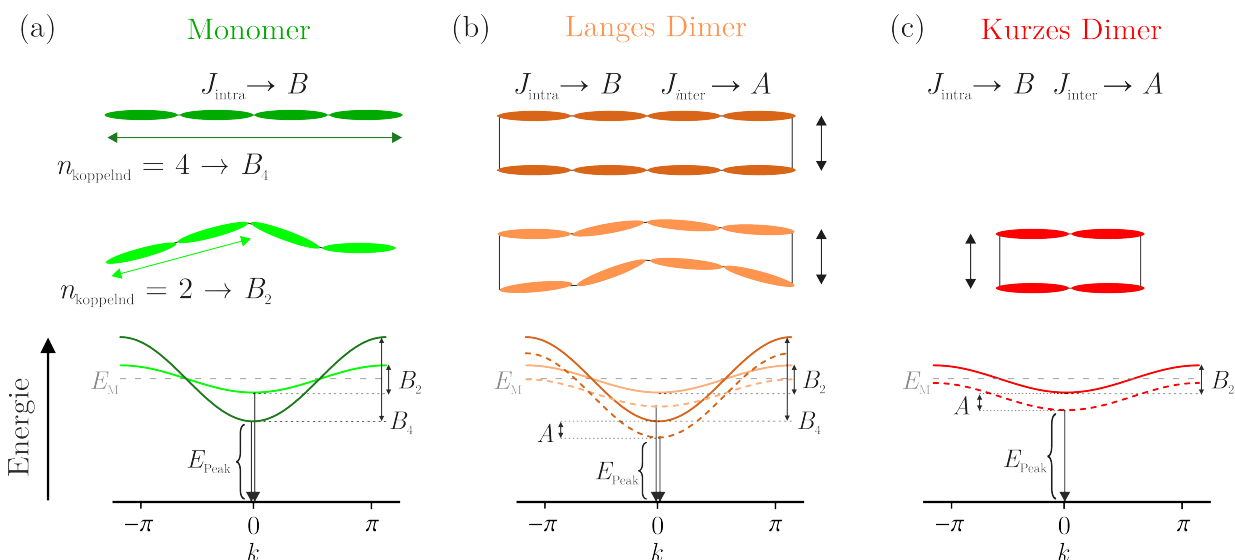


Abbildung 6.14: Energieband des angeregten Zustandes für verschiedene Modellsysteme aufgrund deren möglicher kohärenter Kopplung. (a) Das Monomer kann ausschließlich eine J-Kopplung (J_{intra}) ausbilden, wobei die Aufspaltung B_n des angeregten Zustandes von der Anzahl koppelnder Segmente n abhängig ist. Diese werden von der Morphologie des Moleküls bestimmt, wie durch die schematische Darstellung der Anordnung von Chromophoren verdeutlicht wird. Die Energie eines ungekoppelten Systems E_M wird in diesem Fall als die Energie eines einzelnen Chromophors angenommen. (b) Das lange Dimer ermöglicht neben der J-Kopplung zusätzlich eine H-Kopplung paralleler Chromophore (J_{inter}), was in einer zusätzlichen Aufspaltung des angeregten Zustandes resultiert. Für jede Bandaufspaltung B_n muss zwischen einer symmetrischen (durchgezogen) und antisymmetrischen Anordnung (gestrichelt) mit energetischem Abstand A unterschieden werden. (c) Das kurze Dimer erlaubt ebenfalls beide Kopplungsarten, wobei die Anzahl koppelnder Segmente n aufgrund der geringen Molekülgröße reduziert ist.

Aus den experimentellen Daten zur 0-0-Übergangsenergie, Linienbreite, Fluoreszenzlebensdauer und zum Intensitätsverhältnis kann für die Monomere in Abbildung 6.14(a) angenommen werden, dass ausschließlich eine J-Kopplung auftreten kann. Ausschlaggebend für die Energie des angeregten Zustandes ist die Anzahl koppelnder Segmente, welche von der Morphologie abhängig ist. Für besonders gerade Systeme (dunkelgrün) können bis zu 4 Chromophore koppeln, während ungeordnete Moleküle, wie im dargestellten hellgrünen

Beispiel, nur eine J-Kopplung von maximal 2 Segmenten ermöglichen. Die Untersuchung der Modulationstiefe in Abbildung 6.5(a) unterstützt diese Annahme und zeigt eine breite Verteilung von M , wodurch das Vorhandensein entsprechend unterschiedlich geordneter Moleküle indiziert wird. Der angeregte Zustand von langen Monomeren kann durch eine Kosinuskurve mit je nach Anzahl der koppelnden Segmente unterschiedlicher Bandbreite B dargestellt werden. Im vorliegenden Beispiel entspricht die dunkelgrüne Kurve mit Bandbreite B_4 der J-Kopplung von vier und die hellgrüne mit Aufspaltung B_2 einer Wechselwirkung von zwei Einheiten. E_M deutet das Energieniveau eines ungekoppelten Monomers an, was in diesem Fall einer Wiederholeinheit entspricht. Die Stärke der J-Kopplung bestimmt die Aufspaltung des angeregten Zustandes und damit die Energiedifferenz zum Grundzustand. Die Bestimmung von E_{Peak} ist aus diesem Grund ein erster Indikator für die Kopplungsstärke. Um niedrige 0-0-Übergangsenergien auf J-Kopplung zurückführen zu können, werden verschiedene Observablen direkt mit der 0-0-Übergangsenergie korreliert. Diese Daten aus Abschnitt 6.2 bilden in ihrer Gesamtheit ein überzeugendes Argument für obige Annahme. Lange Monomere mit geringem E_{Peak} weisen eine durchschnittlich niedrige Linienbreite und ein hohes V_{PL} -Verhältnis auf, was in den Abbildungen 6.7-6.10 deutlich wird. Mit zunehmender 0-0-Übergangsenergie und damit abnehmender Anzahl koppelnder Segmente nimmt sowohl die Linienbreite als auch das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis zu, was auf eine Abnahme der J-Kopplungsstärke schließen lässt. Nicht so signifikant korreliert die Fluoreszenzlebensdauer der Monomere mit der 0-0-Übergangsenergie, da sich τ im Mittel kaum verändert. Diese Beobachtung kann auf die insgesamt geringe Länge des Moleküls zurückgeführt werden. Eine leichte Zunahme der Lebensdauer mit E_{Peak} kann trotzdem in Abbildung 6.12(a) ausgemacht werden. Insgesamt deuten alle Untersuchungen auf eine J-Kopplung in den Monomeren hin, die je nach Anzahl koppelnder Segmente unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Im Gegensatz zum langen Monomer erlaubt das lange Dimer eine Wechselwirkung der parallel angeordneten Ketten zusätzlich zu einer J-Kopplung benachbarter Chromophore. Die Energiebänder des angeregten Zustandes für das Monomer aus Abbildung 6.14(a) müssen daher in 6.14(b) um eine Größe A erweitert werden. Es wird erneut angenommen, dass die J-Kopplung eine unterschiedliche Anzahl an Wiederholeinheiten verknüpft und die Kurve für zwei (orange) bzw. vier (braun) koppelnde Segmente dargestellt. Neben diesen beiden durchgezogenen Linien mit unterschiedlicher Bandbreite B wird der Einfluss der H-Kopplung durch um A verschobene Kurven angedeutet. Die gestrichelte Darstellung verdeutlicht, dass aufgrund der antisymmetrischen Anordnung der Übergangsdipolmomente ein Übergang in den Grundzustand verboten ist. Die Verringerung der Energie und damit A ist abhängig von der Stärke der H-Kopplung. Da jeweils maximal zwei Chromophore parallel koppeln können, wird A für alle Bänder gleich gewählt. Eine Betrachtung der Energiebänder zeigt, dass für diese Moleküle niedrigere Werte für E_{Peak} auftreten können. Die Behauptung wird durch alle Daten in den Abbildungen 6.7-6.12 gestützt, welche für die langen Dimere einen Versatz der 0-0-Übergangsenergie im Vergleich zu den anderen Modellsystemen um etwa 0,05 eV aufweisen. Es ist ersichtlich, dass für lange Dimere viele Möglichkeiten für die Beschaffenheit des Exzitonen-Energiebandes existieren. Neben dem ungekoppelten Fall können zwischen zwei und acht Wiederholeinheiten entweder nach nur einem oder beiden Kopplungstypen miteinander wechselwirken.

Insgesamt ist in diesem Modellsystem eine Favorisierung der J-Kopplung erkennbar. Die Korrelation der Linienbreite sowie das Verhältnis V_{PL} und damit der HR-Faktor verhält sich vergleichbar zum Monomer. Eine Änderung tritt jedoch bei niedrigeren E_{Peak} von etwa 2,52 eV auf. Der Mittelwert aufgetragener Datenpunkte zeigt bei Betrachtung von $\delta\Gamma$ (Abb. 6.9(b)) und V_{PL} (Abb. 6.10(b)) eine deutliche Veränderung des Trends mit unterschiedlichem Verhalten für kleinere bzw. größere Werte für E_{Peak} . Dies deutet darauf hin, dass bei etwa 2,52 eV der Anteil an Molekülen mit H-Kopplung zunimmt. Nach Abbildung 6.14(b) sollten diejenigen Moleküle mit der niedrigsten 0-0-Übergangsenergie ausschließlich Eigenschaften einer H-Kopplung aufweisen (gestrichelte braune Linie). Hier wird die maximal mögliche Bandaufspaltung B durch J-Kopplung von vier Wiederholeinheiten erreicht und eine weitere Verringerung von E_{Peak} ist zwangsweise mit H-Kopplung und damit einer Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften nach dem beschriebenen Verhalten verbunden. Wie bereits diskutiert wurde, finden sich in diesem Energiebereich auch lange Dimere mit ausgeprägter J-Kopplung. Eine mögliche Erklärung für die vergleichbaren Energien der Moleküle mit H- bzw. J-Eigenschaften könnte die Voraussetzung einer leichten Biegung für H-Kopplung sein. Dies kann durch Betrachtung der schematischen Darstellungen des Moleküls in Abb. 6.14(b) nachvollzogen werden. Eine gerade Anordnung beider parallelen Segmente, die eine maximale J-Kopplung ermöglicht, verhindert gleichzeitig eine H-Kopplung, da der Abstand vergleichsweise hoch bleibt (braun). Ein für H-Kopplung benötigter niedriger Abstand könnte demnach mit einer Biegung und damit einer Verringerung der J-Kopplung verbunden sein (orange). Die zusätzliche energetische Aufspaltung A würde in dem Fall durch eine geringere Bandbreite B kompensiert.

Zuletzt wird das kurze Dimer betrachtet, das eine J-Kopplung von maximal zwei Wiederholeinheiten ermöglicht, weshalb das in Abbildung 6.14(c) rot dargestellte Energieband nur eine geringe Bandbreite B aufweist. Die gestrichelte rote Linie stellt die Energie eines H-gekoppelten Systems mit Energieversatz A dar. Für kurze Dimere ist im Vergleich zu den 10 nm Längen eine durchschnittliche höhere 0-0-Übergangsenergie zu erwarten. Mit einem Mittelwert von $\langle E_{\text{Peak}}^{\text{KD}} \rangle = 2,6$ eV wird diese Aussage durch die gemessenen Daten gestützt. Besonders diejenigen Moleküle mit geringer Peak-Energie zeigen starke Anzeichen einer H-Kopplung, wobei die Verringerung von V_{PL} und die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer signifikant ausfällt. Als Schwellwert zwischen H-Kopplung und keiner bzw. geringer J-Kopplung sind etwa 2,61 eV auszumachen, was bei der Untersuchung aller spektroskopischen Eigenschaften in Abhängig von E_{Peak} in den Abbildungen 6.7-6.12 deutlich erkennbar ist.

Zuletzt muss die Möglichkeit diskutiert werden, dass eine Emission gebogener Chromophore ähnliche spektroskopische Eigenschaften bedingen kann wie eine H-Kopplung. So ist mit zunehmender Biegung eine Verringerung des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses und der Fluoreszenzlebensdauer verbunden [189,190]. P. Wilhelm zeigte eine Korrelation des Peak-Verhältnisses und der Lebensdauer mit der Wellenlänge des 0-0-Übergangs, was er durch die unterschiedliche Ausdehnung des konjugierten Systems erklärt [191]. Für die vorliegenden Modellsysteme kann eine so starke Biegung der Segmente jedoch ausgeschlossen werden. Dies wird in den Experimenten durch die vergleichsweise höhere Modulationstiefe⁷ deutlich. Weiterhin konnte in DFT-Simulationen nur eine geringe Biegung (bis zu maximal 15°) der einzelnen parallelen Stränge in Trimeren ermittelt werden [73].

⁷Siehe Zusatzmaterial zur Referenz [191].

6.3 Zusammenfassung

Die Untersuchung der vorliegenden multichromophoren Modellsysteme ermöglicht einen einzigartigen Einblick in das komplexe Zusammenspiel von H- und J-Kopplung in konjugierten Systemen. Durch die definierte Größe und Form werden einerseits kohärente Kopplungen ermöglicht und andererseits unerwünschte Heterogenitäten, die in Molekülfilmen vermehrt auftreten, unterdrückt [192]. Variationen der photophysikalischen Eigenschaften können dadurch aussagekräftig der Kopplung von Chromophoren nach dem H- und J-Typ zugeordnet werden.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass es sich bei allen drei untersuchten Modellsystemen um Einzelphotonenemitter handelt, die trotz unterschiedlicher Ausdehnung und Geometrie eine vergleichbare Modulationstiefe aufweisen (Abbildung 6.5). Erst durch Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer in Lösung, wie auch in einem Polymerfilm, zeigen sich erste Unterschiede, die auf kohärente Kopplung hindeuten (Abbildung 6.4(d) und 6.6). Ein experimenteller Nachweis gelingt im nächsten Abschnitt durch Korrelation kopplungsspezifischer Observablen. So kann das spektroskopische Verhalten der drei Modellsysteme unter Zuhilfenahme des Modells von HJ-Aggregaten in Abbildung 6.14 einer definierten Struktur des Energiebandes des angeregten Zustands zugeordnet werden. Während die Monomere und kurzen Dimere nur einen vorherrschenden Kopplungsmechanismus aufweisen, präsentiert sich das Dimer als Modellsystem, welches das Zwischenspiel beider Wechselwirkungen aufdeckt. Das wird insbesondere durch Betrachtung von 0-0-Übergangsenergie, V_{PL} und Fluoreszenzlebensdauer in Abbildung 6.13 deutlich. Für eine etwa vergleichbare Kopplungsstärke (E_{Peak}) sind J-gekoppelte (blau) sowie H-gekoppelte (violett) Moleküle vorzufinden.

Durch die geringe Anzahl an Wiederholeinheiten wird in begrenztem Rahmen ein quantitativer Vergleich der 0-0-Übergangsenergie ermöglicht. Die minimal erreichbare Energie des 0-0-Übergangs ist abhängig von der möglichen Anzahl koppelnder Chromophore. Da sowohl in den Monomeren wie auch den kurzen Dimeren maximal vier Chromophore miteinander koppeln können ist E_{Peak} etwa vergleichbar. Im langen Dimer führt die Möglichkeit der Kopplung mehrerer Chromophore zu einer stärkeren energetischen Verschiebung. Allerdings zeigt sich die Problematik einer quantitativen Betrachtung der Daten auch in definierten Modellsystemen, da bereits leichte Veränderungen der Morphologie signifikante Unterschiede im spektroskopischen Verhalten nach sich ziehen [57,58,103].

Die Aussagekraft der dargestellten Daten und Korrelationen wird durch die ausgeprägte Statistik gewährleistet. Trotz einer teilweise hohen Standardabweichung der Daten ist nach 50-Punkt Mittelung im Rahmen des Standardfehlers des Mittelwertes für fast alle betrachteten Kenngrößen eine signifikante Korrelation erkennbar. Die Heterogenität der Werte innerhalb eines Modellsystems kann auf die stark variierende Modulationstiefe und damit Morphologie der Systeme zurückgeführt werden. Dies zeigte sich auch bei quantitativen Auswertungen im Rahmen der MD-Simulationen des Trimers von C. Allolio in Abbildung 6.1(c). Aufgrund einer geringfügig unterschiedlichen Morphologie folgten signifikante Streuungen der Oszillatorstärke ($\sim 1/\tau$) und der 0-0-Übergangsenergie.

Die Ausprägung der kopplungsspezifischen Eigenschaften in den vorgestellten Systemen ist allerdings durch die geringe Anzahl an wechselwirkenden Chromophoren beschränkt. So findet sich beispielsweise in den H-gekoppelten Dimeren zwar eine Verringerung des

I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses, das jedoch selten Werte unter eins annimmt. Trotz einer signifikanten Abnahme im Vergleich zu Spektren mit höheren E_{Peak} ist der 0-0-Übergang der hellste Peak im Spektrum. Ebenso ist die Erhöhung der Intensität dieses Peaks durch J-Kopplung direkt von der Anzahl koppelnder Einheiten abhängig. Um den Einfluss kohärenter Kopplung auf ausgedehnte π -konjugierte Strukturen nachvollziehen zu können, ist die Vergrößerung des Modellsystems notwendig.

7 Kohärente Kopplung in multimolekularen Nanopartikeln

Bisher wurde die H- und J-Kopplung konjugierter Systeme in definierten Modellsystemen mit einer bekannten räumlichen Ausdehnung und Morphologie untersucht. Ermöglicht durch die vielfältigen Methoden der Einzelmolekülspektroskopie konnte ein detaillierter Einblick in die Kopplungsmechanismen und deren Zusammenspiel gewonnen werden. Trotz des Vorteils der geringen Größe und bekannten Struktur birgt die Betrachtung solcher Modellsysteme einen nicht vernachlässigbaren Nachteil: Die für die Herstellung von organischen Bauteilen verwendeten Moleküle sind deutlich größer und weisen nicht nur eine intramolekulare Kopplung, sondern auch eine Wechselwirkung zwischen mehreren Molekülen auf [27]. Allerdings sind diese makroskopischen, dicken Molekülfilme entsprechend heterogen und zeigen neben der zu untersuchenden kohärenten Kopplung diverse Mechanismen auf, welche die spektroskopischen Eigenschaften beeinflussen [75,193,194]. Die Untersuchung von konjugierten Systemen auf Einzelmolekülebene kann demnach nicht bedingungslos auf das Verhalten im Film übertragen werden [195].

Eine Möglichkeit, die Heterogenität zu verringern und dennoch zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu ermöglichen, bietet die Herstellung mesoskopischer Aggregate konjugierter Polymere, die mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie untersucht werden können [75,196]. Durch Lösungsmitteldampfbehandlung wird die Herstellung von Agglomerationen mehrerer einzelner Polymerketten auf weitgehend kontrollierbare Weise ermöglicht. Falls deren Morphologie es zulässt, ist in den Nanopartikeln eine kohärente Wechselwirkung einerseits innerhalb der Wiederholeinheiten eines Polymers sowie auch zwischen parallelen Ketten möglich. Dieses Zusammenspiel von J- und H-Kopplung, das bereits für das lange Dimer in Kapitel 6 in intramolekularisierter Form betrachtet wurde, kann nun in einem größeren Maßstab untersucht werden.

Im Gegensatz zur Synthese der mikroskopischen Modellsysteme ist die Morphologie der Aggregate nach einer Lösungsmitteldampfbehandlung nicht exakt definiert. Im ersten Teil dieses Kapitels wird daher versucht, die Morphologie der Aggregate nachzuvollziehen. Dazu dient die Verwendung verschiedener Modellsysteme mit unterschiedlichen Seitenketten, die in Kapitel 4 bereits vorgestellt wurden. Ausgehend von einem Poly(*para*-phenylenethinylbutadiinyl) mit kleinen Seitenketten (PPEB₁) werden diese für PPEB₂ und PPEB₃ zunehmend größer, was in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Nach einem Vergleich der drei verschiedenen Polymere wird der Einfluss dieser unterschiedlicher Seitenketten auf die Spektren von Aggregaten untersucht und mögliche Kopplungsmechanismen identifiziert. Insbesondere das Prinzip eines HJ-Aggregates, das in Abschnitt 2.3.3 für Aggregate konjugierter Polymere vorgestellt wurde, soll genauer untersucht werden. Neben einer Veränderung der Struktur zugrundeliegender Polymere, kann die Morphologie der Aggregate zudem durch Beeinflussung der umgebenden Matrix variiert werden, was durch eine Lösungsmitteldampfbehandlung der Proben erreicht wird.

Charakteristische Eigenschaften von kohärenter Kopplung folgen sowohl für HJ- als auch für J-Aggregate direkt aus den durch die Wechselwirkung veränderten Energiebändern der angeregten Zustände. Bei den bisher durchgeführten Raumtemperaturmessungen kann nicht vorausgesetzt werden, dass die Emission aus dem Bandminimum erfolgt. Durch thermische Energie ist eine Anhebung der Exzitonen aus dem Minimum in höherenergetische Bereiche des Energiebandes möglich. Die Aufhebung von Übergangsdipolmomenten im Rahmen einer H-Kopplung wie auch eine Verstärkung der Emission (J-Kopplung) wird dadurch abgeschwächt, wie in Abschnitt 2.3.4 diskutiert wurde. Um die durch kohärente Kopplung bedingten spektroskopischen Eigenschaften ohne solche Störungen beobachten zu können, werden in einem weiteren Abschnitt die Spektren von multimolekularen Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen (~ 5 K) untersucht.

7.1 Anzeichen von H- und J-Kopplung in unterschiedlichen PPEB-Aggregaten

Im folgendem Kapitel werden grundlegende Zusammenhänge zwischen der Morphologie des π -konjugierten Systems eines Moleküls oder Aggregates und dessen spektroskopischem Verhalten untersucht. Ausgehend von einer Ensemblemessung in Lösung und einer kurzen Betrachtung von Filmspektren der drei Modell-Polymere, folgt eine Vermessung der Moleküle und deren Aggregaten auf Einzelpartikelebene. Ein Vergleich der zunächst ungekoppelten Polymerketten von PPEB₁, PPEB₂ und PPEB₃ dient dem Nachweis, dass die unterschiedlichen Seitenketten der Moleküle keinen Einfluss auf die Anordnung in der Matrix sowie der Fluoreszenz einzelner Polymerketten nehmen. Nachdem anschließend der Einfluss von Aggregation auf die Morphologie der entstehenden mesoskopischen Systeme herausgearbeitet wurde, folgt eine Ermittlung spezifischer Eigenschaften kohärenter Kopplung. Dazu wird in diesem Kapitel erneut ein Fokus auf die spektrale Untersuchung gelegt. Die dabei gezeigten Daten sind teilweise in Referenz [79] veröffentlicht, in der zusätzliche spektroskopische Daten beispielsweise zur Fluoreszenzlebensdauer oder der Photonenstatistik zu finden sind.

7.1.1 Kontrolle der Morphologie mesoskopischer Aggregate

Eine synthetische Abwandlung von Poly(*para*-phenylenethinylen-butadiinylen)-Polymeren ermöglicht die Ausbildung unterschiedlicher Kopplungsmechanismen. Wie bereits in Abschnitt 4 vorgestellt, werden drei verschiedene PPEB-Polymere betrachtet, die sich nur in ihren Seitenketten unterscheiden. Diese besitzen kein konjugiertes π -Elektronensystem und sind für die Ausbildung der Chromophore und damit die Absorption und Emission von Licht zunächst nicht bedeutend. Werden allerdings mehrere Moleküle aneinander gelagert, wie es beispielsweise in Molekülfilmen für organische Leuchtdioden oder Solarzellen der Fall ist, spielen die Seitenketten eine wichtige Rolle, da sie die Packungseigenschaften der Partikel beeinflussen [197]. Dieser Zusammenhang kann bereits durch Gegenüberstellung von isolierten Spektren in einer Lösung und Filmspektren nachvollzogen werden, die in Abbildung 7.1 dargestellt sind.

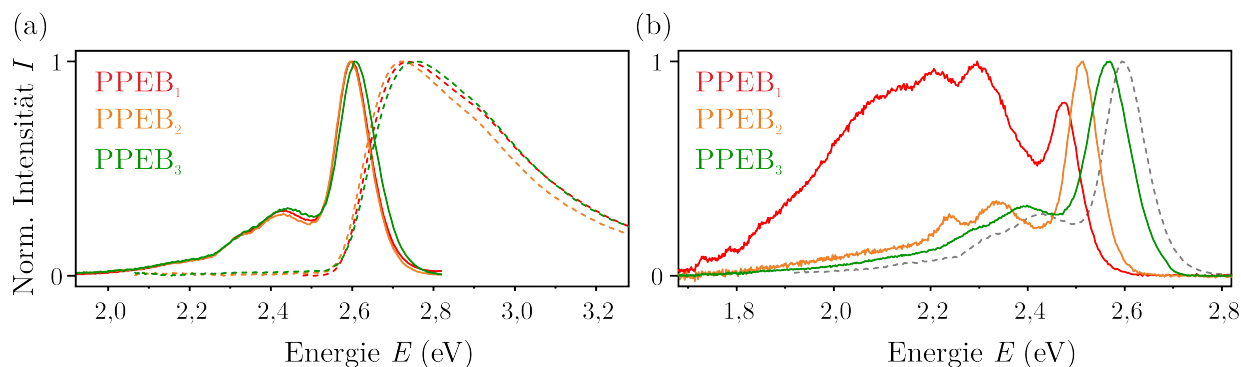


Abbildung 7.1: Ensemblespektren von PPEB-Polymeren. (a) Vergleich des Absorptions- (gestrichelt) und Emissionsverhaltens (durchgezogen) isolierter Moleküle in einer Toluollösung für alle drei Modellsysteme mit unterschiedlichen Seitenketten. (b) Emissionsspektren von dicken Molekülfilmen, bestehend aus PPEB₁ (rot), PPEB₂ (orange) oder PPEB₃ (grün) Polymeren im Vergleich zu der Emission eines einzelnen PPEB₂-Moleküls in Lösung (gestrichelt).

Das Absorptionsspektrum in Abbildung 7.1(a) (gestrichelt) aller drei untersuchten PPEB-Polymere unterscheidet sich nur geringfügig. Bei eingehender Betrachtung ist feststellbar, dass PPEB₂ (orange) die stärkste Verschiebung zu geringeren Energien aufweist. Die höchste Energie ist bei PPEB₃ (grün) vorzufinden und PPEB₁ (rot) befindet sich zwischen den erstgenannten. Dieses Verhalten ist auf die Länge der Polymerketten zurückzuführen, die sich für die drei untersuchten Systeme etwas unterscheidet. Mit etwa 60 Wiederholeinheiten hat PPEB₂ die längsten Ketten, gefolgt von PPEB₁ mit $n = 40$ und zuletzt PPEB₃ mit etwa 30 Einheiten. Ein vergleichbares Verhalten ist für die Emissionsspektren (durchgezogene Linien) der Polymere in Lösung erkennbar, was ebenfalls auf die verschiedenen Kettenlängen zurückzuführen ist.

Sehr gravierend äußert sich die Verwendung verschiedener Seitenketten in den Filmspektren von Abbildung 7.1(b). Für einen direkten Vergleich wurde ein Lösungsspektrum aus (a) erneut eingefügt und grau gestrichelt dargestellt. So ist besonders die Verschiebung der Filmspektren zu niedrigeren Energien auffällig. PPEB₃ (grün) zeigt hierbei nur eine geringe Verschiebung um etwa 0,05 eV, wobei erkennbar ist, dass die Form des Spektrums vergleichbar zum Lösungsspektrum bleibt. Die Verschiebung des 0-0-Übergangs des PPEB₂-Filmspektrums (orange) ist mit etwa 0,09 eV deutlich stärker ausgeprägt. Es ist eine Verringerung der Linienbreite erkennbar, was eine bessere Unterscheidung verschiedener Beiträge des Vibrationsanteils ermöglicht. Das PPEB₁-Spektrum (rot) ist mit etwa 0,16 eV im Vergleich zum Lösungsspektrum signifikant zu geringeren Energien verschoben und weist einen stark erhöhten Vibrationsanteil auf. Im Gegensatz zu den betrachteten Lösungsspektren kann die unterschiedliche Kettenlänge der Polymere eine solche Abweichung nicht erklären. Es stellt sich damit die Frage, wie sich die Anordnung der einzelnen Polymere in der Packung zu einem Film auf die spektroskopischen Eigenschaften auswirkt.

Die Verringerung der Heterogenität durch die Herstellung von etwas kleineren und dennoch multimolekularen Modellsystemen erlaubt es, den Fokus auf die Betrachtung von Kopplungseigenschaften zu legen. Mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie ist es möglich, einzelne Partikel getrennt voneinander spektroskopisch zu untersuchen. Durch Lösungsmitteldampfbehandlung der Probe können sich mehrere Polymerketten aneinanderlagern

und eine räumliche Separierung der entstehenden Aggregate gewährleistet werden. Beispielspektren solcher Partikel aus etwa 10-20 Molekülen pro Aggregat sind in Abbildung 7.2(b) abgebildet. Um sicherzustellen, dass sich auch die ungekoppelten Polymere nach Immobilisierung innerhalb einer Matrix gleich verhalten, werden deren Spektren zunächst in Abb. 7.2(a) verglichen.

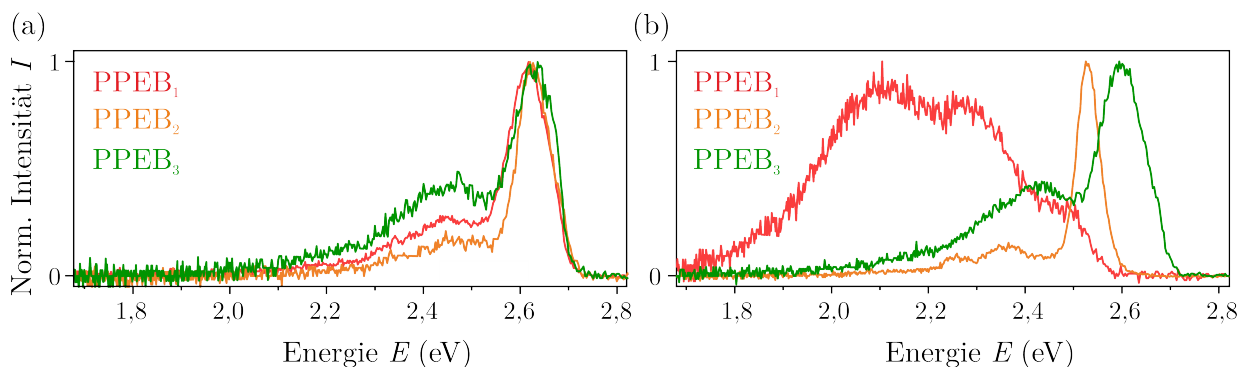


Abbildung 7.2: Spektren von einzelnen Polymeren und Aggregaten nach Immobilisierung in einer Matrix. (a) Darstellung von isolierten Molekülen des PPEB₁ (rot) PPEB₂ (orange) und PPEB₃ (grün). (b) Aggregate der drei verschiedenen Polymere in den entsprechenden Farben. Es sind im Mittel etwa 10 einzelne Polymere in einem Agglomerat enthalten.

Die einzelnen Polymere zeigen nur geringfügige Unterschiede in der Emission. Vergleichbar zu den Lösungsspektren ist ein erhöhter Anteil an Vibrationsübergängen für PPEB₃ (grün) auffällig, während PPEB₂ (orange) das höchste I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis (V_{PL}) aufweist. Das Verhalten der einzelnen Moleküle kann erneut mit der unterschiedlichen Kettenlänge begründet werden. Die Aggregate der drei Polymere in Abbildung 7.2(b) zeigen, vergleichbar zu den Filmspektren, ein sehr gegensätzliches Verhalten. Die multimolekularen Nanopartikel aus PPEB₁ und PPEB₂ weisen eine Verschiebung zu niedrigeren Energien auf. Das PPEB₃-Aggregat hingegen weist eine Energie und Form auf, die vergleichbar mit den einzelnen Polymerketten aus (a) ist. PPEB₂ hingegen zeigt eine deutliche Verringerung der Linienbreite und im Gegensatz zu dem in Abb. 7.1(b) gezeigten Filmspektrum, zudem eine Erhöhung von V_{PL} . Das gezeigte Spektrum von PPEB₁ unterscheidet sich ebenfalls vom entsprechenden Molekülfilm in Abbildung 7.1(b). Der Peak mit der höchsten Übergangsenergie bei etwa 2,45 eV weist eine im Vergleich zu den Vibrationsübergängen deutlich verringerte Intensität auf.

Um die Unterschiede zwischen Spektren von Aggregaten und entsprechenden Einzelmolekülspektren nachvollziehen zu können, wird die Morphologie der Systeme genauer untersucht. Dazu dient die Messung der Anregungsanisotropie anhand der Modulationstiefe M . Wie bereits in Abschnitt 3.2.4 erläutert, besteht ein Zusammenhang zwischen M und der Morphologie der Aggregate. Je geordneter die Strukturen sind, desto höhere Werte kann die Modulationstiefe annehmen. Für ein ungeordnetes System, das in jeder Raumrichtung gleichermaßen gut absorbieren kann, geht M gegen Null. Die mit dem Weitfeldaufbau gemessene Modulationstiefe der Systeme ist in Abbildung 7.3 dargestellt, wobei die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Wert von M auf der y-Achse gegeben ist. Dazu wird das Histogramm durch die gesamte Anzahl der in jeder Verteilung untersuchten Partikel geteilt.

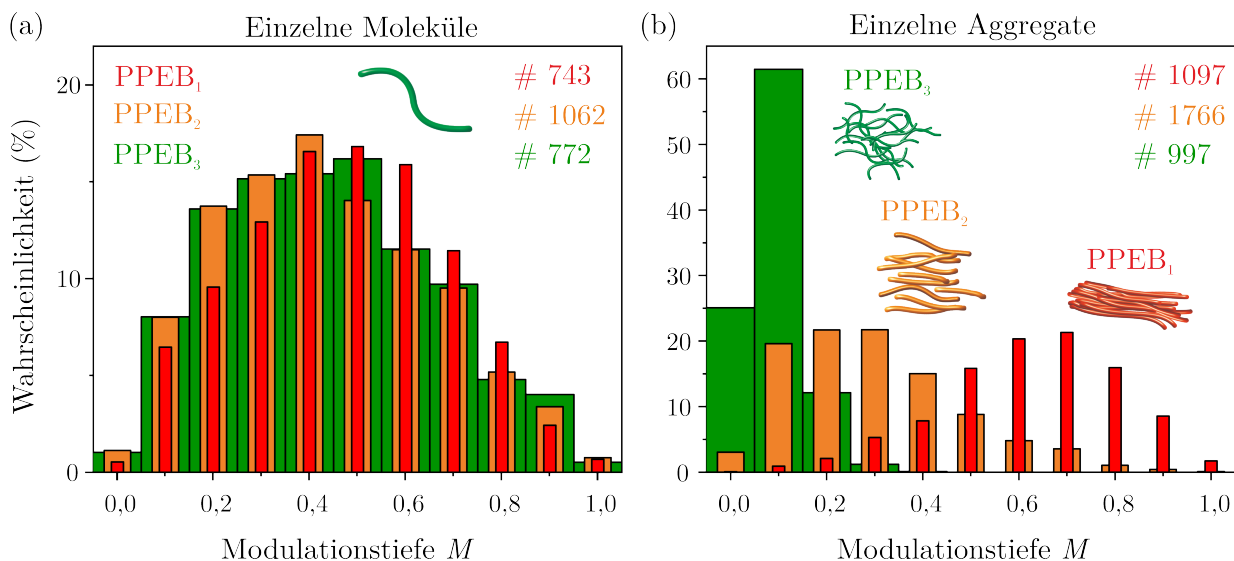


Abbildung 7.3: Modulationstiefe M von einzelnen Ketten (a) und Aggregaten konjugierter Polymere (b). Die Breite und der Abstand zwischen den Balken werden in den Histogrammen aus Gründen der Übersichtlichkeit angepasst. Weiterhin ist die Anzahl der in jedem Histogramm enthaltenen Datenpunkte in der entsprechenden Farbe mit angegeben.

In (a) werden Histogramme der Modulationstiefe einzelner Polymere von PPEB₁, PPEB₂ und PPEB₃ in entsprechenden Farben dargestellt. Es wird deutlich, dass die Moleküle eine sehr breite Verteilung von M mit einem Mittelwert von $\langle M_{\text{einzel}} \rangle = 0,45$ und einer Standardabweichung etwa 50% des Mittelwertes aufweisen. Dies bedeutet, dass die verschiedenen Moleküle jeder Population in der Matrix sehr unterschiedlich geordnet sind. Zwischen den Histogrammen der verschiedenen PPEB-Systeme ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Die Seitenketten einzelner Moleküle beeinflussen die Morphologie der in einer Matrix eingebetteten Polymere demnach nicht. Anders verhält es sich bei den entsprechenden Histogrammen für die Aggregate, in denen große Abweichungen deutlich werden. Bei den grün eingefärbten Daten von insgesamt 997 PPEB₃ Aggregaten ist eine sehr niedrige Modulationstiefe mit einem Mittelwert von etwa $\langle M_{\text{PPEB}_3} \rangle = 0,09 \pm 0,05$ erkennbar. Die Aggregate der Polymere mit diesen Seitenketten sind deutlich ungeordneter als die einzelnen Moleküle. Für die 1766 untersuchten Aggregate von PPEB₂ (orange) nehmen die Werte von M etwas zu, wobei auch hier der Mittelwert mit etwa $\langle M_{\text{PPEB}_2} \rangle = 0,30 \pm 0,18$ niedriger ist, als in den einzelnen Molekülen. Zuletzt zeigen die 1097 Aggregate von PPEB₁ (rot) eine Verschiebung der Modulationstiefe zu vergleichsweise hohen Werten mit einem Mittelwert von etwa $\langle M_{\text{PPEB}_1} \rangle = 0,62 \pm 0,18$. Daraus folgt, dass die aus bis zu 20 Polymerketten bestehenden Partikel eine höhere Ordnung aufweisen als einzelne Moleküle.

Zur Verdeutlichung der beobachteten Unterschiede wird eine schematische Darstellung der aus den Daten zur Modulationstiefe erwarteten Morphologie von PPEB-Aggregaten in Abb. 7.3(b) eingeführt. Während diejenigen aus PPEB₃ (grün) völlig ungeordnet sind, zeigen die PPEB₂-Aggregate (orange) bereits Anzeichen einer strukturellen Ordnung, wenn auch einzelne Bestandteile der Agglomerationen weiterhin ungeordnet zu sein scheinen. Das PPEB₁ (rot) muss sich im Rahmen des Aggregationsprozesses parallel und kompakt anlagern, um die im Vergleich zu einzelnen Molekülen hohe Modulationstiefe erreichen zu können. Da eine unterschiedliche Morphologie auch verschiedene Kopplungseigenschaften

nach sich zieht, folgt im nächsten Abschnitt eine eingehende Untersuchung der kohärenten Kopplung mithilfe einer ausreichend hohen Anzahl an Spektren.

7.1.2 Einfluss der Morphologie auf Kopplungsmechanismen in verschiedenen PPEB-Aggregaten

Zur Hervorhebung eines möglichen Zusammenhanges zwischen Morphologie und kohärenter Kopplung in PPEB-Aggregaten, werden für jedes System zwischen 105 und 250 Spektren aufgenommen. Für eine übersichtliche und vergleichbare Darstellung wird erneut eine Farbkontur gewählt. Im Gegensatz zu Kapitel 5 und 6 wird die Energie des Spektrums in Abbildung 7.4 an der x-Achse aufgetragen. Die normierte PL-Intensität wird farbcodiert nach der in Abb. 7.4(a) vorgestellten Skala angegeben. Spektren sind als Streifen übereinander dargestellt, sodass auf der y-Achse die gesamte Anzahl der Spektren und die entsprechende Spektrum-Nummer aufgetragen wird. Aggregate aus PPEB₁-Molekülen erlauben oftmals keine eindeutige Bestimmung der Energie des 0-0-Übergangs, wie in Abbildung 7.2(b) erkennbar ist. Daher soll in diesem Abschnitt auf eine Sortierung der Daten nach E_{Peak} verzichtet werden. Um die Form der Spektren besser vergleichen zu können, wird für jedes Modellsystem der normierte Mittelwert aller in der Farbkontur enthaltenen Spektren als blaue Kurve überlagert.

In der ersten Spalte der Abbildung (a,c,e) sind Beispielspektren für einzelne PPEB-Polymere aufgetragen. Die Spektren des PPEB₁ in Abb. 7.4(a) weisen sehr helle Übergänge bei etwa 2,6 eV auf. Die genaue Position variiert dabei um $\pm 0,05$ eV, was nach Abbildung 7.3(a) auf eine leicht unterschiedliche Morphologie zurückgeführt werden kann. Auch geringfügige Unterschiede in der dielektrischen Umgebung können sich auf die Energie der Spektren auswirken [198]. Neben diesem gelb/weiß dargestellten 0-0-Übergang zeigt sich ein Vibrationsband bei niedrigeren Energien (rot). Die PPEB₂-Moleküle in Abbildung 7.4(c) weisen ein vergleichbares Verhalten mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 2,6 eV auf. Allerdings ist im Vergleich zu PPEB₁ eine dezente Verringerung des Vibrationsbeitrages erkennbar, wie bereits für die Beispielspektren in Abb. 7.2 ersichtlich wurde. Auch das PPEB₃ in Abbildung 7.4(e) verhält sich wie das bereits vorgestellte Beispielspektrum. Die Moleküle zeigen einen erhöhten Beitrag des Vibrationsanteils, was besonders durch den Vergleich der gemittelten Spektren deutlich wird. Die einzelnen Polymere verhalten sich auch in dieser statistischen Messung sehr ähnlich, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Seitenketten keinen Einfluss auf die Emission der Systeme ausüben.

Die Aggregate der unterschiedlichen Polymere weisen erneut ein differenziertes Verhalten auf. Partikel, bestehend aus PPEB₁-Polymeren in Abbildung 7.4(b), zeigen eine signifikante Erhöhung der Vibrationsübergänge. Im Gegensatz zu den einzelnen Molekülen ist das Intensitätsmaximum der Spektren bevorzugt im niederenergetischen Bereich vorzufinden. Die meisten Partikel weisen eine deutliche Rotverschiebung des gesamten Spektrums mit einem höchstenergetischen Peak bei etwa 2,5 eV auf, was im gemittelten Spektrum (blau) deutlich wird. Allerdings sind einige wenige Spektren vorhanden, die keine Rotverschiebung zeigen und eine Emission bei 2,6 eV aufweisen. Es kann angenommen werden, dass die Lösungsmitteldampfbehandlung in diesen Fällen nicht zu einer Ausbildung von Aggregaten geführt hat und es sich weiterhin um einzelne Moleküle handelt. Vollkommen gegensätzlich zu PPEB₁ verhalten sich die Spektren der PPEB₂-Aggregate in Abbildung 7.4(d). Hier ist vor

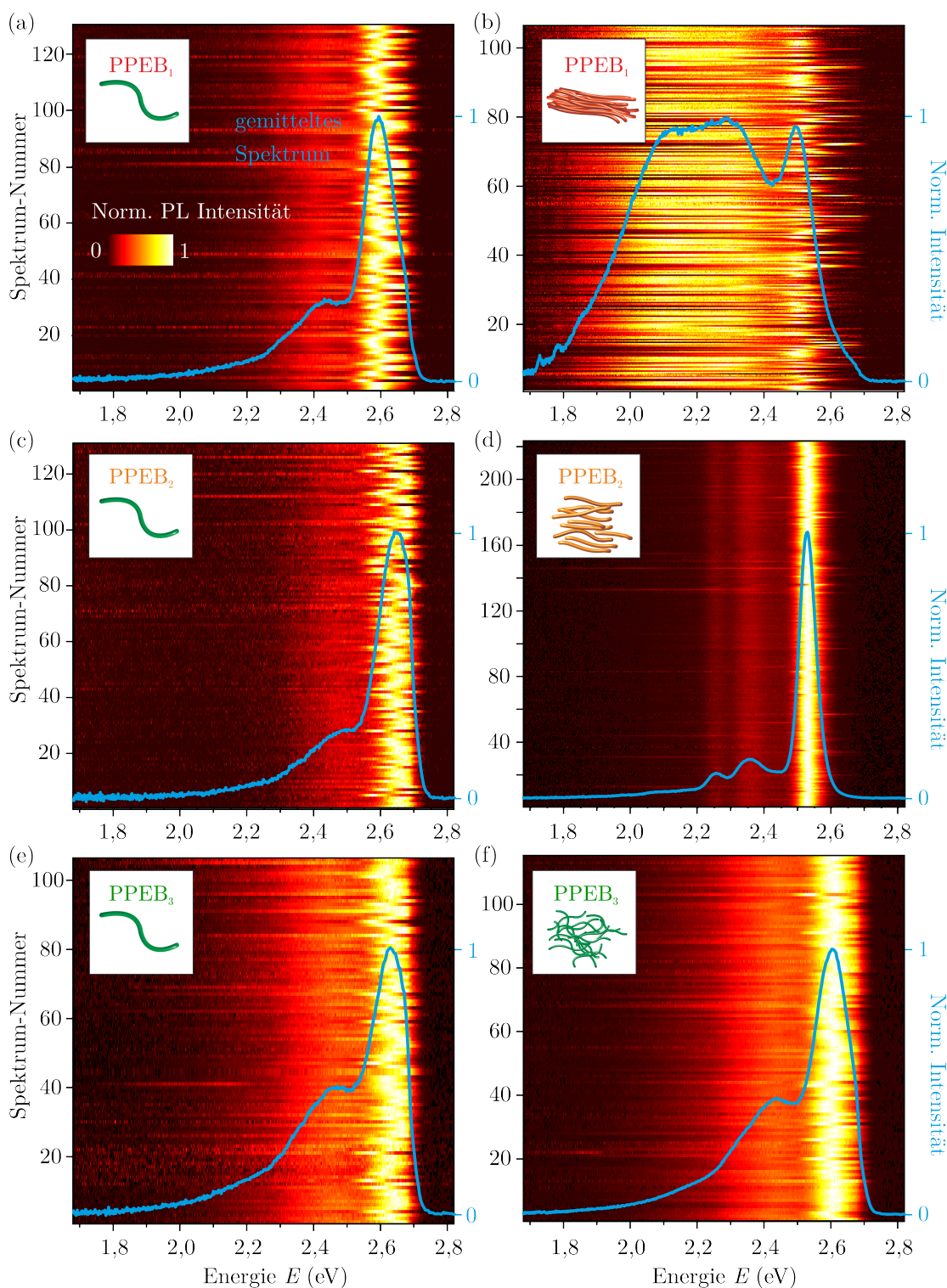


Abbildung 7.4: Darstellung mehrerer Spektren von PPEB-Polymeren und -Aggregaten in einer Farbkontur. Es werden die Daten von PPEB₁ (a,b), PPEB₂ (c,d) und PPEB₃ (e,f) so dargestellt, dass einzelne Polymere in der linken und Aggregate in der rechten Spalte der Abbildung aufgetragen sind. Die in Abb. 7.3 eingeführten Skizzen der Morphologie werden für eine schnelle Identifikation zusammen mit der Polymer-Bezeichnung in einem weißen Kasten gezeigt. Die Energie der Spektren wird auf der x-Achse und die Intensität farbcodiert nach der in (a) gezeigten Skala angegeben. Es wird ein mittleres Spektrum für jede Gruppe bestimmt und nach erneuter Normierung über die jeweilige Farbkontur gezeichnet (blau).

allem die geringe Heterogenität auffällig, da fast alle Spektren ein identisches Profil aufweisen. Der 0-0-Übergang ist mit einem Mittel von etwa 2,52 eV etwas höherenergetischer als bei den PPEB₁-Aggregaten aus Abb. 7.4(b). Besonders deutlich wird auch die Verringerung der Linienbreite, die sich nicht nur im 0-0-Peak, sondern vor allem bei den Vibrationsübergängen bemerkbar macht. Es ist eine Aufspaltung des Seitenbandes in zwei Peaks erkennbar, die bei einzelnen Polymeren (a,c,e) nicht deutlich wird. Zuletzt werden die Aggregate des PPEB₃ in Abb. 7.4(f) betrachtet, die keine signifikante Veränderung im Vergleich zu einzelnen Molekülen in Teilabbildung 7.4(c) aufweisen.

7.1.3 Veränderung des Kopplungsmechanismus durch Beeinflussung der Morphologie einzelner PPEB-Aggregate

Neben der Verwendung von PPEB-Polymeren mit unterschiedlich großen Seitenketten bietet die Methode der Lösungsmitteldampfbehandlung eine weitere Möglichkeit, die Morphologie eines Nanopartikels zu beeinflussen. Die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellte Methode führt durch Behandlung der Probe mit Lösungsmittel zu einem Anschwellen der PMMA-Matrix, welche die Aggregate umgibt. Eine Erhöhung des Abstandes benachbarter Ketten in einem Aggregat, die im vorigen Abschnitt durch eine Vergrößerung der Seitenketten von PPEB₂ im Vergleich zu PPEB₁ erreicht wurde, soll in folgendem Abschnitt durch das Anschwellen der Probe ermöglicht werden. Dazu wird ein Substrat mit PPEB₁-Aggregaten einem mit dem Lösungsmittel n-Hexan angereichertem Stickstofffluss ausgesetzt, während simultan die PL aufgezeichnet wird. Ein anschließendes Trocknen der Probe mit Stickstoff dient der Sicherung einer Reversibilität des Prozesses. Die Betrachtung einzelner Aggregate erfolgt mithilfe einer Weitfeldmessung, wobei der Anteil an niederenergetischer Emission im Vergleich zur gesamten PL (F_{rot}), wie in Abschnitt 3.2.5 vorgestellt, ermittelt wird. Der dichroitische Spiegel trennt die Emission bei 2,5 eV, was den F_{rot} -Wert nach Abbildung 7.4 zu einem Indikator für das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis in Aggregaten macht.

In Abbildung 7.5(a) werden Ausschnitte einer Probe der Größe von $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ mit mehreren einzelnen PPEB₁-Nanopartikeln gezeigt. Die Einfärbung der Punkte erfolgt nach der Intensität des Kanals mit $E < 2,5 \text{ eV}$ (rot) und $E > 2,5 \text{ eV}$ (grün). Punkte, die in der Abbildung rot dargestellt sind, weisen demnach fast ausschließlich Emission der Vibrationsübergänge auf. Eine solche Situation ist für alle dargestellten Nanopartikel im hellgrün hinterlegten Bildausschnitt „vor SVA“ gegeben. Nach Beginn der Lösungsmitteldampfbehandlung wird etwa eine Minute gewartet, bevor der blau hinterlegte Ausschnitt „während SVA“ aufgenommen wird. Für einige Aggregate ist in diesem Bild erkennbar, dass sich die Farbe der Punkte verändert und diese zunehmend gelb/grün erscheinen. Daraus folgt, dass die Intensität der Emission zu Energien $> 2,5 \text{ eV}$ verschoben wird. Zuletzt wird die Behandlung mit Lösungsmitteldampf beendet und die Probe für 100 s mit Stickstoff getrocknet. Nach der Trocknung folgt erneut eine weitgehende Rotfärbung der Punkte, wie im letzten Bild der Reihe erkennbar ist. Die Intensität von Vibrationsübergängen im Vergleich zum 0-0-Peak muss sich demnach wieder erhöhen.

Für eine quantitative Darstellung wird der F_{rot} -Wert von sieben Nanopartikeln, die in Teilabbildung 7.5(a) durch weiße Kreise hervorgehoben sind, in Abbildung 7.5(b) über die gesamte Zeit der Messung aufgetragen. Durch die hervorgehobene rot-orange Kurve wird der Mittelwert für die in verschiedenen Grautönen abgebildeten Daten einzelner Aggregate

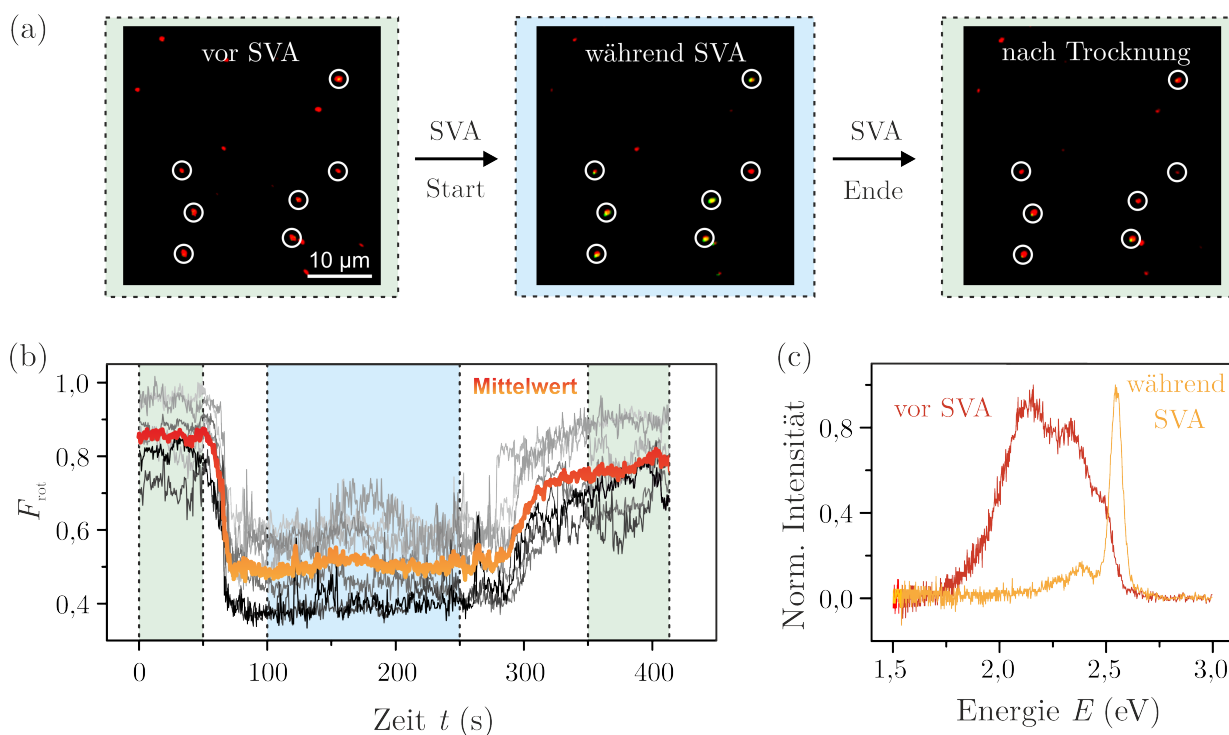


Abbildung 7.5: Betrachtung der Photolumineszenz von PPEB₁-Aggregaten während einer Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA). (a) $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ großer Bildausschnitt einer Weitfeldaufnahme von PPEB₁-Nanopartikeln vor, während und nach SVA. (b) Darstellung des Anteils an roter Emission F_{rot} für sieben Partikel, die in (a) durch weiße Kreise hervorgehoben werden. Ein rot/orange eingefärbter Mittelwert dient einem übersichtlichen Vergleich. (c) Darstellung von zwei Beispielspektren eines PPEB₁-Aggregats vor und während der SVA.

beschrieben. Die Zeitfenster, in denen die Bilder aus Abb. 7.5(a) aufgenommen wurden, sind durch entsprechende Einfärbung gekennzeichnet. Nach dem Start der Lösungsmitteldampfbehandlung bei Sekunde 25 dauert es etwa weitere 25 s, bis sich der dimensionslose F_{rot} -Wert von durchschnittlich 0,85 auf ca. 0,50 verringert. In Sekunde 275 nach Beginn der Messung wird die SVA beendet, was in einer kontinuierlichen Erhöhung des F_{rot} -Wertes bis fast zum Ausgangswert resultiert. Um hervorzuheben, wie die Veränderung von F_{rot} mit einem entsprechenden I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis einhergeht, sind in Abb. 7.5(c) Beispielspektren eines PPEB₁-Nanopartikels vor (rot) und während (orange) der Lösungsmitteldampfbehandlung gezeigt. Es ist eine eindeutige Übereinstimmung des roten Spektrums mit den im vorigen Abschnitt gezeigten Daten von PPEB₁-Aggregaten ersichtlich. Während der SVA weist das Spektrum desselben Aggregats hingegen eine Struktur auf, die der von PPEB₂-Aggregaten in Abbildung 7.2(b) und 7.4(d) gleicht.

7.1.4 Diskussion

Durch Anbringung unterschiedlicher Seitenketten kann in Aggregaten der verwendeten Modellsysteme eine Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften verursacht werden. Die Unterschiede sind in Ensemblemessungen sowie mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie durch Vergleich einzelner Polymerketten mit multimolekularen Nanopartikeln ersichtlich. Eine Betrachtung der Anregungsanisotropie zeigt, dass der Unterschied in Zusammenhang zur Morphologie der Aggregate steht. Deren unterschiedliche Modulationstiefe deutet auf eine stark geordnete Packung der Polymerketten von PPEB₁-Aggregaten hin, die trotz ihrer multimolekularen Natur eine höhere Modulationstiefe als einzelne Polymere aufweisen. Partikel aus PPEB₂ sind mit einem Mittelwert von nur $\langle M_{\text{PPEB}_2} \rangle = 0,3$ deutlich ungeordneter, während PPEB₃-Aggregate vollständig ungeordnet sind.

Um die Unterschiede in den Aggregatsspektren der untersuchten PPEB-Strukturen nachvollziehen zu können, müssen elektronische Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Polymeren berücksichtigt werden. Wie in den Kapiteln 5 und 6 anhand kleinerer Modellsysteme untersucht wurde, kann je nach paralleler oder einer linearen in-Reihe Anordnung eine H- oder J-Aggregation vorliegen. Die am stärksten geordneten PPEB₁-Aggregate, weisen eine höhere Modulationstiefe als einzelne Moleküle auf. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich die einzelnen Polymerketten in diesem Fall parallel anordnen und die Ausbildung einer H-Kopplung ermöglichen, was in der schematischen Darstellung des Aggregats in Abb. 7.3 angedeutet wird. Diese Annahme wird durch die gemessenen Spektren unterstützt, da H-Kopplung zunächst mit einer Aufspaltung des angeregten Zustandes und somit einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien einhergeht. Weiterhin ist der Übergang vom niedrigsten angeregten Zustand zum Grundzustand im H-Aggregat verboten, weshalb die Emission überwiegend mithilfe von Vibrationszuständen stattfindet. Auch dies kann in den betrachteten Spektren nachvollzogen werden, da deren Vibrationsanteil meist deutlicher ausgeprägt ist als der rein elektronische.

Da die H-Kopplung benachbarter Moleküle sehr abhängig vom Abstand ist, führt dessen Erhöhung zu einer Aufhebung der Kopplung. Im vorliegenden PPEB₂-Aggregat wird der Abstand durch die vergrößerten Seitenketten ermöglicht. Die zusätzliche Ethyleinheit an den Hexyloxy-Seitenketten unterbindet eine parallele Anlagerung der Polymerketten und somit die H-Kopplung. Dies macht sich besonders in den gemessenen Spektren bemerkbar, die ein stark erhöhtes I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis aufweisen. Eine H-Aggregation kann daher für solche Aggregate ausgeschlossen werden. Im Vergleich zu den einzelnen Molekülen ist dennoch eine signifikante Änderung der spektralen Form erkennbar. Neben dem Verhältnis V_{PL} ist die verringerte Linienbreite auffällig. Diese ist nach Referenz [112] ein Indikator für eine intramolekulare Wechselwirkung benachbarter Wiederholeinheiten. Obwohl in den PPEB₂-Aggregaten keine Kopplung von hintereinanderliegenden Molekülen stattfindet, kann die Wechselwirkung der Wiederholeinheiten aufgrund ihrer Beeinflussung der spektroskopischen Eigenschaften als intramolekulare J-Kopplung betrachtet werden. Den einzelnen Wiederholeinheiten wird dazu, wie bereits in den vorigen Kapiteln vorgestellt, jeweils ein eigenes Übergangsdipolmoment zugeordnet. Die Aufspaltung B des angeregten Zustandes durch kohärente Kopplung ist dann abhängig von der Anzahl koppelnder Segmente. Allerdings stellt sich die Frage, weshalb ein so signifikanter Unterschied zwischen den Spektren von einzelnen Polymerketten und PPEB₂-Aggregaten erkennbar ist. Eine Kopplung der in-Reihe liegenden kovalent gebundenen Wiederholeinheiten sollte in beiden Fällen möglich sein.

Zur Erklärung dieses Unterschiedes ist eine Betrachtung der Morphologie aufschlussreich. Nach Messung der Modulationstiefe weisen die PPEB₂-Aggregate eine etwas schlechtere Anisotropie in Anregung auf als die einzelnen Moleküle. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei den Aggregaten um Anordnungen aus bis zu 20 Polymerketten handelt. Um dennoch die gemessenen M -Werte zu erreichen, müssen die einzelnen Ketten in einem solchen Nanopartikel etwas geordneter vorliegen als im ungekoppelten Fall. Diese Annahme wird durch die Untersuchung der PPEB₃-Aggregate bekräftigt, die eine vollständig ungeordnete Agglomeration einzelner Moleküle mit niedriger Modulationstiefe aufweisen. Bei Betrachtung der Spektren ist zwischen den einzelnen PPEB₃-Polymeren und deren Aggregaten abgesehen von einer Abnahme der Heterogenität kein Unterschied bemerkbar. Die niedrige Modulationstiefe in Aggregaten aus PPEB₂ kann daher auf die Anordnung der unterschiedlichen Ketten und weniger auf die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente in einem Polymer zurückgeführt werden. Da Letztere die Stärke der J-Kopplung bestimmt ist zu erwarten, dass die photophysikalischen Eigenschaften eines intramolekular J-gekoppelten Polymers von der teilweise ungeordneten Ausrichtung weiterer Ketten in einem Agglomerat unbeeinflusst bleiben. Eine zusätzliche Diskussion zu dieser Aussage ist in Kapitel 7.2.4 sowie in Anhang B zu finden.

Mit der Erkenntnis, dass es sich bei den PPEB₂-Aggregaten um intramolekular gekoppelte J-Aggregate handelt, stellt sich die Frage, wie sich die Kopplung in den PPEB₁-Aggregaten auswirkt. Da letztere eine besonders hohe Ordnung aufweisen, muss angenommen werden, dass ebenfalls eine intramolekulare J-Kopplung auftritt. Einen ersten Einblick darauf bietet das Anschwellen der umgebenden PMMA-Matrix in Abschnitt 7.1.3, wobei der Abstand zwischen benachbarten Polymerketten erhöht wurde. Daraus folgt eine Aufhebung der intramolekularen Wechselwirkung, was dazu führt, dass die PPEB₁-Nanopartikel während der Lösungsmitteldampfbehandlung Eigenschaften einer J-Kopplung aufweisen, die nach Beendigung der SVA wieder einer H-Kopplung weichen. In Abbildung 7.5 wird nur eine spektrale Untersuchung der Energie der Emission gezeigt und das Verhältnis der Intensität von 0-0-Übergang und Vibrationen verglichen. In Referenz [79] ist zusätzlich eine Betrachtung weiterer kopplungsspezifischer Eigenschaften wie beispielsweise der Fluoreszenzlebensdauer und spektraler Linienbreite vorzufinden. Es konnte gezeigt werden, dass auch diese Kenngrößen auf eine reversible Hervorhebung von J-Kopplungseigenschaften hindeuten. Durch die Messungen wird deutlich, dass es sich bei den untersuchten PPEB₁-Nanopartikeln um Aggregate mit gleichzeitiger H- und J-Kopplung handelt.

Ein solches Aggregat wurde bereits von H. Yamagata und F. Spano betrachtet und als sogenanntes HJ-Aggregat bezeichnet. Es setzt sich aus einer intermolekularen H- und einer intramolekularen J-Kopplung zusammen. Die dabei entstehende energetische Struktur des angeregten Zustandes ist in Abbildung 2.16 der theoretischen Grundlagen dargestellt. Aufgrund der zusätzlichen Aufspaltung A des angeregten Zustandes durch Coulomb-Kopplung verhält sich das HJ-Aggregat, bei genügend starker Annäherung der Polymere, spektroskopisch wie ein H-Aggregat. Wird die intermolekulare Kopplung durch Erhöhung des Abstandes unterdrückt, gilt $A = 0$ und das HJ-Aggregat verhält sich aufgrund der Bandaufspaltung B durch intramolekulare Kopplung wie ein J-Aggregat [51].

Für die in Kapitel 6 untersuchten mikroskopischen Modellsysteme konnte eine solche Kopplung in etwa 10 nm langen Modellsystemen nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Anzahl wechselwirkender Wiederholeinheiten tritt jedoch keine stark ausgeprägte Manifestierung der kopplungsspezifischen spektroskopischen Eigenschaften auf. In den

multimolekularen Nanopartikeln hingegen wechselwirken deutlich mehrere konjugierte Segmente miteinander, die im Fall der PPEB₁-Aggregate teilweise eine zu den mikroskopischen Molekülen vergleichbare Anregungsanisotropie aufweisen können. Somit stellt sich bei der Untersuchung von Spektren in Abbildung 7.4(b) die Frage, weshalb der 0-0-Übergang trotz der hohen Kopplungsstärke, die zu einer energetischen Verschiebung von 0,1 eV im Vergleich zum einzelnen Molekül führt, im Mittel so stark ausgeprägt ist. Eine Erklärung dafür ist die Möglichkeit einer verbleibenden strukturellen Unordnung in den Ketten, die bei einer parallelen Anlagerung einzelner Polymere zu einem Aggregat bestehen bleibt. Die einzelnen Übergangsdipolmomente der Chromophore sind dann nicht exakt parallel ausgerichtet, was eine vollständige Aufhebung des gesamten Übergangsdipolmoments verhindert. Wie in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt, wird dadurch die Intensität des 0-0-Übergangs erhöht. Eine solche Abweichung der Übergangsdipolmomente von einer exakt parallelen Anordnung kann im Rahmen der gemessenen Modulationstiefe nachvollzogen werden.

Ein weiterer Grund für den ausgeprägten 0-0-Übergang kann die zur Messung der Spektren gewählte Umgebungsbedingung sein. Insbesondere muss die starke Abhängigkeit der möglichen strahlenden Übergänge von der Temperatur berücksichtigt werden, die in Abschnitt 2.3.4 der theoretischen Grundlagen kurz aufgearbeitet wurde. Durch thermische Aktivierung werden in HJ-Aggregaten viele Wege zur Umgehung des verbotenen 0-0-Übergangs ermöglicht. Auch in einem J-Aggregat wirkt sich eine erhöhte Temperatur auf das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis aus, da durch thermische Anhebung innerhalb des angeregten Zustandes der 0-0-Übergang geschwächt wird. Die markanten Eigenschaften beider Kopplungsmerkmale werden dementsprechend bei höheren Temperaturen abgemildert. Um die Emission von J- bzw. HJ-Aggregaten adäquat untersuchen zu können, werden im Folgenden Spektren bei tiefen Temperaturen vermessen.

7.2 Hervorhebung der H- und J-Kopplungseigenschaften durch Unterdrückung thermischer Anregungen

Die Reduktion der Umgebungstemperatur der Probe bringt bei der Aufnahme von Aggregatspektren mehrere Vorteile, die zu einer eindeutigen Identifikation von Kopplungsmechanismen beitragen können. Neben der Unterdrückung thermischer Anregungen ermöglicht die Verringerung der Linienbreite eine detailliertere Untersuchung von Spektren als es bei Raumtemperatur möglich ist. Da der Fokus dieser Messungen hauptsächlich auf der Untersuchung von J- und HJ-Aggregaten liegen soll, werden einzelne Moleküle und PPEB₃-Aggregate in diesem Abschnitt nicht mehr betrachtet. Lediglich bei einem Vergleichsbedarf sollen einzelne Beispielspektren herangezogen werden. Nach einer direkten Gegenüberstellung der beiden Systeme soll die bereits erwähnte Verringerung der Linienbreite genutzt werden, um die Spektren von PPEB₂-Aggregaten eingehender zu untersuchen. In den bisher durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur sind die PPEB₂-Nanopartikel insbesondere durch die starke Homogenität der Spektren aufgefallen. Des Weiteren soll überprüft werden, ob durch die veränderten Umgebungsbedingungen ein Rückgang der PL in PPEB₁-Aggregaten, insbesondere des 0-0-Übergangs, feststellbar ist.

7.2.1 Vergleich von PPEB-Aggregatsspektren bei Raum- und Tieftemperatur

Die Auswirkungen der Unterdrückung thermischer Anregungen auf Spektren von J- und H-gekoppelten PPEB-Aggregaten werden durch einen direkten Vergleich von Raum- und Tieftemperaturmessungen untersucht. Dazu wird für jedes Modellsystem ein repräsentatives Beispielspektrum gewählt und in Abbildung 7.6 verglichen. Die normierten Daten des PPEB₂ in (a) werden mithilfe einer 5-Punkt Mittelung geglättet, während für die etwas stärker verrauschten PPEB₁-Aggregate eine 10-Punkt Mittelung gewählt wurde. Die ungeglätteten Datensätze sind in einer blassen Färbung zusätzlich im Hintergrund dargestellt.

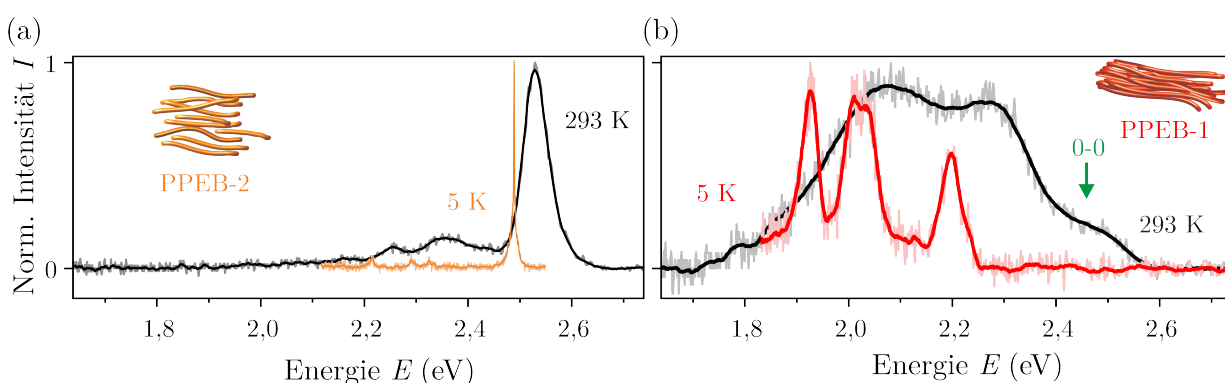


Abbildung 7.6: Vergleich von PPEB-Aggregatsspektren bei Raum- und Tieftemperatur. Die Spektren von Partikeln aus PPEB₂ wurden mit einer Integrationszeit von 2s aufgenommen, während für PPEB₁-Aggregate 5s belichtet wurde. Um die Verringerung der Linienbreite hervorzuheben, wird das PPEB₂-Spektrum bei tiefen Temperaturen (orange) mit einem Gitter höherer Auflösung vermessen, weshalb der aufgetragene Spektralbereich hier etwas geringer ausfällt. (6001/mm anstelle der bisher verwendeten 1501/mm)

Zunächst ist auffällig, dass die Spektren beider Systeme bei tiefen Temperaturen zu niedrigen Energien verschoben sind. Dies kann durch ein Ausfrieren von Torsionsmoden nachvollzogen werden, was beispielsweise für MEH-PPV bereits berichtet wurde [140,199]. Abgesehen von der energetischen Verschiebung ist bei Betrachtung der beiden PPEB₂-Spektren in Abbildung 7.6(a) besonders die signifikante Verringerung der Linienbreite des Tieftemperaturspektrums (orange) im Vergleich zu den Raumtemperaturdaten (schwarz) auffällig. Des Weiteren ist eine Erhöhung des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses erkennbar. Bei genauer Betrachtung der Vibrationsübergänge ist in den bei etwa 5 K gemessenen Daten eine Aufspaltung des höherenergetischen Vibrationspeaks in zwei unterscheidbare Übergänge erkennbar.

Der Vergleich von PPEB₁-Aggregaten in Abbildung 7.6(b) bei verschiedenen Temperaturen zeigt ebenfalls eine Abnahme der Linienbreite von etwa 293 K (schwarz) zu 5 K (rot), die im Vergleich zu PPEB₂ sehr gering ausfällt. Dennoch wird dadurch eine Unterscheidung verschiedener Peaks im H-gekoppelten System erlaubt, was bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Bei genauer Betrachtung scheint das spektrale Profil jedoch gleich zu verbleiben. So kann der rote Peak bei etwa 2,2 eV dem schwarzen bei etwa 2,3 eV zugeordnet werden. Die verringerte Intensität des Raumtemperaturspektrums bei etwa 2,2 eV könnte dann durch die Emissionslücke bei 2,1 eV im Tieftemperaturspektrum erklärt werden. Das H-gekoppelte System bei 293 K zeigt eine Erhöhung bei etwa 2,48 eV, die mit einem grünen

Pfeil markiert ist und einen schwach ausgeprägten 0-0-Übergang darstellt. Das Spektrum bei 5 K besitzt im entsprechenden, um etwa 0,1 eV rotverschobenen, Energiebereich keine auffällige Emission.

Mithilfe des Vergleichs von Beispielspektren bei Raum- und Tieftemperatur lassen sich bereits Anzeichen einer Verstärkung der markanten spektroskopischen Eigenschaften einer J- und H-Kopplung durch Verringerung der Umgebungstemperatur feststellen, die in den nächsten Kapiteln durch Untersuchung mehrerer Spektren bekräftigt werden soll.

7.2.2 J-Kopplung in PPEB-Aggregaten

Bei den bisher gemessenen Spektren von J-gekoppelten Systemen aus PPEB₂ konnte, im Gegensatz zu Partikeln aus PPEB₁, kaum Emission im niederenergetischen Schwingungsbereich unter 2,1 eV nachgewiesen werden, was auf einen stark strahlenden 0-0-Übergang zurückzuführen ist. Für die Untersuchung der Kopplungseigenschaften ist der Vibrationsübergang bei etwa 2,2 eV (Abbildung 7.6(a)) von untergeordneter Bedeutung, da das Intensitätsverhältnis von elektronischem und vibronischen Übergängen auch durch Vergleich mit der etwas höherenergetischen Vibration bei etwa 2,3 eV ausreichend bestimmt werden kann. Im Folgenden soll daher ein Gitter mit 1200 l/mm verwendet werden, das eine noch höhere Auflösung ermöglicht. Durch Anregung des Saphir-Substratglases mit einer Wellenlänge von 440 nm und einer Anregungsintensität von etwa 16 W cm⁻² können, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, Spektren der sogenannten Rubinlinien aufgenommen werden.

Für einen übersichtlichen Vergleich der Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen werden die Daten aus Abbildung 7.4(d) mit entsprechend angepasster x-Achse in Abb. 7.7(a) erneut dargestellt. In Abb. 7.7(b) sind 99, bei etwa 5 K gemessene Spektren in einer Farbkontur aufgetragen. Aufgrund der Verschiebung zu niedrigeren Energien bei Tieftemperaturmessungen ist die gewählte Energieachse nicht identisch, sondern im Vergleich zu Teilabbildung 7.7(a) um 0,05 eV verschoben. Es wird jedoch in beiden Fällen ein gesamter Energiebereich von 0,28 eV betrachtet.

In der Gegenüberstellung wird erneut die Zunahme des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses bei tiefen Temperaturen in Abb. 7.7(b) deutlich. Die bei 293 K aufgenommenen Daten in Teilabbildung 7.7(a) zeigen neben dem 0-0-Übergang ein deutlich erkennbares 0-1-Seitenband bei etwa 2,35 eV, das in der Abbildung entsprechend beschriftet ist. Die Tieftemperaturspektren weisen außerhalb des Bereichs der 0-0-Übergänge kaum Intensität auf, was dazu führt, dass die Vibrationsübergänge nicht auszumachen sind. Nach Abb. 7.6(a) sollten im Bereich von 2,27-2,33 eV zwei Übergänge auftreten, die bei genauer Betrachtung erahnt werden können. Die bedeutendste Beobachtung im Vergleich der beiden Datensätze zeigt sich bei der Betrachtung des 0-0-Übergangs. Während in Abbildung 7.7(a) der Anschein erweckt wird, dass es sich um einen Peak handelt, wird in Teilabbildung 7.7(b) aufgrund der verringerten Linienbreite deutlich, dass in den meisten Spektren mehrere 0-0-Übergänge im Bereich von 2,45 bis 2,53 eV auftreten. Die bei den Raumtemperaturdaten beobachtete Homogenität kann somit als ein Resultat der Linienverbreiterung von vielen 0-0-Übergängen betrachtet werden. Da die Peaks nur einen geringen energetischen Abstand aufweisen, können diese als ein breiterer Übergang erscheinen.

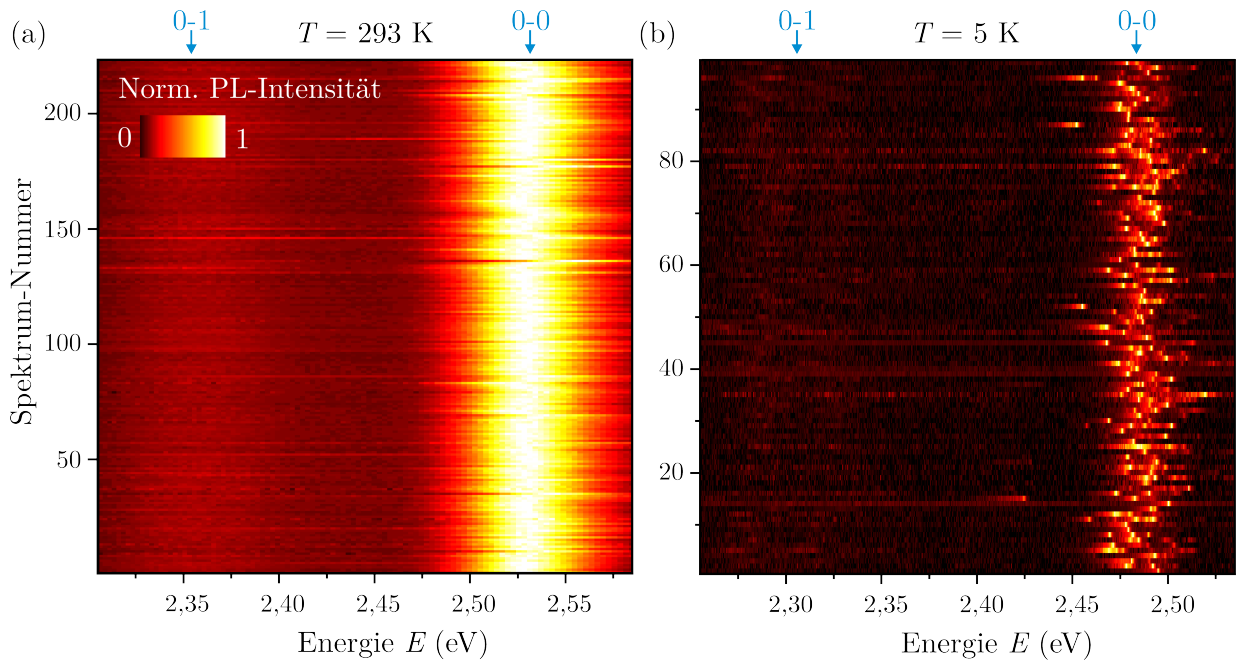


Abbildung 7.7: Direkter Vergleich von Spektren J -gekoppelter PPEB₂-Nanopartikel bei Raum- (a) und Tieftemperatur (b). Die mit einer Integrationszeit von 2 s aufgenommenen Spektren werden dabei in einer Farbkontur übereinander dargestellt. Auf der y -Achse wird demnach die Nummer der Spektren angegeben, wobei der höchste abgebildete Wert der gesamten Anzahl dargestellter Daten entspricht. Es wird ein energetischer Bereich von 0,28 eV betrachtet, der den $0-0$ -Übergang sowie einen Teil des höherenergetischen vibronischen Anteils des Spektrums ($0-1$) abbildet. Der dargestellte Bereich in (b) wurde aufgrund der energetischen Verschiebung bei Änderung der Temperatur um etwa 0,05 eV niedriger gewählt.

In Kapitel 6 dieser Arbeit wurde die Aufspaltung des angeregten Zustands, die durch eine kohärente Coulomb-Kopplung verursacht wird, zur Auswertung der Daten genutzt. So konnte durch eine Korrelation der energetischen Verschiebung mit weiteren spezifischen spektroskopischen Eigenschaften eine kohärente Kopplung identifiziert werden. Aus diesem Grund sollen die Spektren aus Abbildung 7.7(b) ebenfalls nach der Energie des höchstenergetischen Peaks sortiert werden. Die entstehende Farbkontur ist in Abb. 7.8(a) dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten mikroskopischen Modellsystemen, die meist einen eindeutig zuzuordnenden höchstenergetischen Übergang aufweisen, zeigen PPEB₂ Aggregate im Bereich von 2,45 bis 2,53 eV sehr viele Peaks. Es wurde der Übergang, der die höchste Energie aufweist und nach der Normierung eine Intensität $> 0,5$ erreicht, als Höchstenergetischer angenommen.

Bei Betrachtung der Grafik ist auffällig, dass sich nicht die Position der Peaks von oben nach unten verschiebt sondern vielmehr deren Intensitätsverteilung. Im Bereich um 2,48 eV sind auch bei den unteren Spektren der Abbildung in diesem Energiebereich Übergänge vorzufinden. Diese weisen allerdings nur eine geringe Intensität auf, weshalb sie bei der Sortierung nicht berücksichtigt wurden. Mit etwa 0,05 eV ist nur ein geringer Unterschied in der Energie des höchstenergetischen Peaks zwischen den Spektren im oberen und unteren Bereich der Grafik erkennbar, was auf eine etwa vergleichbare J -Kopplungsstärke hindeutet.

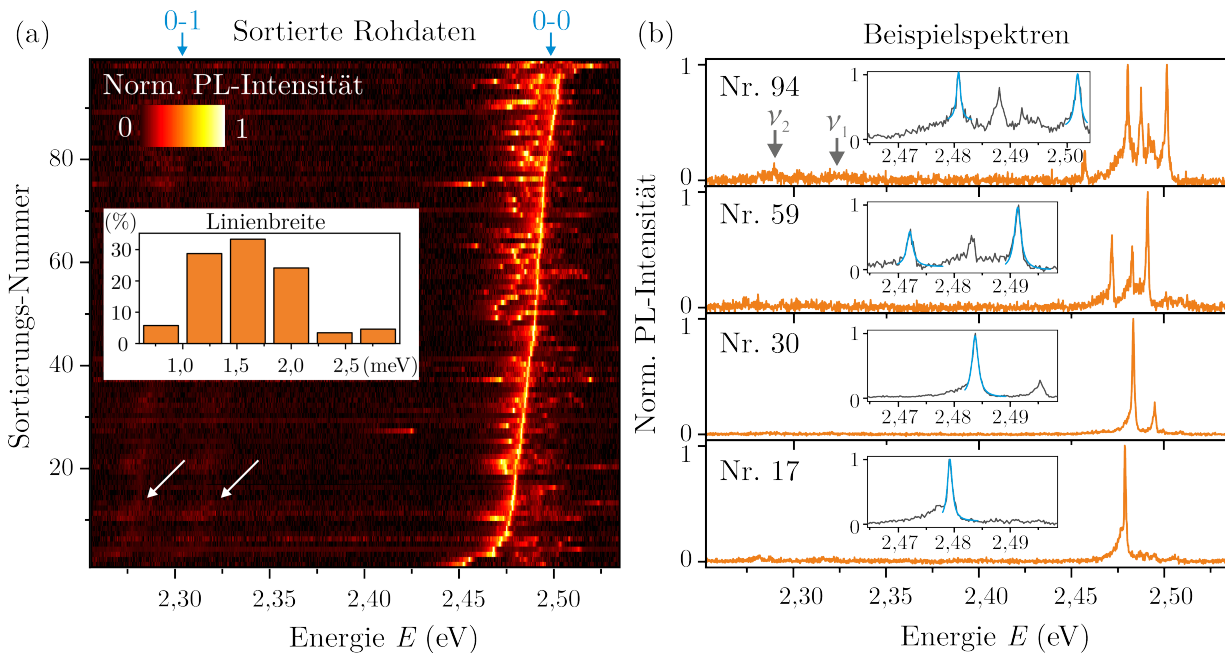


Abbildung 7.8: Sortierte Rohdaten und Beispielspektren von PPEB₂ Aggregaten bei 5 K. (a) Nach dem höchstenergetischen Peak sortierte Darstellung der Spektren aus Abbildung 7.7(b). Auf der y-Achse wird eine Sortierungs-Nummer angegeben, wobei die gesamte Anzahl an Daten gleich bleibt. Die beiden Vibrationsübergänge ν_1 (2,28 eV) und ν_2 (2,31 eV) sind in dieser Darstellung nur in Ansätzen erkennbar und werden durch weiße Pfeile angedeutet. Als Einsatzbild wird die Linienbreite einiger 0-0-Übergänge der abgebildeten Spektren in einem Histogramm aufgetragen. (b) Es werden normierte Beispielspektren aus (a) unter Angabe der entsprechenden Sortierungs-Nummer dargestellt. Der Bereich der 0-0-Übergänge wird zusätzlich für jedes Spektrum in einem Einsatzbild hervorgehoben. Mithilfe einer Lorentz-Anpassung (blau) wird daraus die Linienbreite der Übergänge für das Histogramm in (a) bestimmt.

In Abbildung 7.8(b) werden zur Veranschaulichung einzelne Beispielspektren aus Teilabbildung 7.8(a) abgebildet, wobei die entsprechende Sortierungs-Nummer zusätzlich angegeben wird. Das Spektrum Nr. 94 aus dem oberen Bereich von Abbildung 7.8(a) zeigt mehrere, annähernd gleich helle Peaks im Intervall von 2,45 bis 2,53 eV. Das Spektrum Nr. 59 weist etwas weniger, jedoch besser abgegrenzte 0-0-Übergänge auf. Zusätzlich wird ein Beispielspektrum mit nur zwei (Nr. 30) bzw. einem (Nr. 17) hellen Übergang gezeigt. In beiden Fällen ist eine geringe Intensität im Bereich um etwa 2,49 eV erkennbar, was auf mehrere Emittoren hindeutet, die von der hohen Intensität des niederenergetischen Peaks überschattet werden. Die sortierte Darstellung der Spektren ermöglicht eine etwas bessere Ermittlung der Vibrationsübergänge bei etwa 2,28 eV und 2,31 eV (weiße Pfeile). Mithilfe der Beispielspektren kann die Form der Peaks, insbesondere das Auftreten eines Phononen-Seitenbandes, genauer untersucht werden. Für fast alle dargestellten 0-0-Übergänge ist ein sehr steiler Anstieg auf der höherenergetischen Seite und ein etwas flacherer Abfall auf der niederenergetischen Seite erkennbar. Aufgrund der hohen Auflösung des Gitterspektrometers sowie der stark verringerten Linienbreite lassen sich hier die Null-Phononen-Linie (NPL), also der rein elektronische Übergang und ein niederenergetisches Phononen-Seitenband (PSB) ausmachen. Deutlicher erkennbar wird dies durch die Einsatzbilder in Abbildung

7.8(b), die den Bereich der 0-0-Übergänge vergrößert darstellen. Die Daten werden aus Gründen der Übersichtlichkeit grau statt orange eingefärbt. Die NPL kann unter Ausschluss des PSB mithilfe einer Lorentzfunktion angepasst werden, die für einige Peaks als blaue Kurve hinzugefügt wurde. Mithilfe dieser Anpassung kann die Halbwertsbreite $\delta\Gamma$ der Spektrallinien ermittelt werden. Im Einsatzbild von Abb. 7.8(a) wird ein Histogramm über die Linienbreite von 87 Peaks der gezeigten Spektren angegeben. Aufgrund von Rauschen oder einem zu starken PSB ist eine Lorentz-Anpassung nicht für alle Übergänge in allen 99 Spektren möglich. Mithilfe des Histogramms kann eine Verteilung von $\delta\Gamma$ mit einem Mittelwert von $(1,6 \pm 0,5)$ meV ermittelt werden.

Für die Spektren aus Abbildung 7.7(a), die bei Raumtemperatur und unter konfokaler Anregung der Partikel vermessen wurden, dauert es maximal etwa 20 s, bevor die Fluoreszenz der Systeme aufgrund zunehmender Zerstörung der Polymerketten irreversibel ausgelöscht wird. Dies ist beispielsweise auf die Bildung von Radikalen, einer Oxidation oder auf eine Spaltung der chemischen Bindungen zurückzuführen [200]. Durch Vermessung der Aggregate bei niedriger Temperatur wird die photochemische Aktivität der Systeme verringert und die maximal mögliche Belichtungszeit für dieselben Aggregate bei den vorliegenden Tieftemperaturmessungen deutlich höher [60]. Eine Betrachtung der Probe bei niedrigen Temperaturen ermöglicht damit die Aufnahme der Fluoreszenz über mehrere Minuten hinweg, wodurch auch Dynamiken in der Photolumineszenz bei etwa 5 K untersucht werden können [60].

In Abbildung 7.9 sind vier Datensätze von J-gekoppelten PPEB-Aggregaten gezeigt, die vergleichbar zu den Beispielspektren in Abb. 7.8(b) eine unterschiedliche Anzahl an 0-0-Übergängen aufweisen. Innerhalb von vier Minuten werden für jedes Partikel 120 Spektren mit einer Integrationszeit von je 2 s aufgenommen. Diese Daten werden mithilfe einer Farbkontur als Streifen übereinander dargestellt, sodass auf der y-Achse die Zeit aufgetragen werden kann.

Mithilfe dieser zeitaufgelösten Messungen kann in Abbildung 7.9(a) zunächst ein Blinkverhalten des Partikels beobachtet werden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Fluoreszenz in diesem Fall nach etwa einer Minute aussetzt und zu einem späteren Zeitpunkt wieder einsetzt. Eine solche Unterdrückung der gesamten Emission trotz der Aktivität mehrerer Emitter kann ein Hinweis auf eine starke Kopplung des Systems sein. Ein Beispiel für mehrere unabhängige 0-0-Übergänge bietet das Nanopartikel in Abb. 7.9(b). Der Peak mit der niedrigsten Energie und höchsten Intensität verschwindet nach etwa 1,2 Minuten, während die zwei zusätzlich auftretenden Übergänge davon unbeeinflusst bleiben. Es können auch Zeitserien mit annähernd gleichbleibender PL wie in Abb. 7.9(c,d) beobachtet werden. Auch in dieser Messung ist ein starker Rückgang von Vibrationsübergängen im Vergleich zum 0-0-Peak erkennbar, weshalb die Schwingungen in den dargestellten Spektren kaum auszumachen sind. In Abbildung 7.9(d) wird aus diesem Grund ein Bereich hervorgehoben, in dem die Intensität um einen Faktor 10 erhöht wurde. Die beiden Schwingungen, die auch in Abbildung 7.6(a) und 7.8(a) auftreten, werden dadurch deutlich erkennbar. Des Weiteren ist in diesem Beispielspektrum eine Variation der Energie des 0-0-Übergangs um wenige meV über die Zeit erkennbar. Der Effekt wird als spektrale Diffusion bezeichnet und ist auf die Wechselwirkung eines Moleküls mit der umgebenden PMMA-Matrix zurückzuführen, was die Energie der Übergänge leicht beeinflussen kann [139]. Bei genauer Betrachtung der übrigen Beispielspektren ist dieser Effekt ebenso erkennbar.

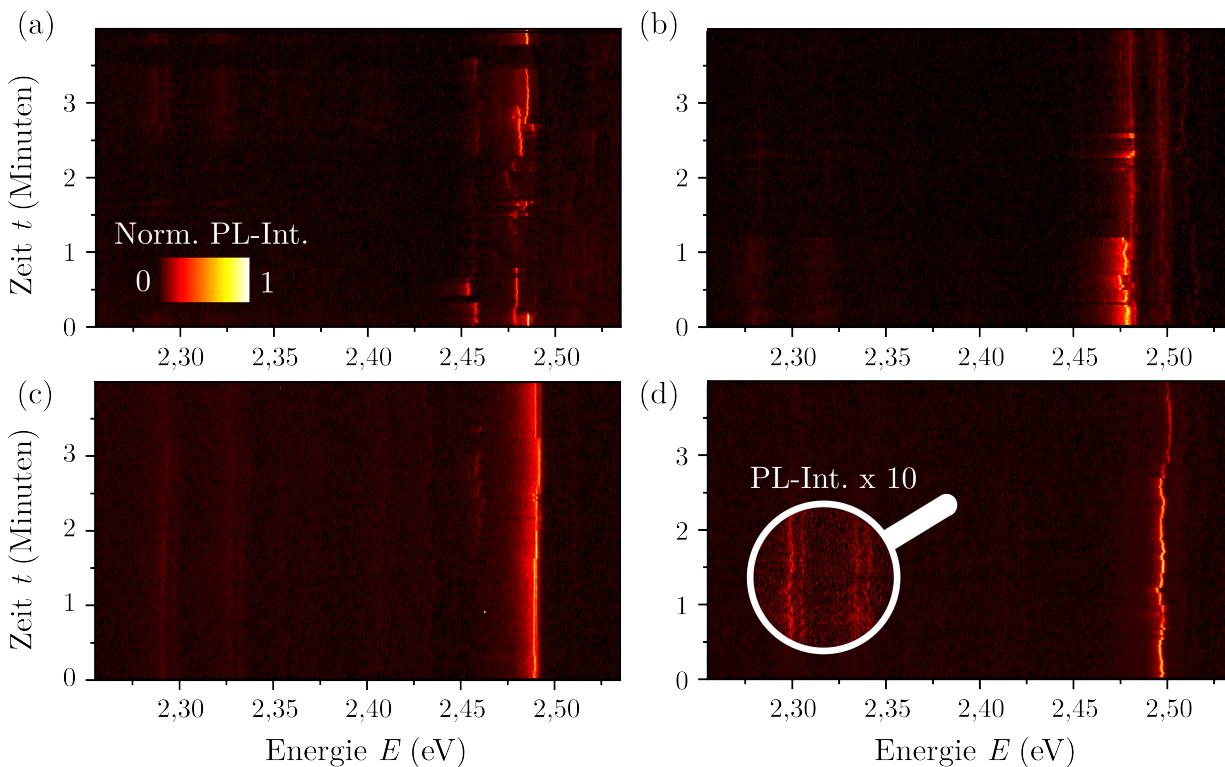


Abbildung 7.9: Vermessung der PL von J -gekoppelten Nanopartikeln bei etwa $T = 5$ K über mehrere Minuten hinweg. Es werden jeweils 120 Spektren eines Nanopartikels mit einer Integrationszeit von 2 s direkt nacheinander aufgenommen und in einer Farbkontur übereinander dargestellt. Durch Addition der Integrationszeit kann die gesamte Messzeit in Minuten auf der y -Achse angegeben werden. Die Normierung erfolgt auf das globale Intensitätsmaximum der Messreihe, sodass Dynamiken der Intensität nachvollziehbar werden. Um die auftretenden Vibrationsübergänge hervorzuheben, wird in (d) eine schematische Lupe hinzugefügt. In diesem Bereich ist die Intensität der in (a) gezeigten Farbskala nur von 0-0,1 gewählt.

7.2.3 H-Kopplung in PPEB-Aggregaten

Nach Untersuchung der J -gekoppelten Partikel soll nun die in Abschnitt 7.2.1 angedeutete Verstärkung der H -Kopplungseigenschaften bei tiefen Temperaturen eingehender betrachtet werden. Dazu sind die bei Raumtemperatur gemessenen Daten aus Abbildung 7.4(b) in Abb. 7.10(a) erneut abgebildet. Nebenstehend werden in Abbildung 7.10(a) die normierten Spektren von 145 PPEB₁-Aggregaten, die bei etwa 5 K vermessen wurden, in einer entsprechenden Farbkontur dargestellt.

Bei diesem direkten Vergleich ist die Abnahme der Intensität im Bereich des 0-0-Übergangs für Spektren bei tiefen Temperaturen besonders deutlich. Unter Berücksichtigung der Verschiebung des Spektrums zu niedrigen Energien (vgl. Abbildung 7.6(a)) sollte ein solcher Peak bei etwa 2,4 eV sichtbar sein¹. In Abbildung 7.10 sind die entsprechenden Positionen über den Farbkonturen durch blaue Pfeile angedeutet. Bei etwa $T = 5$ K aufgenommene Spektren lassen in diesem Bereich nur wenige Peaks erkennen. Die Emission

¹Bei Raumtemperatur etwa 2,5 eV.

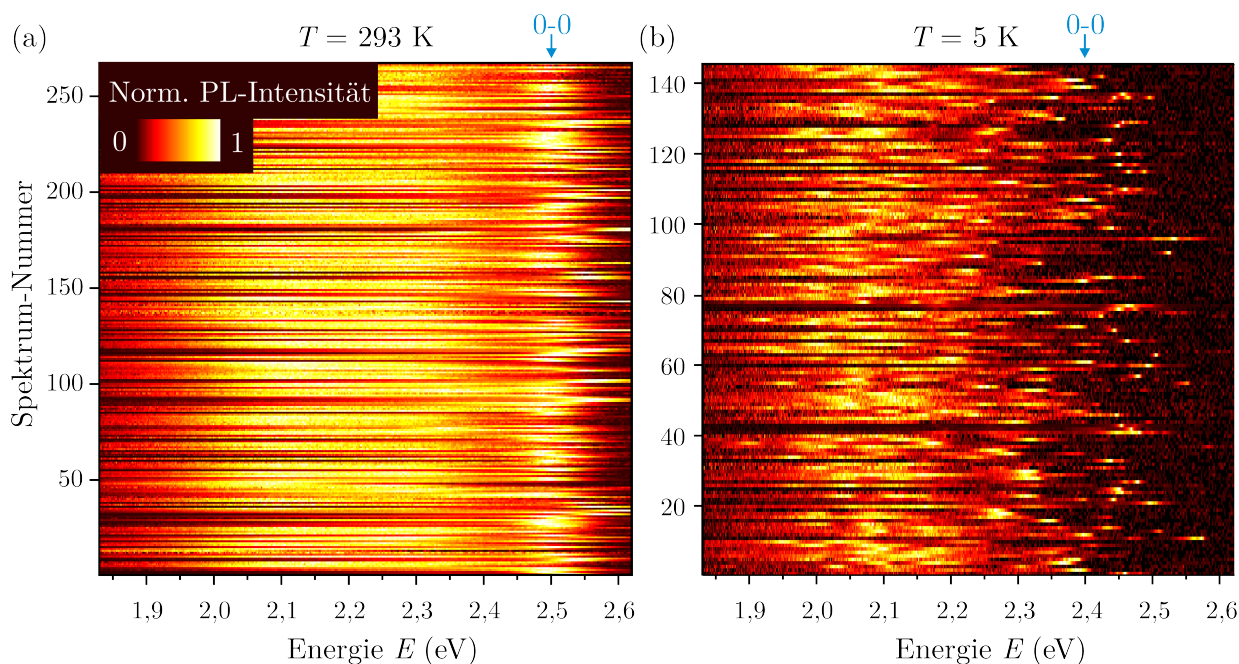


Abbildung 7.10: Direkter Vergleich der Spektren von H-gekoppelten PPEB₁-Nanopartikeln bei Raum- (a) und Tieftemperatur (b). Die mit einer Integrationszeit von 5 s aufgenommenen Spektren werden in einer Farbkontur übereinander dargestellt. Auf der y-Achse wird demnach die Nummer der Spektren angegeben, wobei der höchste abgebildete Wert der gesamten Anzahl dargestellter Daten entspricht. Für die Gegenüberstellung der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren muss eine energetische Verschiebung berücksichtigt werden. Die Position des 0-0-Übergangs, der in (a) bei etwa 2,5 eV auftritt, kann bei tiefen Temperaturen in (b) etwa bei 2,4 eV erwartet werden (blaue Pfeile).

ist hier noch deutlicher als bei Raumtemperatur (etwa $T = 293$ K) von niederenergetischen Vibrationsübergängen geprägt, die den Großteil der Photolumineszenz ausmachen. Das I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnis scheint durch die Unterdrückung thermischer Anregungen tatsächlich stark verringert. Ebenso ist in den H-gekoppelten PPEB-Aggregaten eine Verringerung der Linienbreite ersichtlich, welche die Unterscheidung einzelner Peaks im Vibrationsband ermöglicht. Dadurch wird deutlich, dass die Population der Partikel aus PPEB₁ sehr heterogen ist, was in den Raumtemperaturmessungen etwas kaschiert wird.

Eine Sortierung der Rohdaten soll für die HJ-Aggregate ebenfalls zu einer Aufdeckung möglicher Korrelationen beitragen. Von allen gemessenen Spektren in Abbildung 7.10(b) wird die Energie des höchstenergetischen Peaks bestimmt und die Spektren aufsteigend sortiert in Abbildung 7.11 dargestellt. Es wird deutlich, dass für die gezeigten PPEB₁-Aggregate eine Sortierung der Spektren anhand deren Energie eine Eingliederung in spektrale Formen nach sich zieht. So weisen fast alle Spektren mit den Nummern 1-80 dieselbe Struktur auf und unterscheiden sich nur in ihrer Energie. Die darüber liegenden Spektren bis etwa zur Nummer 110 weisen eine Form mit mehreren Peaks und vergleichsweise höherer Inhomogenität auf. Eine weitere Verschiebung des ersten Peaks zu höheren Energien bis etwa zum Spektrum Nr. 130 ist mit einer abrupten Veränderung der spektralen Form verbunden. Vor allem der Peak mit der höchsten Energie erscheint besonders hell, während die rotverschobenen Peaks bei etwa 2,1-2,3 eV im Vergleich zu den weiteren dargestellten Spektren auffallend dunkel sind. Am oberen Ende des Graphen verändern sich die Spektren erneut und es ist

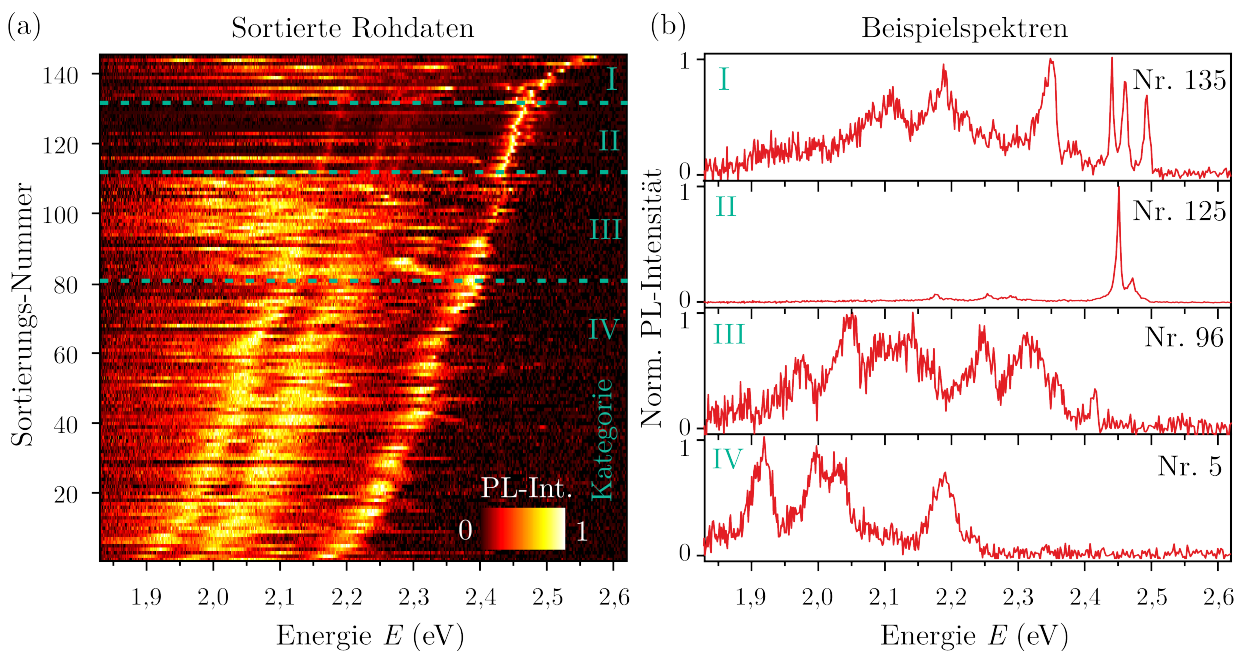


Abbildung 7.11: Sortierte Rohdaten und Beispielspektren von PPEB₁-Aggregaten bei 5 K. (a) Nach dem höchstenergetischen Peak sortierte Darstellung der Spektren aus Abbildung 7.10(b). Auf der y-Achse wird eine Sortierungs-Nummer angegeben, wobei die gesamte Anzahl an Datenpunkten gleich bleibt. Die Sortierung der Daten nach der Energie geht mit einer Klassifizierung in spektrale Formen einher, deren Abgrenzung durch gestrichelte cyanfarbene Linien angedeutet wird. Die entstehenden Bereiche werden als Kategorie I-IV bezeichnet. (b) Weiterhin sind normierte Beispielspektren aller Kategorien aus (a) unter Angabe der entsprechenden Sortierungs-Nummer für einen direkten Vergleich der spektralen Formen dargestellt.

eine hohe Intensität in allen Energiebereichen von 1,99 bis 2,55 eV erkennbar. Aufgrund des unterschiedlichen Aussehens werden die gemessenen Spektren in vier Kategorien (I-IV) eingeteilt. Die ungefähre Abgrenzung wird in der Abbildung durch gestrichelte cyanfarbene Linien angedeutet. Unabhängig von der Form ist bei Betrachtung der Spektren in Abb. 7.11(a) die Linienbreite des höchstenergetischen Peaks auffällig, die etwa bei Spektrum Nr. 95 eine deutliche Veränderung aufweist. Für die darüber liegenden Spektren scheint die Breite des höchstenergetischen Peaks deutlich geringer als für diejenigen darunter.

Die unterschiedlichen spektralen Formen können mithilfe der Beispielspektren in Abbildung 7.11(b) nachvollzogen werden. Das Spektrum Nr. 135 aus Kategorie I weist mehrere unterscheidbare Peaks bei hohen Energien von etwa 2,45 bis 2,5 eV auf. Bei etwa 2,33 eV ist zudem ein breiter Peak mit sehr hoher Intensität und teilweise Übergänge bis hin zu sehr niedrigen Energien erkennbar. Dies trifft allerdings, wie durch einen kurzen Vergleich mit Abbildung 7.11(a) ersichtlich ist, nicht auf alle Spektren dieser Kategorie zu. Das darunter abgebildete Spektrum Nr. 125 aus II weist eine vergleichbar hohe Intensität auf, was nach Normierung durch das niedrige Rauschniveau angedeutet wird. Es sind ebenfalls Übergänge bei hohen Energien erkennbar, jedoch reduziert sich deren Anzahl im Vergleich zum darüberliegenden Beispiel aus Kategorie I sichtlich. Die zugehörigen Vibrationsübergänge sind in diesem Fall sehr gut aufgelöst und eindeutig unterscheidbar. Die weiteren Beispielspektren Nr. 96 und Nr. 5 weisen im Bereich 2,45 bis 2,5 eV keine Übergänge auf. Deren erster Peak erscheint

bei 2,41 eV für das Spektrum aus Kategorie III und 2,19 eV für das aus Kategorie IV, wobei sich die gesamte Anzahl an Peaks unterscheidet. Das Beispiel Nr. 5 in Abbildung 7.11(b) bildet die spektrale Form von über 55 % der gemessenen PPEB₁-Aggregatsspektren ab.

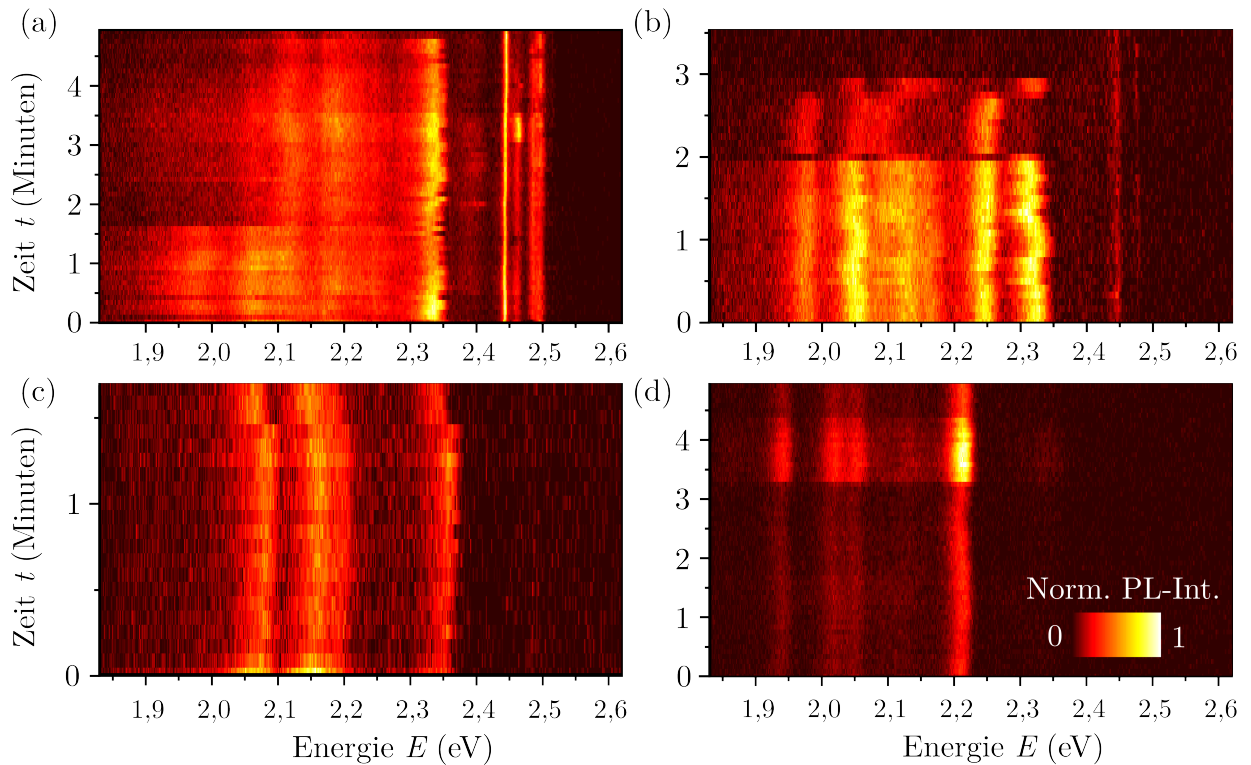


Abbildung 7.12: Darstellung von bei etwa $T = 5$ K gemessenen Spektren von H-gekoppelten PPEB₁-Aggregaten über mehrere Minuten hinweg. Es werden jeweils Spektren mit einer Integrationszeit von 5 s direkt nacheinander aufgenommen und in einer Farbkontur übereinander dargestellt. Die gesamte Messzeit in Minuten ist auf der y-Achse angegeben. Die Normierung erfolgt jeweils auf das globale Intensitätsmaximum der Messreihe, sodass Dynamiken der Intensität nachvollziehbar werden. In (a) und (b) wurden Beispielspektren gewählt, die mehrere Peaks aufweisen und damit den Kategorien I bzw. III aus Abbildung 7.11(a) zugeordnet werden können. Die Daten in (c) und (d) stellen repräsentativ die PL von über 50 % der gemessenen Spektren von PPEB₁-Aggregaten aus Kategorie IV dar.

Auch für diese Partikel sollen die Dynamiken der Photolumineszenz in Spektren durch zeitabhängige Messungen genauer untersucht werden. In Abbildung 7.12 sind über mehrere Minuten hinweg aufgenommene, jeweils für 5 s belichtete Spektren von PPEB₁-Aggregaten dargestellt. Der Datensatz in Abb. 7.12(a) ist vergleichbar mit dem Beispielspektrum Nr. 135 in Abbildung 7.11(b). Es sind drei eindeutig unterscheidbare Peaks im Bereich von 2,45 bis 2,5 eV, sowie eine auffällige Emission im Vibrationsband erkennbar. Besonders auffällig ist die spektrale Diffusion des Übergangs bei etwa 2,33 eV, die trotz der hohen Integrationszeit von 5 s auszumachen ist. Die höherenergetischen Übergänge weisen keine zugehörige Variation der Energie auf, weshalb von unterschiedlichen Chromophoren ohne Kopplung ausgegangen werden kann. Im Beispielspektrum in Teilabbildung 7.12(b) fallen die Übergänge im hochenergetischen Bereich $> 2,4$ eV nur gering auf. Die Emission der niederenergetischen Peaks ist besonders interessant, da nicht nur eine spektrale Diffusion, sondern auch nach etwa 2 Minuten eine Änderung der spektralen Form und des Blinkver-

haltens erkennbar ist. Die Intensität des Peaks bei 2,33 eV verschwindet von Minute 2 bis 2,7. In dieser Zeit ist die Emission eines weiteren Übergangs bei etwa 2,25 eV erkennbar. Dieser verschwindet jedoch nach kurzer Zeit, bevor der erstgenannte Übergang erneut für wenige Sekunden emittiert. In den ersten 2 Minuten der Messung scheint eine Superposition beider Übergänge aufzutreten. Die letzten Beispiele in den Teilabbildungen 7.12(c) und (d) repräsentieren die PL der meisten Aggregate aus PPEB₁-Molekülen (etwa 55 %), wobei die über mehrere Minuten gleichbleibende spektrale Form und das Auftreten spektraler Diffusion hervorzuheben ist.

7.2.4 Diskussion

Mithilfe der bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Spektren konnte die erwartete Verstärkung der markanten Kopplungseigenschaften von J- und H-gekoppelten Systemen beobachtet werden.

PPEB₂-Aggregate zeigen eine signifikante Zunahme des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses, was auf die reduzierte thermische Anregung von Exzitonen aus dem Bandminimum (Abschnitt 2.3.4) begründet wird. Für einige Aggregate konnte zudem eine Verringerung der Linienbreite bis hin zur Auflösungsgrenze des Spektrometers festgestellt werden, was nach Knapp ebenfalls ein Anzeichen für effektive Kopplung ist [112]. Durch diese signifikante Verringerung der Linienbreite ist erkennbar, dass die Emission der Partikel nicht nur durch einen stark strahlenden 0-0-Übergang, sondern durch mehrere Übergänge gering unterschiedlicher Energie stattfindet. Die nach den Raumtemperaturmessungen angenommene Homogenität, die als ein Resultat der J-Kopplung betrachtet wurde, kann daher auf die Überlagerung mehrerer verbreiteter Übergänge zurückgeführt werden. Die Tieftemperaturdaten, welche die Anwesenheit mehrerer Emittoren andeuten, stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten zur Photonenkorrelation in Referenz [79], aus denen hervorgeht, dass PPEB₂-Aggregate im Mittel drei unabhängige Emittoren aufweisen. Die unterschiedliche Anzahl an 0-0-Übergängen in PPEB₂-Nanopartikeln kann auf die Kopplungsstärke der Partikel zurückgeführt werden. Diejenigen Aggregate, die nur einen oder wenige 0-0-Übergänge besitzen, weisen diesen bei niedrigeren Energien auf. Ein weiteres Zeichen für eine starke Kopplung ist die betrachtete spektrale Diffusion und das Blinkverhalten der Systeme in zeitaufgelösten Messungen über mehrere Minuten hinweg. Die beobachteten Effekte sind auf die unterschiedliche Morphologie der Partikel zurückzuführen. Wie in Abschnitt 7.1.1 und Abbildung 7.3(b) gezeigt, weisen diese Aggregate eine Modulationstiefe mit breiter Verteilung um einen Mittelwert von $M = 0,3$ auf. Es kann angenommen werden, dass geordnetere Partikel mit einer höheren Modulationstiefe einen effektiveren Energietransfer ermöglichen. Durch Messungen bei tiefen Temperaturen bis zu 5 K wird dieser im Allgemeinen abgeschwächt, da eine Verringerung der Linienbreite die Ausbildung des zum FRET notwendigen spektralen Überlapps erschwert. Die energetischen Abstände der Peaks in J-gekoppelten Systemen sind jedoch so gering, dass bei genügender Annäherung ein effektiver Energietransfer angenommen werden kann. Somit können Nanopartikel im oberen Bereich von Abbildung 7.8(a) eher als ungeordnet und Aggregate im unteren Bereich als zunehmend geordneter interpretiert werden. Diese Ordnung betrifft nur die Agglomeration der einzelnen Polymerketten, nicht die tatsächliche intramolekulare J-Kopplung. Diese kann für alle betrachteten Spektren als annähernd gleich angenommen werden, da im oberen Bereich von Abbildung 7.8 ebenfalls 0-0-Übergänge mit niedriger Energie vorzufinden sind. Eine starke Aufspaltung des angeregten Zustandes tritt

für einige beteiligte Polymerketten dennoch auf. Lediglich der effiziente Transfer von Anregungsenergie zu den Chromophoren dieser Ketten wird aufgrund der Partikelmorphologie verhindert.

Auch die H-gekoppelten PPEB₁-Aggregate weisen bei tiefen Temperaturen eine Verstärkung der H-Kopplungseigenschaften in Form einer Verringerung des I_{0-0}/I_{0-1} -Verhältnisses bis hin zu Null auf. Allerdings konnte durch die Betrachtung und Sortierung mehrerer Beispielspektren eine ausgesprochene Heterogenität der spektralen Form festgestellt werden. Eine Interpretation der zugehörigen Daten in Abbildung 7.11 ist aus mehreren Gründen diffizil. So ist zunächst nicht klar, bei welchen Spektren der höchstenergetische Peak mit dem 0-0-Übergang assoziiert werden kann. Eine Indikation ist allerdings durch die Linienbreite dieses Übergangs gegeben, die etwa bei Spektrum-Nummer 95 eine Veränderung zu durchlaufen scheint. Diejenigen Partikel oberhalb weisen eine niedrigere Linienbreite des ersten Peaks auf, während Spektren unterhalb einen breiteren Übergang zeigen. Die Beobachtung wird ebenso bei der Betrachtung von Beispielspektren in Abb. 7.8(a) deutlich. Der erste auftretende Peak des Spektrum Nr. 5 ist breiter als diejenigen von Nr. 96, 125 und 135. Eine Erklärung dafür könnte durch die Intensität der Übergänge in Zusammenhang mit einer gleichbleibenden Elektron-Phonon-Kopplung gegeben werden. Wie in Abbildung 7.8(b) für Aggregate aus PPEB₂ gezeigt, ist in den betrachteten Partikeln ein Phononen-Seitenband (PSB) erkennbar, das bei genügend hoher Auflösung des Spektrometers von der rein elektronischen Null-Phononen-Linie (NPL) unterschieden werden kann. Für die untersuchten PPEB₁-Aggregate ist dies aufgrund des verwendeten Gitters mit nur 1501/mm nicht mehr möglich². Allerdings ist bei genauer Betrachtung der Übergänge, beispielsweise für das Spektrum Nr. 135 in Abbildung 7.11(b), eine Asymmetrie erkennbar. Der Anstieg auf höherenergetischer Seite des Übergangs ist oftmals steiler als derjenige im niederenergetischen Bereich. Es wird angedeutet, dass ein rotverschobenes PSB existiert, das aufgrund der geringen Intensität der NPL und der niedrigen Auflösung nicht eindeutig abgegrenzt ist, sondern nur eine Asymmetrie des Peaks bedingt. Mit dem Zusammenhang kann gefolgert werden, dass für besonders helle Übergänge mit starker NPL, beispielsweise für Spektrum Nummer 125 in Abbildung 7.11(b), das PSB einen vernachlässigbaren Beitrag zur Halbwertsbreite des Spektrums liefert. Für Übergänge geringer Intensität wie im Beispiel Nr. 5 muss davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Linienbreite in der Messung durch das PSB erhöht wird. Weiterhin kann für effektiv H-gekoppelte Aggregate mit unterdrücktem 0-0-Peak angenommen werden, dass die Intensität der Übergänge deutlich geringer ist, als für schlecht gekoppelte Systeme in welchen der 0-0-Übergang beispielsweise aufgrund struktureller Unordnung nicht unterdrückt wird. Insgesamt folgt aus dieser Argumentation, dass diejenigen Aggregate in Abbildung 7.11(a) mit einer Spektrum Nummer > 95 keine oder eine schwache H-Kopplung aufweisen und einen 0-0-Übergang besitzen, während diejenigen darunter eine effektive Kopplung mit Unterdrückung des 0-0-Peaks zeigen.

Eine solche Behauptung alleine aufgrund einer Veränderung der Linienbreite des ersten Peaks aufzustellen ist unzureichend. Insbesondere stellt sich die Frage, wie effizient H-gekoppelte Systeme mit einer hohen strukturellen Ordnung, die eine vollständige Unterdrückung des 0-0-Übergangs bedingen, dennoch eine so hohe Photolumineszenz aufweisen können.

²Das Gitter wurde für PPEB₁-Aggregate gewählt um die Energiespanne zu erhalten, welche zur Auftragung der gesamten Fluoreszenz notwendig ist.

Nach den theoretischen Überlegungen von F. Spano *et al.* sollte eine Aufhebung des Übergangsdipolmoments durch H-Kopplung zudem eine signifikante Verringerung der Intensität vibronischer Übergänge nach sich ziehen [41]. Bei einer Vermessung der Nanopartikel wäre im Fall so niedriger Temperaturen auch eine Verringerung der Intensität vibronischer Übergänge zu erwarten. Die Untersuchung von Vibrationskopplung wird damit zu einer vielversprechenden Methode, um die Ursachen der ausgeprägten Photolumineszenz von H-Aggregaten bei Temperaturen bis zu 5 K nachvollziehen zu können. Eine Andeutung darauf gibt die beobachtete Veränderung der spektralen Form, die insbesondere in Kategorie IV durch eine ausgeprägte Homogenität auffällt. Es kann daher angenommen werden, dass diese ebenfalls in Zusammenhang mit der H-Kopplung in den Systemen aus PPEB₁-Molekülen steht, was im nächsten Abschnitt herausgearbeitet werden soll.

7.3 Vibrationen als Auslöser für Photolumineszenz in HJ-Aggregaten

Um die Spektren von H-gekoppelten PPEB₁-Aggregaten interpretieren und mit kohärenter Dipol-Dipol-Kopplung verknüpfen zu können, müssen die in den beteiligten Molekülen auftretenden Vibrationen genauer untersucht werden. Nach Unterdrückung des elektronischen 0-0-Übergangs wird die Emission eines solchen Nanopartikels durch seine möglichen Schwingungsmoden bestimmt. Im folgenden Abschnitt werden zunächst Vibrationen für einzelne Polymerketten und J-gekoppelte PPEB₂-Aggregate verglichen. Der 0-0-Übergang ist in den Systemen eindeutig erkennbar, weshalb die Energie der Schwingung ermittelt und mit bekannten Literaturwerten verglichen werden kann. Da das emittierende Grundgerüst von PPEB₁-Aggregaten identisch ist, sollen die beobachteten spektralen Profile (Kategorie I-IV aus Abbildung 7.11) dieser Nanopartikel anschließend mithilfe der ermittelten Schwingungen nachvollzogen werden.

Zuletzt stellt sich die Frage, wie eine Photolumineszenz in effizient H-gekoppelten PPEB₁-Nanopartikeln mit unterdrücktem 0-0-Übergang überhaupt erst ermöglicht wird. Strukturelle Unordnung im System kann aufgrund der Unterdrückung des rein elektronischen Übergangs weitgehend ausgeschlossen werden, weshalb ein weiterer Effekt für die Auslösung von Emission verantwortlich sein muss. In diesem Zusammenhang wird eine Symmetriebrechung nach Art einer Herzberg-Teller-Kopplung als möglicher Mechanismus betrachtet und die gemessenen Spektren auf mögliche Hinweise einer solchen Wechselwirkung untersucht.

7.3.1 Schwingungen in PPEB

Da die Emission von PPEB₁ überwiegend auf Vibrationsübergängen basiert, kann eine Auswertung und Interpretation der Spektren nur mit Kenntnis der möglichen Schwingungsmoden erfolgen. Zur Ermittlung der in PPEB auftretenden Vibrationen wurde bereits bei der Vorstellung des Modellsystems in Kapitel 4.3 eine bestehende simultane Photolumineszenz- und SERRS-Messung zu Hilfe genommen [151]. In der Untersuchung wurden die Grundschwingungen des Polymers als Vibrationen des Phenylrings (ν_1, ν_2) und der Ethyleinheit (ν_3) mit definierten Abständen zum 0-0-Übergang identifiziert. Es soll überprüft werden, ob die entsprechenden Moden auch in Aggregaten aus PPEB₂ auftreten. Da in diesen

Nanopartikeln der 0-0-Übergang eindeutig erkennbar ist, wird eine Zuordnung auftretender Vibrationspeaks zu bekannten Schwingungsmoden ermöglicht.

Dazu werden die PL- und SERRS-Daten in Abbildung 7.13(a) erneut dargestellt. Um die Vibrationen geringer Intensität gut erkennen zu können und gleichzeitig eine Abbildung des gesamten Spektrums zu ermöglichen, sind die Spektren auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Allerdings muss dazu die Anzahl der Datenpunkte entsprechend hoch sein. Für das Spektrum des PPEB₂-Aggregats in Abbildung 7.13(b) wird eine Integrationszeit von 2 s gewählt und das Aggregat vier Minuten lange belichtet. Die entstehenden 120 Bilder werden anschließend nach ihrer spektralen Diffusion korrigiert und aufaddiert [201]. Für das orange eingefärbte Spektrum wurde ein Gitter mit 12001/mm verwendet, um eine möglichst hohe Auflösung zu erhalten. Um dennoch die ν_3 Schwingung darstellen zu können, wird ein weiteres Spektrum in einem helleren Farbton abgebildet, dessen PL mit einem weniger feinen Gitter (6001/mm) aufgespalten wurde. Ferner wird die x-Achse so verschoben, dass die 0-0-Übergänge der Aggregatsspektren in Abb. 7.13(b) mit dem des einzelnen Moleküls in Teilabbildung 7.13(a) übereinstimmen. Grau gestrichelte Linien bieten eine visuelle Hilfestellung für einen Vergleich der Vibrationsübergänge.

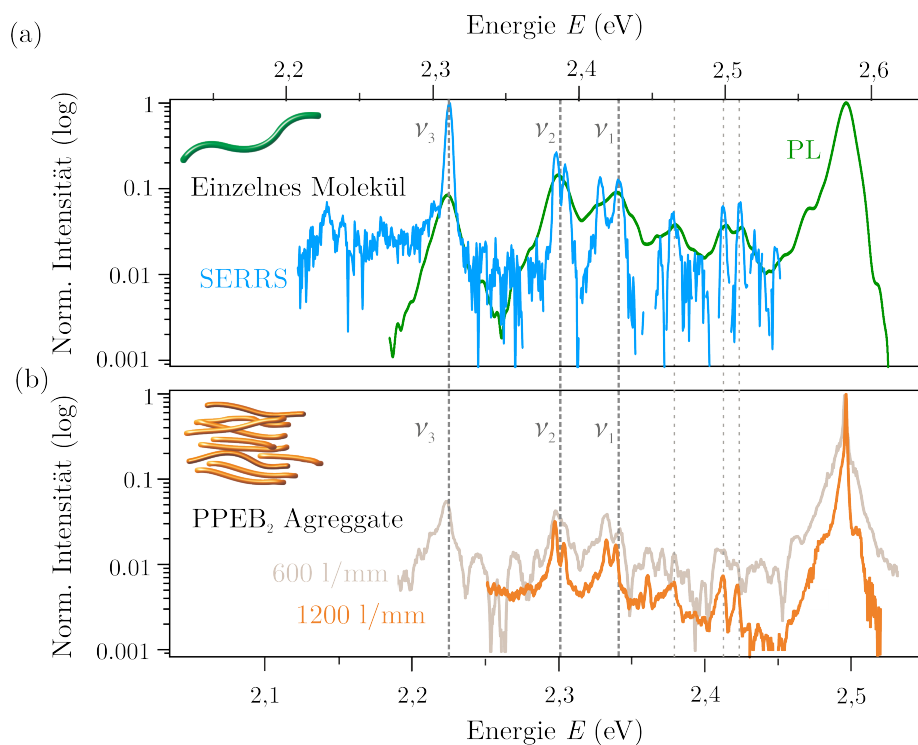


Abbildung 7.13: Vergleich der Schwingungsmoden von einzelnen PPEB-Molekülen mit J-gekoppelten PPEB₂-Aggregaten. (a) Simultane PL- (grün) und SERRS-Messungen (blau) an PPEB, entnommen und bearbeitet aus Referenz [152]. Um auch die Intensität der Vibrationsübergänge auffällig darzustellen, wird eine logarithmische Skalierung gewählt. (b) Bei einer Temperatur von etwa 5 K aufgenommene Spektren von PPEB₂-Aggregaten. Für einen Datensatz wird dabei ein Gitter von 12001/mm (orange Kurve) verwendet, um eine hohe Auflösung zu erhalten. Um zudem alle Schwingungsmoden des Nanopartikels abzubilden, wird zusätzlich eine Messung mit 6001/mm durchgeführt (braun). Vertikale gestrichelte Linien über beide Teilabbildungen dienen einem übersichtlichen Vergleich der Grundschwingungen $\nu_1 - \nu_3$ sowie ausgewählten Übergängen im Fingerabdruckbereich.

Es ist deutlich erkennbar, dass die im einzelnen Molekül auftretenden Schwingungen ebenso die Vibrationsübergänge im J-gekoppelten PPEB₂-Aggregat bestimmen. Die Kohlenstoffschwingungen ν_1 - ν_3 sind trotz der um etwa eine Größenordnung geringeren Intensität eindeutig mit identischem Abstand zum 0-0-Peak auszumachen. Die Auflösung der verwendeten Gitter zeigt eine Aufspaltung der ν_1 und ν_2 Schwingungen, die nur in den SERRS-Messungen (blau) von M. Walter *et al.* erkennbar ist, nicht jedoch in der Photolumineszenz (grün). Zusätzlich weisen die Aggregate eine gute Übereinstimmung des Fingerabdruckbereichs auf, was durch drei weitere gestrichelten Linien visualisiert wird.

Ein solcher direkter Vergleich ist für die Spektren von H-gekoppelten Systemen aufgrund des unterdrückten 0-0-Übergangs nicht möglich. Es können allerdings die energetischen Abstände zwischen den Peaks untersucht und mit den Grundschwingungen verglichen werden. Ein erster Eindruck bei Betrachtung der Spektren von H-gekoppelten Aggregaten in Kategorie IV (Abb.7.11) deutet auf eine spektrale Form aus drei Übergängen hin, die durch ν_1 - ν_3 gebildet werden könnte. Es wird daher aus Kapitel 4.7 der Abstand zwischen ν_1 und ν_2 zu $\Delta_2 = E_{\nu_2} - E_{\nu_1} = 34$ meV bestimmt. Analog ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen ν_2 und ν_3 ein Wert von $\Delta_3 = 74$ meV. Ein Vergleich mit einem Beispielspektrum aus Kategorie IV in Abbildung 7.14 zeigt, dass die Abstände zwischen den Übergängen im gemessenen PPEB₁-Aggregat nicht mit den Berechneten übereinstimmen, die durch schwarze Doppelpfeile skizziert sind. Dass es sich hierbei um stark rotverschobene Spektren bestehend aus Grundschwingungen und einem unterdrückten 0-0-Übergang handelt, kann daher ausgeschlossen werden. Dies wird ebenso durch die sehr niedrige Energie der Übergänge deutlich. Falls der Peak bei etwa 2,19 eV einen 0-0-Übergang beschreibt, würde dies einer energetischen Verschiebung um 0,39 eV im Vergleich zu einem ungekoppelten Polymer entsprechen und eine entsprechend starke Aufspaltung des angeregten Zustandes voraussetzen.

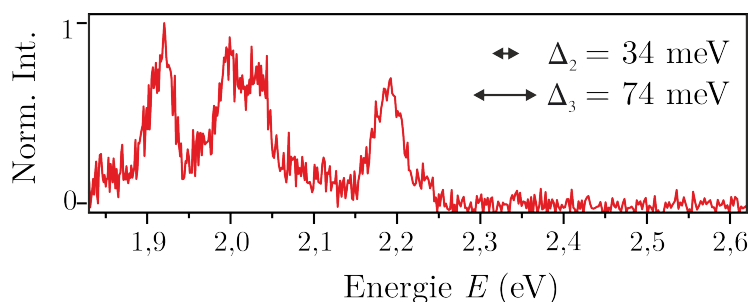


Abbildung 7.14: Vergleich des Beispielspektrums eines PPEB₁-Aggregats mit den Grundschwingungen ν_1 - ν_3 . Da der 0-0-Übergang und damit der energetische Abstand nicht bestimmt werden kann, soll ein Abgleich mithilfe der Energiedifferenzen $\Delta_2 = E_{\nu_2} - E_{\nu_1} = 34$ meV und $\Delta_3 = E_{\nu_3} - E_{\nu_2} = 74$ meV stattfinden.

Viel wahrscheinlicher ist, dass es sich bei diesen Übergängen um Beiträge aus dem 0-2-Schwingungsband, also den Obertönen und Kombinationsfrequenzen der Grundschwingungen handelt. Allerdings sind in diesem Band, wie in Kapitel 4.3 eingeführt, mit drei Obertönen und drei Kombinationsfrequenzen sechs verschiedene Übergänge zu erwarten. Dass diese in den gemessenen Spektren nicht vollständig enthalten sind, wird durch einen kurzen Blick auf das Beispielspektrum in Abbildung 7.14 sofort deutlich. Es stellt sich die Frage, welche Schwingungsmoden in den gemessenen Spektren der PPEB₁-Aggregate

auftreten und ob diese eindeutig den 0-1-Grundschiwingungen oder dem 0-2-Seitenband zugeordnet werden können.

7.3.2 Ermittlung spektraler Profile in H-gekoppelten PPEB-Aggregaten

Im vorigen Abschnitt wurde bereits ermittelt, dass in den Spektren der Aggregate aus Kategorie IV die Schwingungsmoden nicht vollständig durch das 0-1-Schwingungsband beschrieben werden können. Weiterhin sind nicht alle Obertöne und Kombinationsfrequenzen enthalten, was durch die geringe Anzahl der Übergänge in den gemessenen Daten ersichtlich ist. Daher soll zunächst geprüft werden, welche spektralen Profile in PPEB-Aggregaten möglich sind. In Abbildung 7.15 wird eine Skizze vorgestellt, die zwischen acht Fällen unterscheidet. Fall **1** entspricht dabei dem Spektrum eines einzelnen Moleküls wie in Abbildung 7.13(a) dargestellt. Wie bereits bei der Vorstellung der Moden in Kapitel 4.3 wird der Abstand zum 0-0-Peak auf der x-Achse nach links aufsteigend aufgetragen. Dies ermöglicht einen intuitiven Vergleich zu den gemessenen Spektren, deren 0-0-Übergang mit der höchsten Energie ebenfalls rechts erscheint.

Das durch einen 0-0-Übergang und den drei Grundschiwingungen verursachte spektrale Profil aus Abbildung 4.7(a) wird in der Grafik durch drei Doppelpfeile mit $\Delta_1 = 162 \text{ meV} = E_{\nu_1}$ sowie den bereits erwähnten Abständen $\Delta_2 = 34 \text{ meV}$ und $\Delta_3 = 74 \text{ meV}$ gekennzeichnet. Im zweiten Fall wird angenommen, dass neben den 0-1-Schwingungen das gesamte 0-2-Schwingungsband aus Abb. 4.7(b) auftritt. Dadurch erhöht sich die Anzahl der Übergänge auf 10, was jedoch nicht in Einklang mit den gemessenen Spektren ist. Die Anzahl der Übergänge im 0-2-Schwingungsband kann nur reduziert werden, wenn eine Grundschiwingung unterdrückt wird. Daher soll in einem nächsten Schritt die Möglichkeit betrachtet werden, dass nicht alle drei Grundschiwingungen gleichzeitig auftreten. So seien im Fall **3** nur ν_1 und ν_2 als aktiv und ν_3 als schwach angenommen. Damit verschwindet im 0-2-Band der Oberton $2\nu_3$, während jedoch aufgrund der Intensität von ν_1 und ν_2 deren Kombinationsschwingungen mit ν_3 trotzdem auftreten können. In der Abbildung wird ein solcher Fall durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Dieselbe Annahme wird ebenso für eine fehlende ν_2 bzw. ν_1 Schwingung durchgeführt, woraus sich die spektralen Profile **4** und **5** ergeben. Zuletzt sollen auch Situationen untersucht werden, in denen nur eine Schwingung im 0-1-Band emittiert, was in Abbildung 7.15 durch die Fälle **6-8** dargestellt ist. Dadurch verringert sich die Anzahl der möglichen Linien weiter, da nur noch ein Oberton und zwei Kombinationsschwingungen auftreten. Bei Betrachtung dieser Linien fällt auf, dass die Abstände zwischen der Schwingung im 0-1-Bereich und den drei im 0-2-Band exakt den Abständen aus Fall **1** entsprechen, was durch graue Doppelpfeile zusätzlich visualisiert wird. Auf die angegebenen Fälle soll nun bei der Auswertung von PPEB₁- und PPEB₂-Spektren zugegriffen werden, um verschiedene spektrale Profile nachvollziehen zu können.

Dazu sind in Abbildung 7.16 die Beispielspektren aus Abb. 7.11(b), sowie vier zusätzliche Beispiele dargestellt. Es werden dabei aus jeder Kategorie I-IV jeweils zwei Spektren gezeigt. Zusätzlich werden den Daten mögliche spektrale Profile mit entsprechender Beschriftung aus Abbildung 7.15 hinzugefügt, die der auftretenden Emission entsprechen könnten. Die Spektren in den Teilabbildungen 7.16(b) und (f) sind eindeutig dem Fall **1** zuzuordnen. Es ist ein deutlicher 0-0-Übergang hoher Intensität sowie die Schwingungen ν_1 - ν_3 im

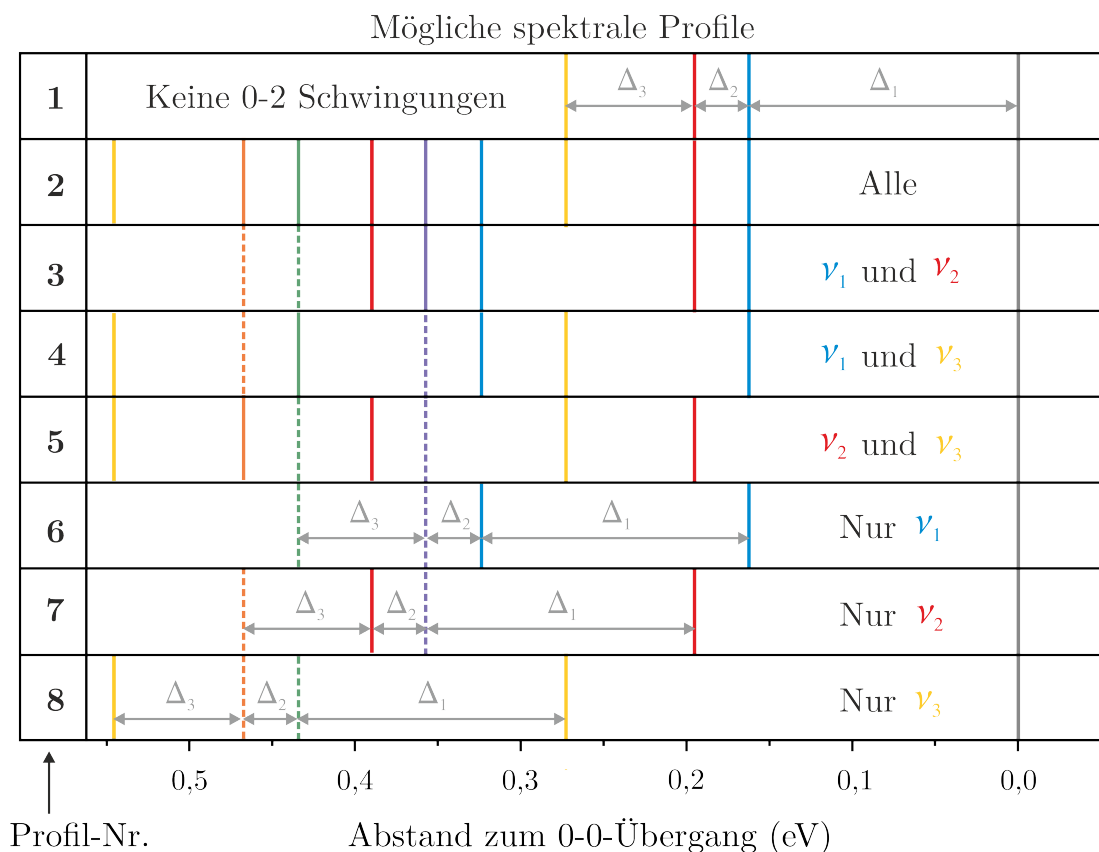


Abbildung 7.15: Betrachtung möglicher spektraler Profile in PPEB. Es wird schematisch der energetische Abstand der Schwingungsmoden ν_1 – ν_3 vom 0-0-Übergang (grau) aufgetragen. Um einen intuitiven Vergleich zu den auf der Energieskala dargestellten Spektren zu erhalten, wird der Abstand zum 0-0-Peak auf der x-Achse von rechts nach links erhöht. Neben einem Spektrum, das aus nur einem 0-1-Schwingungsband besteht (Profil-Nr. 1), sollen auch die Obertöne und Kombinationsfrequenzen im 0-2-Band (Profil-Nr. 2) berücksichtigt werden (Abbildung 4.7). Eine Verringerung der Anzahl an Übergängen kann durch Unterdrückung von einer (Profil-Nr. 3-5) oder zwei (Profil-Nr. 6-8) 0-1-Grundschiwingung ermöglicht werden. Die Kombination einer unterdrückten mit einer aktiven Schwingungsmode wird in der Grafik durch gestrichelte Linien visualisiert.

entsprechenden Abstand zu erkennen. Nicht so deutlich, aber dennoch erkennbar, ist dieselbe Struktur in Abb. 7.16(e), wobei aufgrund der höheren Anzahl an 0-0-Übergängen eine entsprechend breite 0-1-Schwingungsbande entsteht. Dies kann auf die vermehrte Anzahl an gleichzeitigen Emittieren zurückgeführt werden. Ebenso sind in Abb. 7.16(a) im Bereich 2,45-2,5 eV drei Peaks erkennbar, die ebenfalls auf mehrere Emittieren hindeuten. Allerdings kann die Form des Spektrums nicht, wie in Abbildung 7.16(b), allein durch eine Verschiebung des Profils von Fall 1 an diesen Peak erklärt werden. Um dies zu visualisieren, ist das entsprechende Profil für alle drei Peaks im unteren Bereich von Teilabbildung 7.16(a) abgebildet. Hierbei fällt auf, dass der Peak bei etwa 2,3 eV keiner zugehörigen Schwingung entsprechen könnte und es muss von einem zusätzlichen Emittieren ausgegangen werden. Unter der Annahme, dass es sich hier um ein H-Aggregat mit unterdrücktem 0-0-Übergang handelt, kann das spektrale Profil 2 so eingefügt werden, dass der besagte Peak dem Vibrationsübergang von ν_1 zugeordnet wird. Damit würde ein großer Teil des nachfolgenden

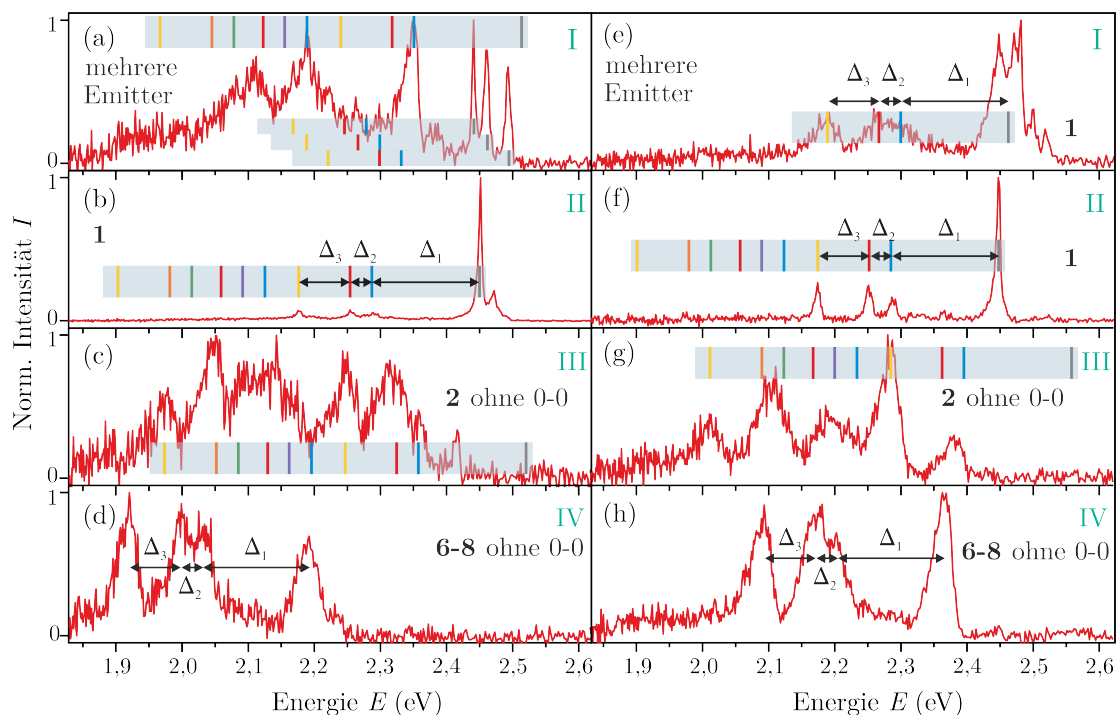


Abbildung 7.16: Zuordnung möglicher spektraler Profile in Beispielspektren von PPEB₁-Aggregaten. Darstellung von den in Abbildung 7.11(b) vorgestellten Beispielspektren (a-d) sowie von vier zusätzlichen Datensätzen (e-h) aus den vier Kategorien I-IV. Für jedes Spektrum erfolgt ein Abgleich mit den in Abb. 7.15 ermittelten spektralen Profilen, die teilweise mit angegeben werden (grau hinterlegt). Ebenso sind die charakteristischen Abstände Δ_1 bis Δ_3 eingezeichnet.

spektralen Profils nachvollziehbar werden, da insbesondere $2\nu_1$ (blau) mit hoher Intensität vertreten ist. Ein Spektrum mit so vielen Übergängen wie in Abb. 7.16(c) legt die Vermutung nahe, dass hier alle Schwingungsmoden des 0-1-Bandes gleichzeitig aktiv sind. In der Teilabbildung wird dazu eine mögliche Anordnung des spektralen Profils **2** hinzugefügt. Für die gezeigte Darstellung muss der Peak bei etwa 2,41 eV ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung der ansonsten starken Übereinstimmung des Beispielspektrums mit Profil **2** soll diese Annahme als gerechtfertigt betrachtet werden. Es kann sich, vergleichbar zu den Spektren in Abb. 7.16(a,b), um ein Agglomerat mit mehreren Emitttern handeln. Weiterhin lässt sich das Beispielspektrum (g) mithilfe der Annahmen aus Abbildung 7.15 interpretieren. Der 0-0-Übergang wird aufgrund der H-Kopplung als unterdrückt betrachtet, sodass der erste Peak bei etwa 2,38 eV der ν_1 -Schwingung zuzuordnen ist. Der Peak mit der zweithöchsten Energie bei etwa 2,28 eV würde dann genau den benötigten Abstand aufweisen, um als ν_3 identifiziert werden zu können. An der erwarteten energetischen Position von ν_2 ist nur eine geringe Intensität zu erkennen, weshalb das Spektrum dem Profil **4** (oder **2** mit stark ungleicher Verteilung der Intensität) entspricht. Auch das 0-2-Schwingungsband würde demnach vom dargestellten Beispielspektrum adäquat abgebildet werden. Schwieriger gestaltet sich die Zuordnung der Spektren in Abb. 7.16(d) und (h), da hier sowohl Fall **1** als auch die Fälle **6-8** dem dargestellten Spektrum entsprechen können. Dies wird durch die bereits in Abbildung 7.15 eingeführten Doppelpfeile und die Abstände Δ_1 - Δ_3 veranschaulicht. Damit die Spektren den Profilen **6-8** entsprechen können, muss die Abwesenheit eines 0-0-Übergangs vorausgesetzt werden. Unter Berücksichtigung

der signifikanten Verschiebung zu niedrigen Energien und der Möglichkeit einer starken H-Kopplung kann dies als die wahrscheinlichste Interpretation angenommen werden.

Der Vergleich von Beispielspektren aus verschiedenen Kategorien I-IV der Abbildung 7.11(a) zeigt, dass jede Kategorie eine bestimmte spektrale Form begünstigt. In II wird ausschließlich das Profil **1** beobachtet, das auch in Kategorie I vorherrscht. In letzterer finden sich immer mehrere gleichzeitig aktive Emittoren, was besonders durch die erhöhte Anzahl an 0-0-Übergängen deutlich wird. Kategorie III weist Spektren auf, die mehrere 0-1-Grundschrwingungen zulassen. Dies führt zu einer insgesamt erhöhten Anzahl an Übergängen, was durch die spektralen Profile **2-5** beschrieben wird. In Kategorie IV treten fast ausschließlich Spektren mit Profilen **6-8** auf, was bedeutet, dass hier nur eine Grundschrwingung emittiert. Allerdings ist aufgrund der identischen energetischen Abstände der Übergänge Δ_1 - Δ_3 keine exakte Ermittlung der betreffenden Schrwingung möglich.

7.3.3 Diskussion

Wie bereits in Abbildung 7.11(a) ersichtlich ist, besteht eine Korrelation zwischen der Form des Spektrums eines PPEB₁-Aggregats und der Energie des höchstenergetischen Peaks, was durch die Kategorien I-IV unterschieden wird. Im Rahmen der Raumtemperaturmessungen wurde diskutiert, dass sich die Kopplungsstärke durch Aufspaltung des angeregten Zustandes auf die Energie eines Spektrums auswirkt. Eine naheliegende Annahme ist, dass sich die verschiedenen spektralen Formen der Kategorien ebenso auf unterschiedlich starke Kopplung zurückführen lassen.

Dazu muss erneut das Modell eines HJ-Aggregates herangezogen werden, das eine theoretische Grundlage für kohärente Kopplung in PPEB₁-Aggregaten darstellt. Durch eine parallele Anordnung von langen Polymerketten werden nicht nur intermolekulare Kopplungen nach dem H-Typ, sondern zudem eine intramolekulare Wechselwirkung benachbarter Chromophore ermöglicht. Dass es sich bei Aggregaten aus PPEB₁-Polymeren um solche HJ-Aggregate handelt, konnte bereits in Abschnitt 7.1. des Kapitels durch eine reversible Schaltung zwischen H- und J-Kopplung einzelner multimolekularer Nanopartikel nachgewiesen werden. Wie sich diese grundlegende Wechselwirkung bei der Betrachtung von mehreren PPEB₁-Aggregaten auswirkt, soll durch eine Analyse der Spektren aus Abbildung 7.11(a) erarbeitet werden. Die in der Farbkontur enthaltenen Spektren sind dazu in Abbildung 7.17 erneut dargestellt, wobei jeweils 10 einzelne Spektren gemittelt und normiert werden. Die Spektrum-Nummer wird an der rechten Seite notiert. Lediglich das Spektrum 131-145 beinhaltet Daten von 15 Nanopartikeln. Die bereits vorgestellte Einteilung in vier Kategorien I-IV wird übernommen und die Bereiche durch gestrichelte cyanfarbene Linien abgegrenzt. Zu Vergleichszwecken wird zudem das PL-Spektrum eines einzelnen Polymers (vgl. Abb. 4.6) im obersten Feld hinzugefügt.

Die Aufspaltung des angeregten Zustandes in PPEB₁-Aggregaten hat eine signifikante Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Energien zur Folge. Im HJ-Aggregat ist diese nicht nur auf einen Effekt zurückzuführen, sondern wird durch ein Zusammenspiel aus inter- und intramolekularer Kopplung erzeugt. Wie bereits im Theorieteil vorgestellt wurde, soll die Bandbreite durch B und die zusätzliche Aufspaltung durch intramolekulare Kopplung durch A dargestellt werden. Die aus dem Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen resultierende mögliche Verschiebung des 0-0-Übergangs ist in Abbildung 7.17 durch eine

blaue Schattierung gekennzeichnet. Hierbei handelt es sich um eine qualitative Annahme, da eine theoretische Simulation im Bezug auf Kopplungsstärke und Energieverschiebung aufgrund der Größe des Systems und Inhomogenität der Probe äußerst komplex wäre [73]. Wird der 0-0-Peak im Bereich dieser Schattierung zwischen 2,39 und 2,5 eV angenommen, bedeutet dies eine energetische Verschiebung um etwa 80-190 meV gegenüber dem einzelnen Polymer im oberen Panel der Abbildung. Durch Vergleich der 0-0-Übergangsenergie von 2,58 eV des Einzelmolekülspektrum mit PPEB₂ in Abschnitt 7.2.2 kann angenommen werden, dass maximal etwa 100 meV auf die Aufspaltung des Bandes *B* zurückgeführt werden können. Für weitere spektrale Verschiebungen zu niedrigen Energien müssen intermolekulare Wechselwirkungen und eine zusätzliche Aufspaltung *A* erfolgen. Diese Werte sind nicht eindeutig berechnet, eignen sich aber adäquat als qualitative Grenzwerte für den Vergleich der Spektren.

Das gemittelte Spektrum der Daten aus Kategorie I zeigt nun eindeutig mehrere Peaks, die eine höhere Energie außerhalb des blau markierten Bereiches aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Kopplung nach dem H- oder J- Typ in diesem Fall nicht sehr effizient ist und keine signifikante energetische Verschiebung im Vergleich zu einem einzelnen Molekül erfolgt. Allerdings finden sich die meisten Übergänge im blau markierten Bereich, was auf die Emission mehrerer gekoppelter Systeme hindeutet. Die Annahme wird durch das Vorhandensein eines breiten und unstrukturierten Seitenbandes unterhalb 2,36 eV gestützt. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Aggregate, die bei der Lösungsmitteldampfbehandlung keine ausreichend geordnete Struktur ausbilden konnten. Vielmehr finden sich in solchen Systemen gleichzeitig ungekoppelte einzelne Moleküle, die neben koppelnden Segmenten zeitgleich emittieren können. Dadurch wird nachvollziehbar, warum ein Spektrum wie das Beispiel in Abbildung 7.16(a), gleichzeitig hochenergetische 0-0-Übergänge und niederenergetische Vibrationsschwingungen vergleichbarer Intensität aufweisen kann. Die Morphologie der Nanopartikel aus Kategorie I könnte demnach wie in der schematischen Darstellung im linken Bereich der Abbildung 7.17 gestaltet sein und beispielsweise durch Koaleszenz geordneter Ostwald-gereifter Aggregate entstehen [78]. Mit etwa 7 % ist der Anteil solcher Systeme in der Probe gering und vereinbar mit der gemessenen Anregungsmodulation aus Abschnitt 7.1. Für einen Teil der untersuchten PPEB₁-Aggregate konnte im erwähnten Kapitel eine niedrige Modulationstiefe und damit eine geringe strukturelle Ordnung nachgewiesen werden.

In der darunter liegenden Kategorie II sind keine Übergänge rechts des markierten Bereiches vorzufinden, weshalb von einer effizienten kohärenten Kopplung ausgegangen werden kann. Weiterhin ist eine deutliche Abnahme der Inhomogenität in den Spektren erkennbar. Neben dem 0-0-Peak, der in der Abbildung entsprechend beschriftet wurde, sind die Vibrationsübergänge $\nu_1 - \nu_3$ auch im gemittelten Spektrum deutlich erkennbar. Die dargestellten Daten entsprechen etwa den J-gekoppelten PPEB₂-Aggregaten, die in Abschnitt 7.2.2 untersucht wurden. In PPEB₁-Nanopartikeln aus Kategorie II kann demnach eine Unterdrückung der intermolekularen Kopplung von benachbarten Polymeren aus morphologischen Gründen angenommen werden. Im Rahmen des HJ-Aggregat-Modells entspricht dies einer fehlenden Aufspaltung *A* und entsprechend einer Verhinderung der Ausbildung eines antisymmetrischen Zustandes niedriger Energie. Die Emission wird nur von der Bandaufspaltung *B* bestimmt, die durch intramolekulare J-Kopplung erfolgt. Mit $A = 0$ verhält sich ein HJ-Aggregat wie ein J-gekoppeltes Aggregat, was die beobachtete starke Zunahme von I_{0-0}/I_{0-1} erklärt. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Emission der Vibrationen in J-gekoppelten PPEB-

Aggregaten denen im einzelnen Molekül (Profil **1**) entsprechen. In der Abbildung wird dies durch graue Doppelpfeile angedeutet, welche die Abstände zwischen den Übergängen beschreiben.

Im unteren Teil von Kategorie II (Spektren 111-120) ist bereits eine Abnahme des V_{PL} Verhältnisses erkennbar, das mit einer weiteren Verschiebung zu niedrigeren 0-0-Übergangsenergien einhergeht. Es wird angedeutet, dass in einigen dieser Spektren $A \neq 0$ gilt und das J-Aggregatsverhalten abnimmt, was vollständig in Abschnitt III erkennbar ist. Hier nimmt die Intensität des höchstenergetischen Peaks im Vergleich zu den Seitenbändern 0-1 und 0-2 deutlich ab, die in der Abbildung entsprechend beschriftet sind. Dies kann auf den verbotenen 0-0-Übergang vom niedrigsten angeregten S_1 -Zustand in den Grundzustand zurückgeführt werden. Allerdings muss in solchen Aggregaten die strukturelle Ordnung des Systems besonders berücksichtigt werden. Bereits eine geringe Abweichung von der exakt parallelen Anordnung der wechselwirkenden Übergangsdipolmomente kann die Emission signifikant beeinträchtigen. Aufgrund struktureller Unordnung können H- oder HJ-Aggregate bei niedrigen Temperaturen einen 0-0-Übergang aufweisen. Hauptsächlich wird die Anregungsenergie jedoch mithilfe von Schwingungen abgegeben, was das beobachtete Verhältnis von I_{0-0}/I_{0-1} in Abschnitt III erklärt. Am Ende dieses Bereichs, etwa bei den Spektren 81-90 und zu Beginn des Abschnitts IV, ist eine erneute Erhöhung dieses Verhältnisses erkennbar. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass der höchstenergetische Peak den für 0-0-Übergänge erwarteten Bereich verlässt. Zusammen mit der in Abschnitt 7.2.4 diskutierten und damit einhergehenden Erhöhung der Linienbreite wird dieses Verhalten als ausschlaggebend für die angenommene Ausdehnung des blau markierten Energiefensters gewählt.

Besonders überzeugend wird die Annahme zuletzt durch die Veränderung der spektralen Form im Übergang von Abschnitt III zu IV, welche die Emission von etwa 55 % der untersuchten PPEB₁-Nanopartikel beschreibt. Während im oberen Bereich der Grafik (I-III) viele unterschiedliche Formen mit einer stark variierenden Anzahl an Peaks zu erkennen sind, zeigen annähernd alle Spektren in Abschnitt IV eine identische Form. Lediglich eine Verschiebung der Energie des gesamten spektralen Profils ist erkennbar. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sind in Abbildung 7.17 optische Stützen eingebaut. Die bereits erwähnten grauen Doppelpfeile verdeutlichen, dass die Abstände zwischen auftretenden Peaks im oberen, mittleren und unteren Bereich von Abschnitt IV übereinstimmen. Als zusätzliche Visualisierung dieser Beobachtung sind parallele graue Linien eingezeichnet, die eine exzellente Übereinstimmung mit den Peaks der dargestellten gemittelten Spektren aufweisen. Ein Vergleich mit möglichen spektralen Profilen aus Abbildung 7.15 zeigt, dass es sich hierbei nur um die Fälle **1** oder **6-8** handeln kann. Aufgrund der starken Verschiebung zu niedrigeren Energien, der bereits erwähnten Veränderung der Linienbreite sowie des Peak-Verhältnisses kann angenommen werden, dass der höchstenergetische Peak nicht mehr durch den 0-0-Übergang sondern durch eine Vibration des 0-1-Seitenbandes verursacht wird. Die Spektren in Abschnitt IV beschreiben dann effizient gekoppelte HJ-Aggregate mit $A > 0$ und einer geordneten Positionierung der Übergangsdipolmomente, sodass der 0-0-Übergang bei tiefen Temperaturen vollständig unterdrückt wird. Eine Symmetriebrechung durch leichte Unordnung wie in Abschnitt III muss in diesem Fall ausgeschlossen werden, um die vollständige Abwesenheit des 0-0 Übergangs zu ermöglichen. Unter dieser Annahme können die Spektren den Fällen **6-8** zugeordnet und der Fall **1** ausgeschlossen werden. Allerdings kann aufgrund der identischen Abstände $\Delta_1-\Delta_3$ keine Aussage über die tatsächlich aktive

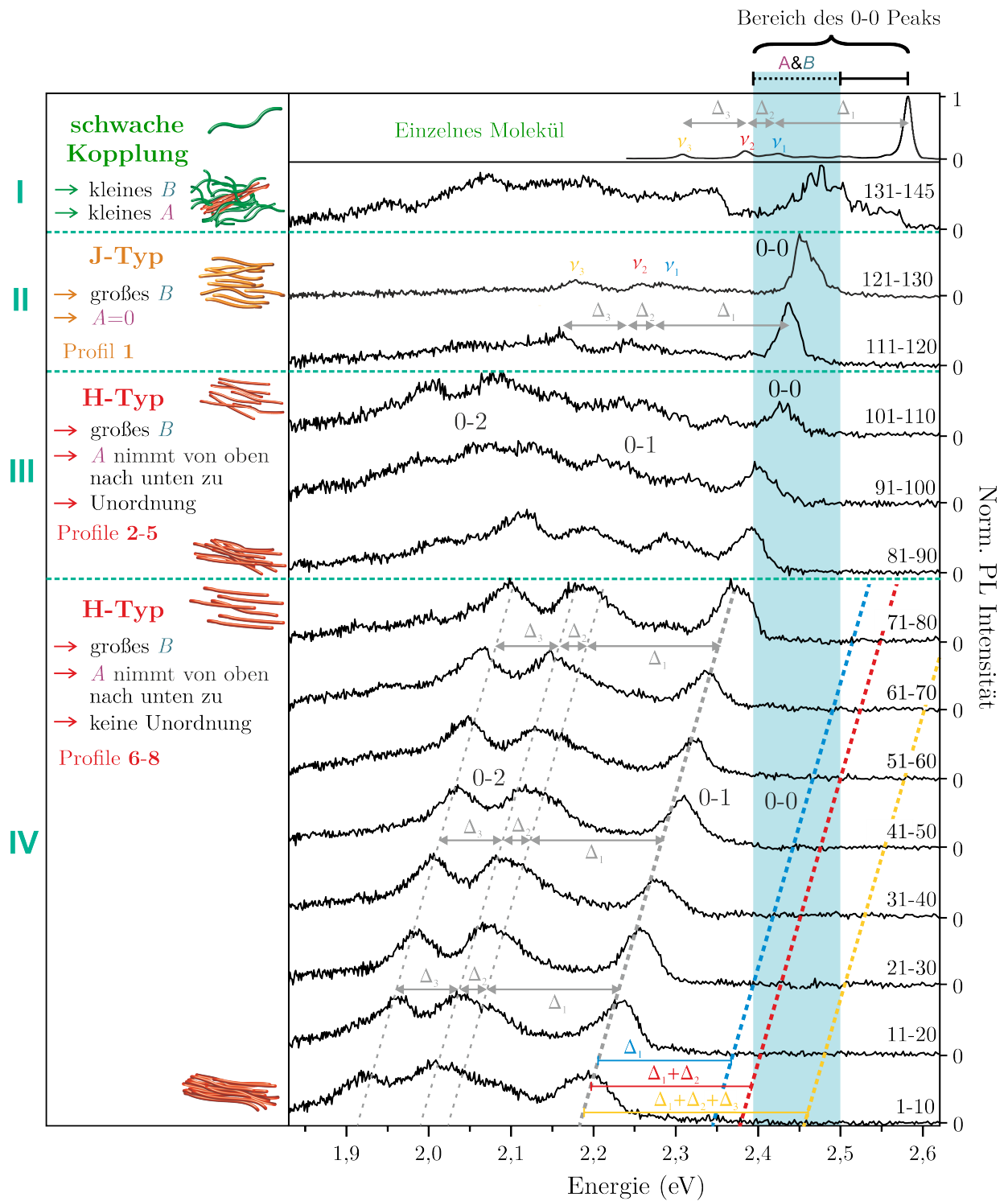


Abbildung 7.17: Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Morphologie, Kopplungsstärke und Spektren in PPEB₁-Aggregaten. Es werden die in Abbildung 7.11(a) vorgestellten sortierten Spektren gemittelt und nach erneuter Normierung untereinander dargestellt. Die ursprüngliche Sortierungs-Nummer ist im rechten Bereich der Grafik mit angegeben. Weiterhin bleibt die Einteilung in vier Kategorien erhalten und wird erneut durch cyanfarbene Linien angedeutet. Zusätzlich sind diverse visuelle Hilfestellungen eingefügt, welche die Interpretation der Daten im Haupttext erleichtern. Das erarbeitete Zusammenspiel von intramolekularer (B) und intermolekularer (A) Kopplung ist in der linken Spalte der Grafik in gekürzter Form mit einer Skizze der erwarteten Morphologie der Nanopartikel hinzugefügt.

Schwingung im 0-1-Band getroffen werden.

Um eine Zuordnung der Vibrationen zumindest in einem begrenzten Rahmen durchzuführen, sind in Abbildung 7.17 für Kategorie IV zusätzliche parallele Linien eingezeichnet, die mögliche Positionen des 0-0-Übergangs andeuten. Falls der höchstenergetische Peak durch ν_1 verursacht wird, wäre der 0-0-Peak in einem Abstand Δ_1 (blau) zu erwarten. Für ν_2 ergäbe sich $\Delta_1 + \Delta_2$, was durch die rot gestrichelte Linie dargestellt wird. Zuletzt kann für den Fall, dass ν_3 die aktive Schwingung ist, ein Abstand von $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$ (gelb) angenommen werden. Die Betrachtung der extrapolierten Linien zeigt, dass der 0-0-Übergang für die meisten dargestellten Spektren durchaus innerhalb des blau markierten Bereichs auftreten würde. Einzig im Übergangsbereich von Abschnitt III-IV (71-80) befinden sich die möglichen 0-0-Übergänge außerhalb des markierten Bereiches. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass es sich um qualitative Betrachtungen handelt und die genaue energetische Verschiebung nicht bestimmt werden kann. Mithilfe der schematischen Extrapolation möglicher 0-0-Übergänge, je nach aktiver Schwingungsmode im 0-1-Band, wird deutlich, dass die Schwingung ν_3 nicht verantwortlich für die Emission ist. Der 0-0-Peak wäre demnach für alle Spektren im Vergleich zum ungekoppelten Polymer kaum zu niedrigen Energien verschoben. Die signifikanteste Rotverschiebung für die Spektren wäre im unteren Bereich der Abbildung mit 100 meV vergleichbar zu J-gekoppelten Systemen ohne zusätzliche Bandaufspaltung A . Dies wiederum ist nicht mit den weiteren beobachteten Eigenschaften der Spektren vereinbar, die eindeutig auf eine zusätzliche H-Kopplung hindeuten. Die Emission der PPEB₁-Aggregate wird demnach nur mithilfe der Schwingungsmoden ν_1 und ν_2 ermöglicht.

Die in Abschnitt IV dargestellte kontinuierliche Verschiebung der Spektren zu niedrigeren Energien kann nicht nur durch eine unterschiedliche Schwingung im 0-1-Band nachvollzogen werden. In diesem Fall wäre eine treppenartige Verringerung der Energie je nach aktiver Schwingungsmode zu erwarten. Vielmehr spielt die Stärke der energetischen Aufspaltung A eine Rolle. Aufgrund der Unterdrückung des 0-0-Übergangs muss angenommen werden, dass die Übergangsdipolmomente der Chromophore im HJ-Aggregat sehr geordnet ausgerichtet sind. Die durch J-Kopplung verursachte Bandaufspaltung B sollte daher für alle Aggregate in Abschnitt IV annähernd vergleichbar ausfallen. Falls die intramolekulare Kopplung aufgrund struktureller Unordnung verringert wird, würde die für eine vollständige Unterdrückung des 0-0-Übergangs nötige Ordnung in HJ-Aggregaten nicht erreicht werden. Die energetische Verschiebung innerhalb von Spektren der Kategorie IV wird daher durch die Aufspaltung aufgrund intermolekularer H-Kopplung (A) bestimmt. Je stärker diese Kopplung ist, desto mehr verschiebt sich das Spektrum zu niedrigeren Energien. Ein solches Verhalten ist ebenfalls in Kategorie III erkennbar. Daraus kann geschlossen werden, dass die im oberen Bereich (101-110) dargestellten Spektren eine schwächere H-Kopplung aufweisen als diejenigen im unteren Bereich (81-90) der Kategorie. Die auftretenden 0-0-Übergänge zeigen eine vergleichbare Energie zu den in Abschnitt IV extrapolierten möglichen Positionen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Stärke der H-Kopplung und die Aufspaltung A in beiden Kategorien vergleichbar ist und von oben nach unten zunimmt. Der gravierende Unterschied in den Spektren wird dabei nur durch die strukturell bedingte Anordnung der Übergangsdipolmomente und damit von der Morphologie der PPEB₁-Aggregate bestimmt. Mögliche strukturelle Anordnungen der Nanopartikel sind im linken Bereich der Abbildung 7.17 für verschiedene Bereiche der Verteilung schematisch dargestellt. Die Zunahme von A wird durch eine Annäherung der einzelnen Ketten zueinander beschrieben, wobei die

Polymere in Kategorie III ungeordneter sind als in IV. Der Unterschied muss allerdings nicht sehr groß ausfallen, da bereits eine geringe Abweichung von einer exakten Anordnung die Aufhebung des Übergangsdipolmoments durch die Phasenbeziehung koppelnder Chromophore verhindert.

Zuletzt muss die insgesamt gemessene Intensität der Spektren betrachtet werden. Für die Interpretation der Daten aus Abschnitt IV wurde eine sehr geordnete Anordnung der Übergangsdipolmomente angenommen, um die Unterdrückung des 0-0-Übergangs mit gleichzeitig starker energetischer Verschiebung nachvollziehen zu können. Eine solche Anordnung in HJ-Aggregaten sollte ebenso eine Verringerung der Intensität von Schwingungsübergängen nach sich ziehen [41]. In einem solchen Fall wäre die beobachtete Intensität der Schwingungsmoden, besonders bei den Spektren in Kategorie IV, überraschend hoch.

Diese kann unter Berücksichtigung vibrationsgestützter Symmetriebrechung erklärt werden. Bei diesem Herzberg-Teller-ähnlichen Effekt in Aggregaten kann die Emission verbotener Übergänge ermöglicht werden. Wie in Abschnitt 2.3.3 der Theorie erläutert, handelt es sich um eine Wechselwirkung des antisymmetrischen angeregten Zustands $|-\rangle$ mit dem höherenergetischen symmetrischen Band $|+\rangle$, das eine asymmetrische Schwingung aufweist. In H-Aggregaten konjugierter Systeme konnte eine solche Kopplung bereits als Ursache einer erhöhten Intensität der Photolumineszenz ausgemacht werden [50]. Diese Annahme wird auch für dieses Modellsystem durch die vorgestellten Daten, insbesondere die Form der Spektren, unterstützt. Mithilfe der Untersuchung möglicher Schwingungsmoden wurde bereits gezeigt, dass fast alle 80 Spektren in Abschnitt IV eine spektrale Form aufweisen, welche nur durch die Aktivität einer einzigen Schwingungsmode im 0-1-Band entstehen kann. Da für die Symmetriebrechung durch Kopplung angeregter Zustände eine Vibration zur Ermöglichung von Emission völlig ausreicht, kann die homogene Form der Spektren in Kategorie IV als eine Folge dieses Effekts betrachtet werden. Aufgrund energetischer Betrachtungen konnte ν_3 als verantwortliche Schwingungsmode ausgeschlossen und Vibrationen des Phenylringes (ν_1, ν_2) als Auslöser identifiziert werden. Allerdings ist es nicht möglich ν_1 und ν_2 spezifischen Schwingungsmoden, beispielsweise der sogenannten „Atmungsmode“ zuzuordnen. Das lässt sich darauf zurückzuführen, dass viele mögliche Vibrationen mit nur geringfügig unterschiedlicher Energie existieren [202], die in den vorliegenden Spektren nicht aufgelöst werden können.

7.4 Zusammenfassung

Die vorgestellte Untersuchung verschiedener PPEB-Aggregate bei Raum- und Tieftemperatur trägt zu einem umfassenden Einblick in die Emissionseigenschaften von HJ-gekoppelten Systemen bei. Es konnte gezeigt werden, dass in den betrachteten Nanopartikeln tatsächlich beide Kopplungsmechanismen auftreten. Weiterhin wird deutlich, dass die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in multimolekularen Nanopartikeln durch Veränderung des Abstandes zwischen den Polymerketten maßgeblich beeinflusst werden kann. Dies ist bei Erhöhung des intermolekularen Abstandes durch zusätzlich angebrachte Seitenketten in Systemen aus PPEB₂ im Vergleich zu PPEB₁ erkennbar. Ein gleichartiges Verhalten tritt auf, wenn die umgebende Matrix eines PPEB₁-Aggregats durch ein Lösungsmittel angeschwollen wird. Die Behandlung resultiert ebenso in einer Erhöhung des Abstandes und dem Aufheben der H-Kopplung. Dass es sich nach Verlust der intermolekularen Kopplung dennoch um

intramolekular J-gekoppelte Partikel handelt, wird durch Vergleich mit einzelnen Molekülen, sowie vollständig ungeordneten Agglomerationen aus PPEB₃-Polymeren bestätigt. Das beobachtete Verhalten der multimolekularen Nanopartikel lässt sich trotz der Heterogenität gemessener Spektren mithilfe nur eines theoretischen Modells einheitlich interpretieren.

Einen genaueren Einblick bietet anschließend die Untersuchung bei niedrigen Temperaturen, die insbesondere für H-gekoppelte Systeme eine Herausforderung darstellt. Experimentelle Untersuchungen dazu sind daher in der Literatur entsprechend selten vorzufinden. Die bei etwa 5 K aufgenommenen Spektren haben sich als essentiell herausgestellt, um die Photolumineszenz in HJ-Aggregaten nachvollziehen zu können. Mithilfe einer Analyse von Schwingungsmoden ist es gelungen, die Emission in effizient gekoppelten PPEB₁-Nanopartikeln auf nur eine Schwingungsmode der C=C-Bindungen von Phenylringen zurückzuführen. Dadurch wird die Annahme bekräftigt, dass eine vibrationsgestützte Symmetriebrechung nach dem Herzberg-Teller-Effekt für die Photolumineszenz in Nanopartikeln mit aufgehobenen Übergangsdipolmoment verantwortlich ist.

Die vorgenommene Analyse von Spektren mithilfe der Sortierung nach dem höchstenergetischen Übergang hat sich erneut als ein hilfreiches Instrument herausgestellt und eine teilweise quantitative Auswertung der Kopplungsstärke ermöglicht. Obwohl der 0-0-Übergang in effizient gekoppelten HJ-Aggregaten bei Temperaturen von etwa 5 K nicht auftritt, kann die energetische Verschiebung des gesamten Spektrums dennoch mit weiteren Observablen korreliert werden. Mithilfe dieses Vorgehens konnte neben der Symmetriebrechung durch Vibrationen auch eine Symmetriebrechung durch strukturelle Unordnung aufgedeckt werden. So wird die Emission von einzelnen Nanopartikeln aus einer durch Lösungsmitteldampfbehandlung erzeugten Probe aus HJ-Aggregaten trotz starker Heterogenität der Spektren vollständig nachvollziehbar.

Die gewonnene Erkenntnis zur Herkunft der Photolumineszenz in HJ-Aggregaten sowie deren Abhängigkeit von der Morphologie einzelner multimolekularer Partikel erlaubt es, die gemessenen spektroskopischen Eigenschaften bei Raumtemperatur besser nachvollziehen zu können. So sind die spezifischen Merkmale einer J-Kopplung (niedrige Lebensdauer, hohes V_{PL} , geringe Linienbreite) nur von der Ausrichtung einzelner Polymerstränge und weniger von der Morphologie des gesamten Partikels abhängig. Die in Referenz [79] vorgestellte hohe Anzahl an Emittlern und niedrige Modulationstiefe in J-gekoppelten PPEB₂-Aggregaten im Vergleich zu PPEB₁ konnte dadurch erklärt werden. Es auch möglich, mithilfe der Lösungsmitteldampfbehandlung geordnete PPEB₂-Nanopartikel mit hoher Modulationstiefe herzustellen. Daten hierzu sind mit einer kurzen Diskussion in Anhang B vorgestellt. Bei der Betrachtung von H-gekoppelten PPEB₁-Aggregaten bei Raumtemperatur lassen sich die durch Tieftemperaturmessungen gewonnenen Erkenntnisse ebenfalls anwenden. Eine Sortierung der Raumtemperaturdaten kann Aufschluss über die morphologische Verteilung und Heterogenität der Probe geben. Obwohl der 0-0-Übergang durch thermische Besetzung ermöglicht wird, lassen sich die bei tiefen Temperaturen eingeführten Kategorien I-IV auch bei etwa 293 K erkennen, was in Anhang C diskutiert wird.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe experimenteller Untersuchungen zum Verständnis der kohärenten Dipol-Dipol-Kopplung in konjugierten Systemen beizutragen. Da in realen Bauteilen mit organischen Materialien solche Wechselwirkungen auftreten können, verspricht deren Beeinflussung eine mögliche Erhöhung der Effizienz entsprechender Leuchtdioden oder Solarzellen [52,203,204]. Aufgrund gegensätzlicher spektroskopischer Eigenschaften von H- und J-Kopplung ist weiterhin eine selektive Verstärkung von isolierten Kopplungsmechanismen erstrebenswert. So tritt in H-Aggregaten eine verringerte PL und erhöhte Fluoreszenzlebensdauer auf, was beispielsweise für Lichtsammelkomplexe genutzt werden kann [45,46]. Die von Kasha vorgestellte Klassifizierung in H- und J-Aggregate kann allerdings zur Beschreibung der PL in einem realen Bauteil aus konjugierten Polymeren nur bedingt angewendet werden. Die einzelnen Moleküle ordnen sich nicht in Reihe an um ein Aggregat zu bilden, sondern eine J-Kopplung wird durch intramolekulare Wechselwirkung kovalent gebundener Chromophore erreicht. Dadurch resultiert eine parallele Anordnung der Polymerketten nicht ausschließlich in einer H-Aggregation, sondern vielmehr in einem HJ-Aggregat [51]. Dieses setzt sich aus der intramolekularen J-Kopplung und einer intermolekularen H-Kopplung zusammen, wobei die PL durch ein sensibles Zusammenspiel der beiden Kopplungsarten bestimmt wird [56,205]. Der ausschlaggebende Faktor dafür wird aufgrund der starken Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Kopplung durch die Morphologie des Systems gegeben, was im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnte.

Um die in einem HJ-Aggregat auftretenden Kopplungen und deren Abhängigkeit von der Geometrie nachvollziehen zu können, wurde für die vorgestellten Messungen eine schrittweise Herangehensweise gewählt. Zunächst wurde die intramolekulare J-Kopplung multichromophorer Makromoleküle isoliert betrachtet und die Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Biegung des Systems verglichen [71]. Mithilfe dieser Leitern konnte eine perfekt gerade Ausrichtung von 20 nm langen Strukturen mit entsprechend verstärkten Eigenschaften einer J-Kopplung nachgewiesen werden. Eine Untersuchung längerer Leitern führte im Rahmen dieser Messungen nicht zu einer signifikant stärkeren J-Kopplung, was auf die Ausbildung mehrerer unabhängig emittierender Chromophore zurückgeführt werden konnte. Insgesamt zeigt sich in diesen etwa 100 nm langen Strukturen eine ausgedehnte Exzitonendiffusionslänge, da über die Hälfte der Moleküle bei Raumtemperatur weniger als zwei zeitgleich emittierende Chromophore aufweisen.

Dass ausgestreckte einzelne Polymerketten J-gekoppelte Systeme beschreiben, wurde bereits für andere Polymere nachgewiesen [117,124,206,207]. Insbesondere das Polymer Polyfluorene (PFO) muss in diesem Zusammenhang betrachtet werden. Je nachdem, ob das Molekül in einer gebogenen Form oder in einer zunehmend ausgestreckten Morphologie vorliegt, konnte eine Veränderung der Effizienz des Energietransfers wie auch eine verstärkte J-Kopplung gezeigt werden [208–210]. Zudem konnte eine Verringerung der spektralen Linienbreite von geraden PFO-Ketten im Vergleich zu gekrümmten Molekülen nachgewiesen werden, die jedoch nicht mit der 0-0-Übergangsenergie korreliert wurde [211]. Für die Veränderung der Morphologie in oben genannten Referenzen ist die Untersuchung multimolekularer Partikel

oder eine Beeinflussung der Umgebungsbedingungen beispielsweise durch Lösungsmittel notwendig. Falls dennoch, wie in Referenz [207] rigide Strukturen auf Einzelmolekülebene untersucht werden, ist es aufgrund ihrer chemischen Struktur kaum möglich, eine biegsame Version zu Vergleichszwecken herzustellen, was die vorgestellten Leiterstrukturen in dieser Hinsicht einzigartig macht. Es wird eine direkte Gegenüberstellung einzelner Moleküle mit identischem Polymer-Grundgerüst in vollständig gerader und gebogener Form ermöglicht.

In einem nächsten Schritt sollte das Zusammenspiel der beiden Kopplungsarten in einem möglichst definierten Modellsystem nachvollzogen werden [74]. Diese Untersuchung zeichnet sich durch die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung mithilfe von DFT-Simulationen aus [73]. Eine weitere Stärke dieser Messung zeigte sich in der hohen Statistik untersuchter Moleküle, die es erlaubt, im Rahmen der Standardabweichung des Mittelwerts signifikante Korrelationen kopplungsspezifischer Observablen zu erkennen. Nur durch Annahme einer unterschiedlichen Anzahl koppelnder Wiederholeinheiten lassen sich mithilfe des HJ-Aggregatmodells mögliche Verläufe der Energie des angeregten Zustandes auftragen, welche die gemessene Photolumineszenz aller drei Modellsysteme adäquat abbilden.

Damit konnte zunächst gezeigt werden, dass das von Spano und Mitarbeitern entwickelte HJ-Aggregatmodell für konjugierte Polymere zur Beschreibung der kohärenten Kopplung in PPEB genutzt werden kann. Allerdings erlauben diese multichromophoren Modellsysteme nur eine Wechselwirkung weniger Wiederholeinheiten, was die erreichbare Kopplungsstärke sowohl intramolekular J_{intra} als auch intermolekular J_{inter} einschränkt. Zuletzt wurden daher mithilfe einer Lösungsmitteldampfbehandlung HJ-Aggregate aus einem PPEB-Polymer mit etwa 40 Wiederholeinheiten hergestellt und deren Photolumineszenz untersucht [79]. Da die entstehenden Agglomerate bis zu 20 einzelne Ketten enthalten können, wird nicht nur eine stärkere intramolekulare Wechselwirkung, sondern eine Erhöhung der intermolekularen Kopplungsstärke ermöglicht.

Die Untersuchung dieser multimolekularen Nanopartikel zeigte zunächst das erwartete spektroskopische Verhalten. Es finden sich Spektren mit fast vollständig unterdrücktem 0-0-Übergang und einer signifikanten Rotverschiebung im Vergleich zu einzelnen Molekülen, was auf eine starke intermolekulare Wechselwirkung hindeutet. Mithilfe verschiedener Methoden konnte J_{inter} durch Erhöhung des Abstands benachbarter Ketten geschwächt werden, was die dominanten Eigenschaften des HJ-Aggregats entsprechend beeinflusste. In den manipulierten Agglomeraten ist demnach eine entsprechende Erhöhung des 0-0-Übergangs erkennbar. Durch Vergleich mit einzelnen Molekülen und vollständig ungeordneten Agglomeraten konnte gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um eine intramolekulare J-Kopplung, vergleichbar zu den Leiterstrukturen in Kapitel 5, handelt.

Neben der Geometrie der wechselwirkenden Dipole gibt es weitere Faktoren, welche die Emission von kohärent gekoppelten Systemen bestimmen. Bei der Beschreibung von auftretenden kopplungsspezifischen Eigenschaften wird im Experiment oft die Annahme gemacht, dass es sich um perfekt rigide Systeme ohne thermische Anregungen handelt. Die Photolumineszenz des J-Aggregates wird unter dieser Voraussetzung konstruktiv verstärkt und die des H-Aggregates vollständig unterdrückt. Allerdings müssen in realen Aggregaten Abweichungen von dieser Annahme betrachtet werden. Neben thermischen Anregungen muss Symmetriebrechung durch strukturelle Unordnung sowie Vibrationen berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten alle genannten Mechanismen anhand der aufgenommenen Spektren nachvollzogen werden. Temperaturabhängige Effekte sind im direkten Vergleich

von Raum- und Tieftemperaturspektren für beide Kopplungsmechanismen aufgedeckt worden. Mithilfe der Untersuchung von Aggregaten bei etwa 5 K konnte anschließend der Fokus auf die symmetriebrechenden Mechanismen gelegt werden [80].

Zunächst wurde mithilfe der Sortierung von HJ-Aggregatsspektren nach der Energie des höchstenergetischen Peak eine Kategorisierung in spektrale Formen durchgeführt. Durch eingehenden Vergleich aller spektralen Observablen (Linienbreite, Energie und spektrale Form) konnte diese Kategorisierung direkt auf die zugrundeliegende Morphologie zurückgeführt werden. Die damit einhergehende Heterogenität der Probe ist unter Berücksichtigung der Tatsache nachvollziehbar, dass die Moleküle durch einen thermodynamischen Agglomerationsprozess, der stark von Umgebungsbedingungen abhängig ist, entstehen [77,78]. Besonders beeindruckend wird damit erneut die Tatsache, dass sich alle gemessenen Spektren, unter Berücksichtigung möglicher Morphologie, durch nur ein Modell einheitlich interpretieren lassen. Durch die Untersuchung kann somit Symmetriebrechung durch strukturelle Unordnung in Aggregaten nachvollzogen werden.

Mithilfe derselben Methode ist eine zweite Beobachtung verbunden, die nur mithilfe der Messungen bei tiefen Temperaturen gewonnen werden konnte. Diese betrifft besonders geordnete HJ-Aggregate, die keine strukturelle Unordnung und damit eine vollständige Unterdrückung des 0-0-Übergangs aufweisen. Es konnte eine spezifische Form der Spektren identifiziert werden, die nur auftreten kann, falls genau eine Grundschiwingung im 0-1-Band auftritt. Die Emission solcher HJ-Aggregate konnte auf Symmetriebrechung mithilfe von Schwingungen nach dem Herzberg-Teller-Effekt zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind qualitativ betrachtet in exzellenter Übereinstimmung mit der zugrundeliegenden Theorie zu HJ-Aggregaten. Deren Anwendbarkeit wird durch ein weiteres Modellsystem bekräftigt. Es konnte gezeigt werden, dass die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung in multichromophoren Makromolekülen wie auch in multimolekularen Nanopartikeln durch ein Zusammenspiel inter- und intramolekularer Wechselwirkungen unter Berücksichtigung von Temperatur und Symmetriebrechung vollständig nachvollziehbar ist.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen sind neue Fragestellungen verbunden, da insbesondere die H(J)-Aggregate bei niedrigen Temperaturen aufgrund der unterdrückten PL noch nicht ausreichend erforscht wurden. Eine experimentelle Untersuchung von H-Kopplung wurde beispielsweise von F. Spano *et al.* nur an dünnen Filmen des Polymers P3HT durchgeführt und nicht an isolierten Aggregaten [117]. Die Messungen von Costa *et al.* wurden an definierten Modellsystemen, jedoch nur bei einer Temperatur von etwa 40 K durchgeführt [212], wodurch thermische Anregungen nicht effizient unterbunden werden. Zusätzlich zu der in dieser Arbeit durchgeführten Betrachtung von Spektren ist die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer sowie eine Photonen-Korrelation von HJ-Aggregaten erstrebenswert. Weiterhin bietet die Abhängigkeit thermischer Anregung von der Energiedifferenz A [51] die Möglichkeit, eine Aufspaltung des Energiebandes quantitativ zu untersuchen. Es könnte bei Betrachtung der Spektren effizient gekoppelter H-Aggregate eine Zeitserie aufgenommen werden, in der die Temperatur kontinuierlich erhöht wird, bis der 0-0-Übergang des Nanopartikels auftritt. Daraus kann mithilfe der Boltzmann-Konstante die Energiedifferenz A , die das Agglomerat zum Übergang in das symmetrische Band benötigt, bestimmt werden.

Die in den Leitemolekülen festgestellte hohe Rigidität in Zusammenhang mit einer hohen Exzitonenmobilität verspricht einen weitreichenden Transport von Anregungsenergie. Eine

Methode diesen zu untersuchen ist die Anbringung von unterschiedlichen Farbstoffmolekülen an den Moleküleenden. In Referenz [213] wurde mit dieser Herangehensweise überprüft, ob die Anregungsenergie konsistent zum globalen energetischen Minimum transportiert wird. Durch die ausgedehnte Exzitonen-Mobilität in den Leiterstrukturen könnte der Transport von Anregungsenergie von einem Farbstoffmolekül auf einer Seite des Makromoleküls zur anderen Seite möglich sein. Falls diese Annahme bestätigt werden kann, wird durch die Rigidität der Strukturen theoretisch eine Integration in optoelektronische Anwendungen ermöglicht, die einen weitreichenden Transport von Anregungsenergie oder Ladungen voraussetzen. Dies ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da die Formstabilität der geschlossenen Leitern nicht von Umgebungsbedingungen abhängt. Da es sich zudem bei Raumtemperatur um Einzelphotonenemitter handelt, könnten diese Strukturen in der Quantenoptik ebenfalls Einsatz finden.

Grundsätzlich ist die demonstrierte Kontrolle über die vorherrschende Kopplung in PPEB-Aggregaten vielversprechend. Obwohl es starke Heterogenitäten bezüglich der Stärke der elektronischen Kopplung gibt, kann deren Form durch Erhöhung des Abstandes sowohl in synthetischer Hinsicht wie bei der Probenherstellung bestimmt werden. Die vorgestellte Methode der Sortierung von Spektren nach Energie bietet einen umfassenden Überblick über auftretende Morphologie und damit der Qualität von Aggregaten. Dies kann genutzt werden, um die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung eines Nanopartikels sowohl bezüglich der Stärke als auch der Form allein durch Betrachtung seines Spektrums einzuordnen.

Anhang A

Dieser Anhang dient der Darstellung zusätzlicher Messungen zu den rigiden Leiterstrukturen, welche in Kapitel 5 untersucht wurden. Es wird die Anisotropie der Emission in Lösung betrachtet und eine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslasers festgestellt. Weiterhin soll die zur Auswertung der Modulationstiefe verwendete Methode kurz aufgearbeitet werden. Da hierbei durch den Aufbau bedingte Messartefakte auftreten, ist eine selektive Auswertung der Daten vonnöten. Zuletzt wird die Modulationstiefe aller Leiterstrukturen mit zwei verschiedenen Methoden aufgenommen und verglichen. So soll ein kurzer Einblick auf die Vor- und Nachteile der jeweiligen Methoden gewonnen und die Entscheidung für bestimmte Messmethoden gerechtfertigt werden.

Anisotropie der Emissionspolarisation

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt ist für die Anregung von offenen und geschlossenen Leiterstrukturen eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zu erwarten. Dieser Zusammenhang wird bereits durch die Betrachtung der Absorptionsspektren in Abbildung 5.2 ersichtlich. Während geschlossene Leitern mit langen konjugierten Segmenten vermehrt eine Absorption über 440 nm aufweisen, zeigen offene Strukturen ein Absorptionsmaximum bei niedrigeren Wellenlängen. Dies kann auf die, nicht vollständig durch Glaser-Kopplung gebundenen, kurzen konjugierten Segmente zurückgeführt werden. Auch die Leitern weisen in diesem Wellenlängenbereich eine Absorption auf, was auf die Verbindungsprossen zurückgeführt wurde. Die Emission erfolgt jedoch, nach den entsprechenden Spektren in Abbildung 5.2 immer von den Holmen. In Fall einer Absorption durch die Sprossen ist somit ein Energietransfer zu den, dazu etwa senkrecht stehenden Holmen zu erwarten. Dies wirkt sich in einer Verringerung der Anisotropie in Lösung auf, was in Abbildung A.1 dargestellt wird. Zu Vergleichszwecken werden die Startwerte $r(0)$ aller, bei einer Anregung von 440 nm auftretenden Werte aus Abbildung 5.3 grau hinterlegt erneut angegeben. Für die offenen Tetramere sinkt die fundamentale Anisotropie $r(0) = 0,14$ auf etwa die Hälfte. Noch ausgeprägter ist diese Tendenz in den offenen Oktameren und Polymeren mit $r(0) = 0,07$.

Für die geschlossenen Leitern in (b) fällt dieser Unterschied etwas schwächer aus, was auf die geringere Anzahl kurzer konjugierter Segmente im Vergleich zu den offenen Strukturen zurückzuführen ist. Weiterhin, weisen die Verbindungsprossen eine deutlich geringere Beweglichkeit auf, als die offenen Segmente der Leitern in (a). So ist eine Verringerung des Startwertes $r(0)$ mit der Anregungswellenlänge um etwa 0,05 für Tetra-, Okta- und Polymere erkennbar. Das stark verrauschte Signal in (b) und auch die Abnahme des Mittelwertes von $r(t)$ bei $t > 0,6$ ns ist bei dieser Messung auf eine geringe Konzentration der Moleküle in Lösung zurückzuführen. Zuletzt soll noch angemerkt werden, dass der in Abbildung 5.3 beobachtete Abfall von $r(t)$ in offenen Polymeren (pink) bei einer Anregung mit 405 nm nicht erkennbar ist. Vielmehr zeigt sich die gleichbleibend niedrige Anisotropie über eine

Nanosekunde hinweg. Dies unterstützt die im Haupttext gemachte Annahme, dass die abnehmende Anisotropie auf Energietransfer zurückzuführen ist.

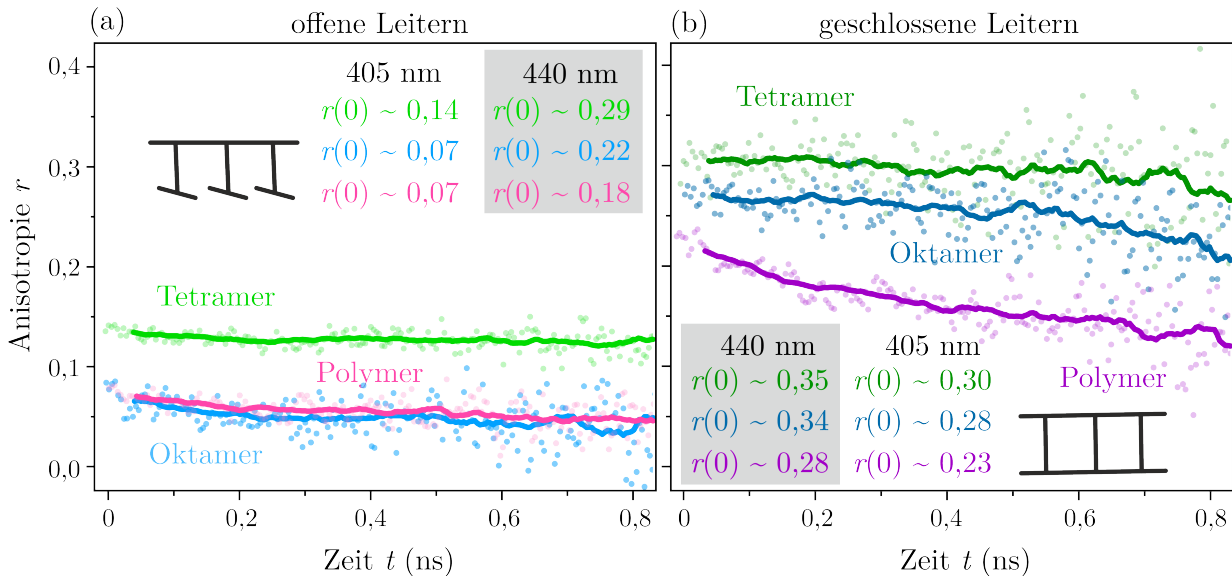


Abbildung A.1: Zeitabhängige Anisotropie der Emissionspolarisation von offenen (a) und geschlossenen (b) Leiterstrukturen in Lösung nach Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 405 nm. Es wird der Startwert $r(0)$ für alle untersuchten Modellsysteme in entsprechender Farbe mit angegeben. Zu Vergleichszwecken werden die Werte für eine Anregung bei 440 nm grau hinterlegt hinzugefügt.

Selektive Auswertung der Modulationstiefe

Um die selektive Auswertung der Daten zur Anregungsanisotropie nachvollziehen zu können wird in Abbildung A.2 die Modulationstiefe von Oktameren gegen den Phasenwinkel Φ aus Gleichung 3.6 aufgetragen. Der Wert von Φ beschreibt die räumliche Orientierung in der Probe, in welcher eine maximale Absorption des Moleküls auftritt und kann Werte zwischen 0 und π annehmen [58]. Für die offenen Oktamere in Abbildung A.2(a), wie auch für die geschlossenen Leitern in (b) ist eine Abhängigkeit der Modulationstiefe vom Winkel Φ erkennbar. Daraus kann geschlossen werden, dass M von der Ausrichtung des Moleküls in der Probe abhängig ist.

Diese Beobachtung ist nicht mit der Morphologie oder dem spektroskopischen Verhalten der untersuchten Moleküle verknüpft, sondern stellt ein Messartefakt dar. Wie in Kapitel 3.2.4 erläutert, wird für eine solche Untersuchung der linear polarisierte Anregungslaser mithilfe einer Anordnung aus Verzögerungsplatten und elektrooptischem Modulator (EOM) gedreht und auf die Probe geleitet. Allerdings befinden sich zwischen dem EOM und der Probe mehrere reflektierende Spiegel und Linsen sowie ein Strahlteiler. Falls der linear polarisierte Laser direkt nach dem EOM in alle Richtungen vergleichbar moduliert, ist bei der Probe eine starke Richtungsabhängigkeit zu erwarten. Dies wird durch eine Vermessung der Laserpolarisation direkt über der Probe überprüft und mithilfe der doppelbrechenden Plättchen kompensiert. Die Anregung sollte demnach für alle Moleküle unabhängig von der

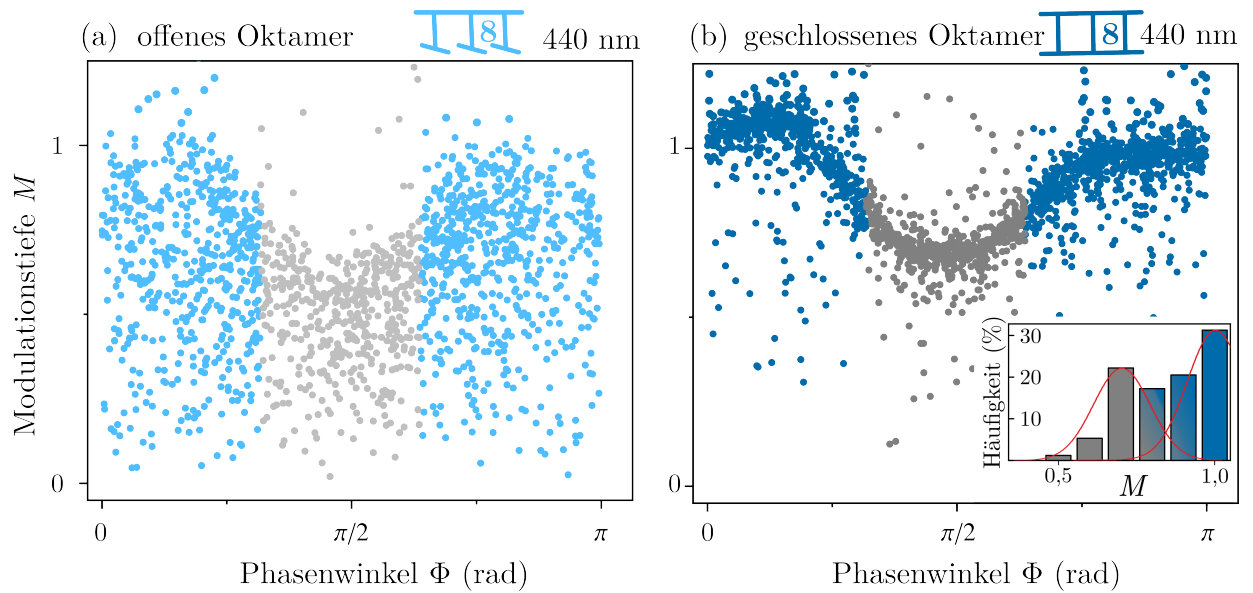


Abbildung A.2: Streudiagramm der Modulationstiefe M von offenen (a) und geschlossenen (b) Oktamer-Leitern in Abhängigkeit von der Phase Φ . Es wurde eine Anregungswellenlänge von 440 nm gewählt. Ausgegraute Punkte im mittleren Bereich entsprechen den, in der selektiven Auswertung gelöschten Daten, welche etwa 30 % der insgesamt gemessenen Datenpunkte beschreiben.

Ausrichtung und damit dem Phasenwinkel Φ vergleichbar sein. Ein solches Vorgehen wird allerdings für die Emission aufgrund der deutlich niedrigeren Intensität nicht durchgeführt. Vergleichbar zur Anregung kann jedoch ein Einfluss des dichroitischen Strahlteilers sowie der Spiegel und Linsen in der Detektion erwartet werden.

Dies ist insbesondere bei der Betrachtung von besonders rigiden Strukturen wie beispielsweise dem geschlossenen Oktamer in A.2(b) auffällig. Durch das beschriebene Messartefakt wird die gemessene Modulationstiefe des Moleküls im Mittel signifikant verringert. Die Betrachtung von M in einem Histogramm resultiert in einer bimodal erscheinenden Verteilung, was im Einsatzbild von Abbildung A.2(b) dargestellt ist. Die Moleküle mit einem Phasenwinkel von etwa 1-2 rad (grau) besitzen eine Verteilung um $M = 0,7$ während die Oktamere mit einem geringeren oder höherem Φ (dunkelblau) eine Verteilung um $M = 1$ aufweisen.

Um die Anregungsanisotropie möglichst realitätsgetreu wiederzugeben, werden die grau dargestellten Datenpunkte mit einem Phasenwinkel zwischen 1 und 2 rad gelöscht. Dies verringert die Anzahl der im Haupttext dargestellten Daten um etwa ein Drittel, ist jedoch im Rahmen der insgesamt hohen Anzahl an gemessenen Molekülen vertretbar. Indem diese selektive Auswertung für alle untersuchten Modellsysteme gleichermaßen durchgeführt wird, bleibt eine Vergleichbarkeit zwischen den Datensätzen erhalten.

In Abbildung A.3 wird ein zu Abb. A.2 vergleichbarer Datensatz nach Anregung mit einer Wellenlänge von 405 nm gezeigt. Auch hier ist eine Variation der maximalen Modulationstiefe M mit dem Phasenwinkel Φ erkennbar. Diese fällt etwas anders aus, als für die Anregung mit 440 nm, was auf den unterschiedlichen dichroitischen Spiegel zurückgeführt werden kann. Der Vergleich bekräftigt zusätzlich, dass es sich um ein durch den Messaufbau bedingtes Artefakt handelt, welches unabhängig von der verwendeten Wellenlänge auftritt.

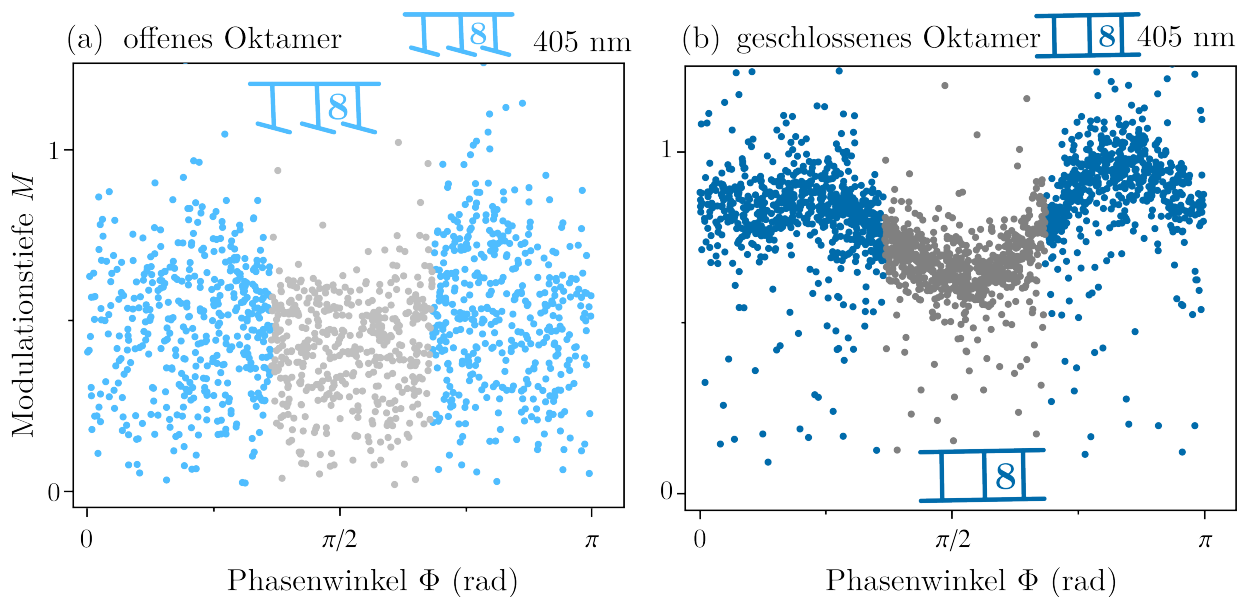


Abbildung A.3: Streudiagramm der Modulationstiefe M von offenen (a) und geschlossenen (b) Oktamer-Leitern in Abhängigkeit von der Phase Φ . Es wurde eine Anregungswellenlänge von 405 nm gewählt. Ausgegraute Punkte im mittleren Bereich entsprechen den in der selektiven Auswertung gelöschten Daten, welche etwa 30% der insgesamt gemessenen Datenpunkte beschreiben.

Die Daten zur Modulationstiefe aus Abbildung A.3 unterstützen ferner die im ersten Abschnitt des Anhang A beschriebene Abhängigkeit der gemessenen Modulationstiefe von der Wellenlänge. Auch hier ist eine signifikante Verringerung der M -Werte von Oktameren im Vergleich zu den, bei 440 nm gemessenen Werten aus Abb. A.2(a) erkennbar. Auch die geschlossenen Leitern in A.3(b) weisen im Vergleich zu A.2(b) eine verstärkte Streuung zu niedrigeren Werten auf. Es kann geschlossen werden, dass eine Absorption durch Leiterholmen bzw. offene Segmente zu einer verringerten gemessenen Modulationstiefe führt. Für eine Bestimmung der Rigidität von Leiterholmen mithilfe der Anregungsanisotropie muss daher eine höhere Wellenlänge (440 nm) verwendet werden.

Vergleich der Anregungsanisotropie zwischen konfokalen oder Weitfeldmessungen

Zuletzt soll im Rahmen zusätzlicher Messungen zur Anregungsmodulation ein Vergleich zwischen beiden verwendeten Methoden stattfinden. Die Bestimmung der konfokalen Daten, wie auch die Weitfeldmessung erfolgt nach Anregung mit einer Wellenlänge von 405 nm, weshalb die bestimmte Modulationstiefe etwas niedriger ausfällt als in den Datensätzen aus Kapitel 5. Eine Betrachtung der dargestellten Histogramme ermöglicht es, die methodisch bedingten Unterschiede und damit die Vor- und Nachteile beider Methoden kurz herauszuarbeiten. Es stellt sich auch insbesondere die Frage, welche der beiden Methoden eine adäquate Darstellung der als vollständig rigide angenommenen Leitern bietet.

So ist zunächst erkennbar, dass die konfokal bestimmte Modulationstiefe in A.4(a) kaum Werte bei $M = 1$ aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Messung die Ausrichtung der Moleküle in z-Richtung der Probe ebenfalls eine Rolle spielt. Durch konfokale Anregung kann ein Molekül, welches eine Ausrichtung in z-Richtung aufweist eine Verringerung der Modulationstiefe erfahren, obwohl es rigide ist. Bei der Weitfeldmessung wird durch die parallele Anregung keine Detektion einer z-Komponente ermöglicht. Eine Kippung wird demnach kompensiert und es werden Werte von $M = 1$ erreicht. Zusätzlich muss an dieser Stelle die, im vorherigem Kapitel erwähnte Abhängigkeit der Modulationstiefe vom Phasenwinkel Φ berücksichtigt werden. Obwohl die Phase für die dargestellten Daten nicht bestimmt wurde, kann für die konfokal ermittelte Modulationstiefe eine Abhängigkeit erwartet werden, was zu einer zusätzlichen Verringerung der M -Werte führt. Für die Weitfeldmessungen wurde eine selektive Phasenauswertung durchgeführt und Werte mit $\Phi = 1,15 - 2,15$ rad ausgeschlossen.

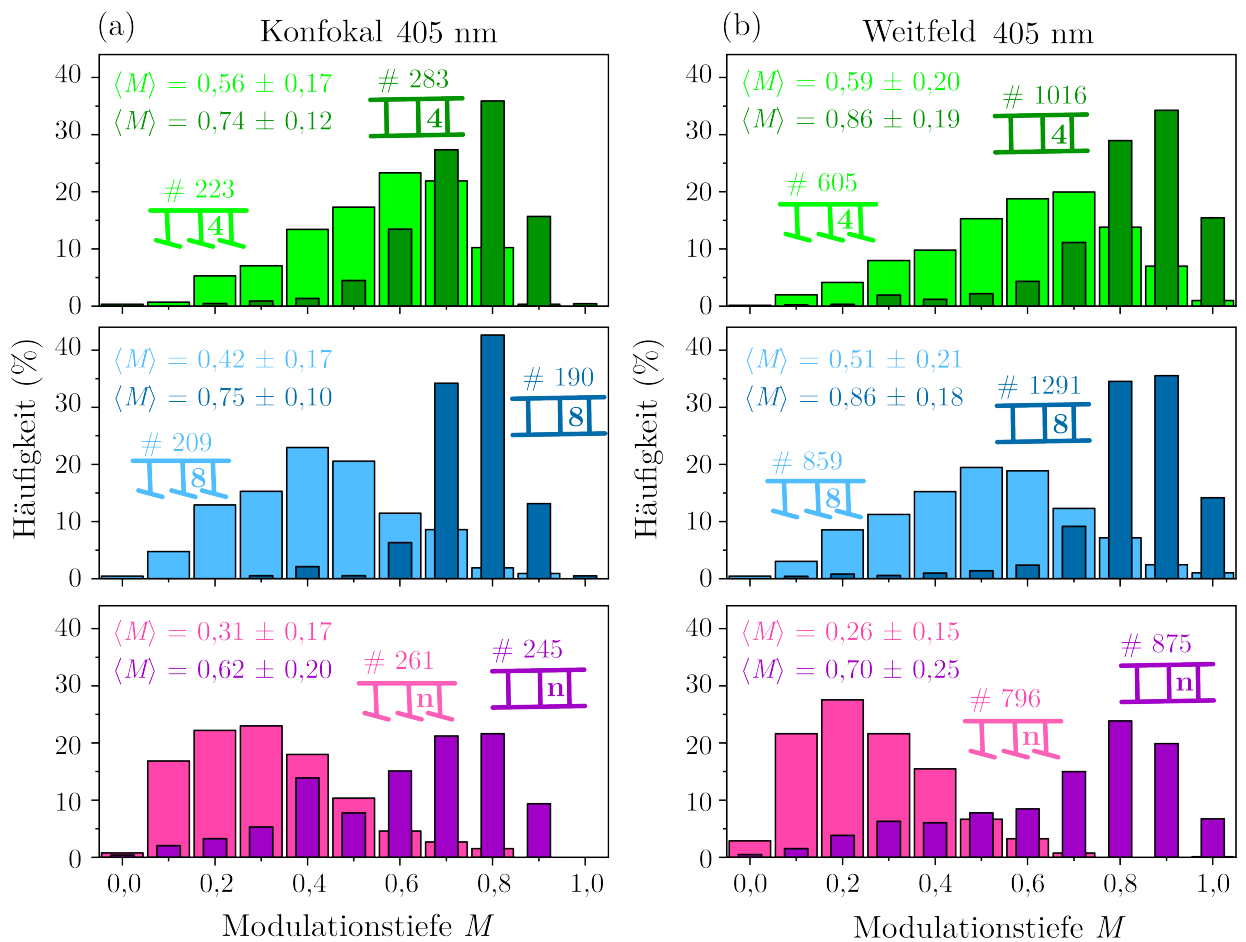


Abbildung A.4: Vergleich der, mit unterschiedlicher Methoden gemessenen, Anregungsmodulation von Leiternmolekülen bei Anregung mit 405 nm. (a) Mithilfe des konfokalen Aufbaus gemessene Modulationstiefe M aller offenen und geschlossenen Leiterstrukturen. Für jedes Histogramm wird die Anzahl vermessener Moleküle und ein Mittelwert mit Standardabweichung angegeben. (b) Mit dem Weitfeldaufbau bestimmte Modulationstiefe der Makromoleküle.

Die Weitfeldmessungen in A.4(b) zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass die maximal mögliche Modulationstiefe $M = 1$ erreicht werden kann. Bei dieser Methode werden allerdings Bilder von mehreren Molekülen gleichzeitig mithilfe einer EMCCD-Kamera aufgenommen. Anschließend werden diese Moleküle als 5×5 -Pixel große Bereiche gekennzeichnet und die Intensität innerhalb dieser Pixel über die Zeit verglichen. Eine solche Herangehensweise ist besonders bei der Betrachtung von Molekülen, welche keine hohe Photolumineszenz aufweisen nachteilig. Die einzelnen Moleküle im Bild der EMCCD-Kamera sind kaum von Hintergrund zu unterscheiden, was die Auswertung anfällig für Fehler macht. Zudem kann die Anregungsleistung bei Weitfeldmessungen nicht beliebig erhöht werden, um die niedrige PL-Intensität zu kompensieren. Unabhängig davon, dass auch das Hintergrundsignal verstärkt wird, ist damit eine Beschleunigung des irreversiblen Photobleichens verbunden. Für die Weitfeldmessung ist jedoch eine Messdauer von etwa 210 s notwendig. Im Gegensatz dazu erlaubt die konfokale Methode ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis und die Detektoren eine bessere Zeitauflösung. Durch Wahl einer höheren Frequenz des EOM kann die Modulation der Intensität in wesentlich kürzerer Zeit von wenigen Sekunden bestimmt werden. Diese Auswertung ist damit deutlich weniger fehlerbehaftet. Im Rahmen der konfokalen Messung wird die Modulationstiefe für jedes Molekül einzeln bestimmt, was eine entsprechend längere Mess- und Auswertzeit bedingt. Die Weitfeldmessung erlaubt eine gleichzeitige Vermessung und Auswertung mehrerer einzelner Moleküle, wodurch eine höhere Statistik erreicht wird.

Unter Berücksichtigung dieser Unterschiede erlauben beide Methoden einen adäquaten Vergleich der Histogramme untereinander. So sind in allen Fällen die Verhaltensweisen offener und geschlossener Strukturen vergleichbar. Um vollständig rigide Systeme ihrer Morphologie gerecht darzustellen, ist jedoch die Weitfeldmessung als geeigneter einzustufen. Da die Intensität dieser makroskopischen Modellsysteme ausreichend hoch ist, wird diese Methode in Kapitel 5 bevorzugt gewählt. Für die Modellsysteme in Kapitel 6 wird aufgrund der geringeren Größe und Intensität der Emission die konfokale Darstellung verwendet.

Anhang B

Dieser Anhang zeigt, dass mithilfe der Lösungsmitteldampfhandlung auch J-Aggregate mit einer höheren Modulationstiefe hergestellt werden können, als in Abbildung 7.3(b) gezeigt wurde. Die in dieser Abbildung vorgestellten Daten legen nahe, dass die Morphologie der J-Aggregate im Vergleich zu den H-Aggregaten deutlich ungeordneter ist.

Unterschiede in der strukturellen Anordnung von Aggregaten sind auf die starke Sensibilität der Lösungsmitteldampfbehandlung gegenüber Änderungen der Anfangskonzentration zurückzuführen. Wie in Kapitel 4 vorgestellt, hängt die Ostwald-Reifung der Aggregate besonders vom Verhältnis der verwendeten Lösungsmittel ab. In Abbildung 4.5 wurde angenommen, dass die Konzentration immer konstant ist, was bei der Herstellung realer Proben nicht möglich ist. Es wird versucht durch Betrachtung von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Bildausschnitten eine annähernd vergleichbare Anfangskonzentration für alle Proben zu gewährleisten. Weiterhin werden Spektren der Moleküle nach Aggregation (bei Raumtemperatur) aufgenommen, um festzustellen, ob eine gewünschte Veränderung von E_{Peak} , $\delta\Gamma$ und V_{PL} im Vergleich zu einzelnen Molekülen stattgefunden hat. Dies ist ausreichend um eine kohärente J-Kopplung zu identifizieren, wie durch die Untersuchungen in den Kapiteln 5-7 gezeigt wurde. Allerdings konnte für multimolekulare Nanopartikel aus PPEB₂ in Abschnitt 7.2 ebenso gezeigt werden, dass die J-Kopplung nicht unbedingt von der Morphologie des gesamten Partikels abhängig sein muss. Vielmehr ist die gerade Ausrichtung einzelner Polymerketten essentiell.

Es werden daher weitere Proben von PPEB₂-Aggregaten mithilfe der Lösungsmitteldampfbehandlung hergestellt und die Modulationstiefe, Lebensdauer sowie das Photonen-Antibunching vermessen. Zu Vergleichszwecken werden auch einzelne Polymerketten von PPEB₂ und zusätzliche Aggregate aus PPEB₁-Molekülen betrachtet. Ein Histogramm der konfokal gemessenen M -Werte neuer Proben ist in Abbildung B.1(a) dargestellt. Aufgrund der Messmethode werden im Gegensatz zu den im Haupttext dargestellten Daten keine Werte von $M = 1$ erreicht und die Modulationstiefe etwas zu geringeren Werten verschoben. Dies äußert sich insbesondere bei Betrachtung der einzelnen Moleküle (blau). Diese weisen mit einem Mittelwert mit Standardabweichung von $0,35 \pm 0,18$ eine deutliche Verschiebung zu geringeren Werten im Vergleich zu den mit Weitfeld gemessenen Daten ($\langle M_{\text{Einzel}} \rangle = 0,45$) auf. Die breite Verteilung der Werte ist, abgesehen von der durch die Messmethode bedingten Verschiebung, jedoch vergleichbar zu Abbildung 7.3(a). J-gekoppelte PPEB₂-Aggregate (orange) zeigen in dieser Messung jedoch eine zu den PPEB₁-Nanopartikeln (rot) ähnlich hohe Modulationstiefe mit einem Mittelwert von $\langle M \rangle = 0,67 \pm 0,14$. In dieser Messung ist demnach eine signifikante Abweichung der Modulationstiefe von J-Aggregaten im Vergleich zu Abbildung 7.3(b) erkennbar. Unter Berücksichtigung der Messmethode (konfokal) kann sogar gefolgert werden, dass sowohl J- wie auch HJ-Aggregate in dieser Untersuchung einer geordneteren Morphologie aufweisen als die PPEB₁-Nanopartikel in Abschnitt 7.1.1.

Es muss überprüft werden, ob in PPEB₂-Aggregaten mit hoher Modulationstiefe dennoch nur eine intramolekulare J-Kopplung stattfindet und die erhöhte Morphologie nicht auf eine

H-Kopplung, beispielsweise aufgrund defekter Seitenketten, zurückzuführen ist. Dazu wird für jedes Molekül der Histogramme in B.1(a) die Fluoreszenzlebensdauer τ bestimmt und in Abbildung B.1(b) als Streudiagramm gegen M aufgetragen. Um die signifikant erhöhten Werte für HJ-Aggregate (rot) übersichtlich darstellen zu können, wird eine logarithmische Skalierung gewählt. Im Vergleich zu den einzelnen Molekülen (blau) ist eine eindeutige Verringerung von τ für die PPEB₂-Aggregate sowie eine erhöhte Fluoreszenzlebensdauer für die Nanopartikel aus PPEB₁ erkennbar. Die Mittelwerte von τ sind mit Standardabweichung für alle drei Systeme in der Grafik mit angegeben. Es kann geschlossen werden, dass es sich bei den PPEB₂-Aggregaten um J-gekoppelte Nanopartikel mit hoher struktureller Ordnung der Agglomerate handelt. Dennoch wird durch die vergrößerten Seitenketten im Vergleich zu PPEB₁ eine intermolekulare Kopplung verhindert.

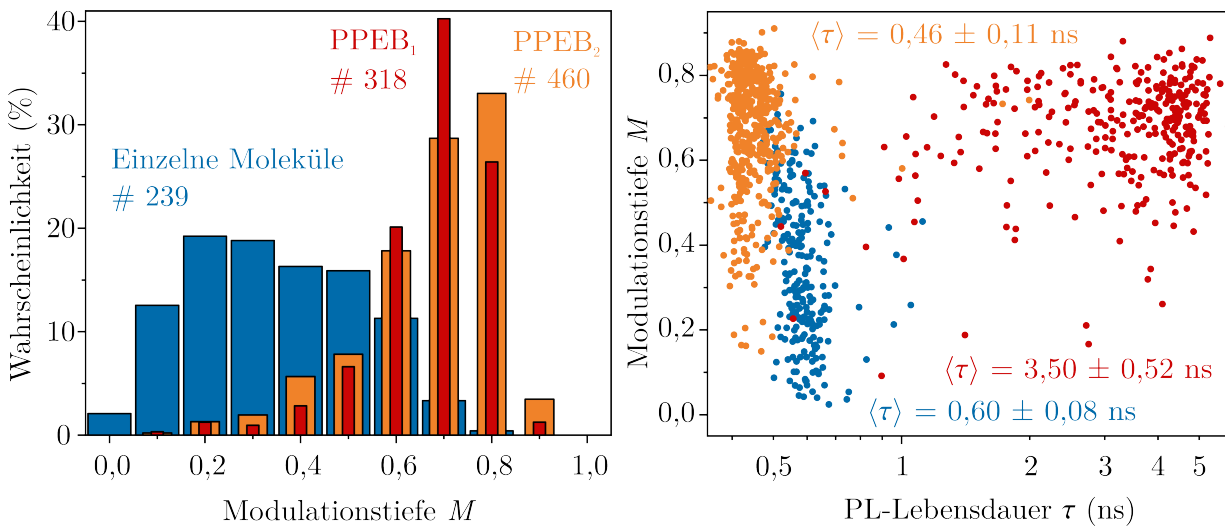


Abbildung B.1: (a) Vergleich der Modulationstiefe von einzelnen PPEB₂ Polymeren (blau) mit ihren Aggregaten (orange). Zusätzlich wird M für PPEB₁-Nanopartikel (rot) betrachtet. Die Anzahl der jeweils vermessenen Moleküle wird für jede Verteilung mit angegeben. (b) Auftragung der Modulationstiefe gegen die Lebensdauer τ von einzelnen Molekülen sowie Aggregaten aus PPEB₂ und PPEB₁. Für einen übersichtlichen Vergleich wird eine logarithmische x-Achse gewählt.

Zuletzt wird überprüft, wie sich die geordnete Morphologie auf die Anzahl gleichzeitiger Emittter auswirkt. Dies wird in Abbildung B.2 durch Betrachtung des Photonen-Antibunching in einem Histogramm dargestellt, wobei die N_Z/N_L -Werte für 207 J-gekoppelte Aggregate (orange) und 191 einzelne Polymere (blau) verglichen werden. Das N_Z/N_L -Verhältnis der einzelnen Moleküle ist vergleichbar mit bereits veröffentlichten Werten aus Referenz [75]. Die PPEB₂-Aggregate zeigen eine signifikante Verringerung im Vergleich zu den in Referenz [79] veröffentlichten Daten ($N_Z/N_L \sim 0,75$). Bei Raumtemperatur verhalten sich diese Partikel im Mittel wie Einzelphotonenemitter ($\langle N_Z/N_L \rangle = 0,27 \pm 0,16$).

Dieses Verhalten kann auf einen schnellen Energietransfer im Agglomerat, vergleichbar zu HJ-Aggregaten zurückgeführt werden, deren Photonenkorrelation in Referenz [168] untersucht wurde. Da auch die Modulationstiefe der HJ-Aggregate in Abbildung B.1 höher ausfällt als diejenige in Referenzen [79] und [168] kann angenommen werden, dass sich auch die Anzahl der Moleküle pro Aggregat etwas unterscheidet und die neu hergestellten Proben etwas kleiner ausfallen. Solche Diskrepanzen sind auf die Herstellung der Aggregate

durch Lösungsmitteldampfbehandlung zurückzuführen und nur schwer beeinflussbar. Die Wahrscheinlichkeit gleich große und gleichermaßen geordnete Partikel herzustellen kann durch langwieriges Erstellen und Testen vieler Proben erhöht werden und resultiert meist in einer Morphologie wie in den Referenzen [79] und [168] vorgestellt wurde. Nur die Herstellung so geordneter Partikel, wie in Abbildung B.1 ist kaum reproduzierbar, weshalb die Daten im Hauptteil der Arbeit nicht berücksichtigt sind. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass trotz der unterschiedlichen Morphologie und Photonenkorrelation eine Ausbildung von H-Kopplung in PPEB₁ und J-Kopplung in PPEB₂ stattfindet.

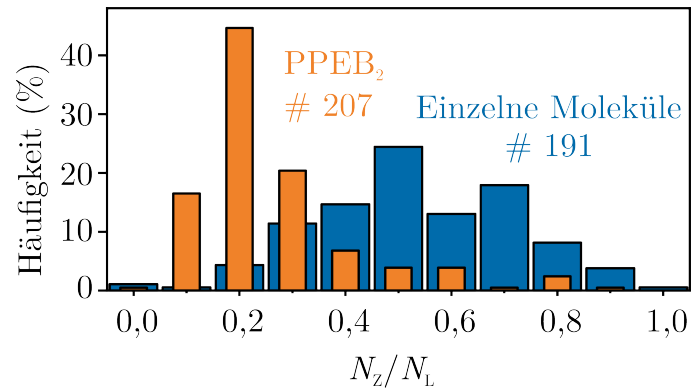


Abbildung B.2: Photon-Antibunching-Verhältnis von PPEB₂-Nanopartikeln (orange) und einzelnen Molekülen (blau) in einem Histogramm. Es wird die Anzahl der enthaltenen Datenpunkte für jede Verteilung in der entsprechenden Farbe mit angegeben.

Anhang C

Die bei Tieftemperatur vorgeschlagene Einteilung in vier Kategorien I-IV kann auch in den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren von PPEB₁-Nanopartikeln nachvollzogen werden. Dazu sind die in Abbildung 7.4(d) vorgestellten Spektren ebenfalls nach der Energie des höchstenergetischen Peaks sortiert worden und mit einer Sortierungs-Nummer in der Farbkontur C.1 dargestellt. Obwohl fast alle Spektren einen thermisch aktivierten 0-0-Übergang aufweisen ist die Aufteilung in vier Kategorien analog zu den Tieftemperaturdaten der Farbkontur in Abbildung 7.11(b) möglich. Es sind bei genauer Beobachtung die entsprechenden Merkmale der spektralen Formen erkennbar (siehe Abschnitt 7.2.3 und 7.2.4). Die in Kapitel 7.3.3 gefolgerte Zuordnung zu verschiedenen Morphologien kann mit den gewonnenen Erkenntnissen daher auch bei Raumtemperatur gemacht werden. Da diese Spektren methodisch leichter zu vermessen sind, wird dadurch eine schnelle Beurteilung der Qualität von HJ-Aggregaten in einer vorliegenden Probe ermöglicht.

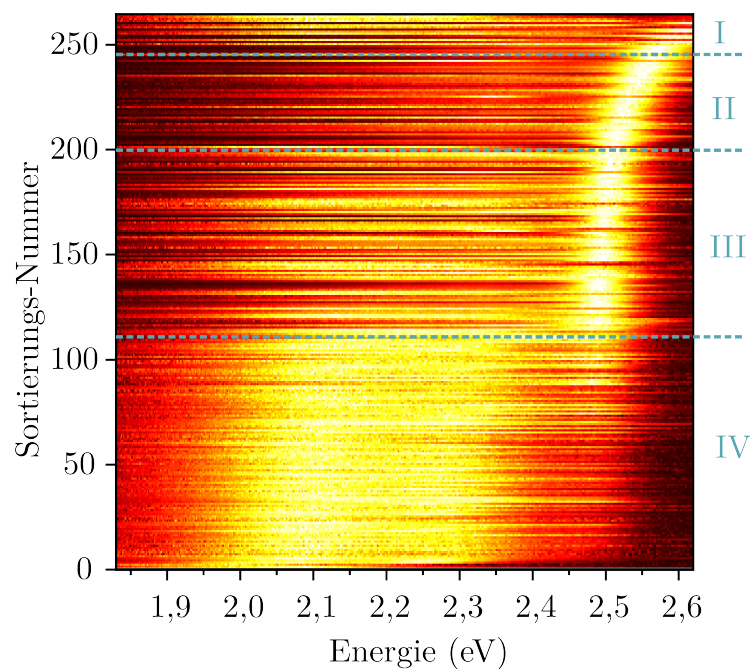


Abbildung C.1: Nach der Energie des höchstenergetischen Peaks sortierte Spektren von HJ-Aggregaten in einer Farbkontur. Die bei Raumtemperatur gemessenen Daten erlauben eine zu Tieftemperaturmessungen vergleichbare Einteilung in vier Kategorien I-IV, welche durch gestrichelte cyanfarbene Linien abgegrenzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] o.V. Chips in a Crisis. *Nat. Electron.* **4**, 317 (2021).
- [2] Köllner, C. Das müssen Sie zur Halbleiter-Krise wissen. *www.springerprofessional.de* (2021).
- [3] Hemetsberger, W. 2021 und danach: Die europäische Solarindustrie muss wieder glänzen. *www.pv-magazine.de* (2021).
- [4] Harris, R. Moderne Physik. *Pearson Deutschland GmbH* (2013).
- [5] Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105** (13), 136805 (2010).
- [6] Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y., Li, T., Kim, J., Chim, C.-Y., Galli, G., Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **10** (4), 1271-1275 (2010).
- [7] Chaves, A., Azadani, J.G., Alsaman, H., da Costa, D. R., Frisenda, R., Chaves, A. J., Song, S. H., Kim, Y. D., He, D., Zhou, J., Castellanos-Gomez, A., Peeters, F. M., Liu, Z. Hinkle, C. L., Oh, S.-H., Ye, P. D., Knoester, S. J., Lee, Y. H., Avouris, P., Wang, X., Low, T. Bandgap Engineering of Two-Dimensional Semiconductor Materials. *npj 2D Mater. Appl.* **4** (1), 29 (2010).
- [8] Tongay, S, Zhou, J., Ataca, J., Lo, K., Matthews, T. S., Li, J. B., Grossman, J. C., Wu, J. Q. Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett.* **12** (11), 5576-5580 (2012).
- [9] Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **116** (22), 13279-13412 (2016).
- [10] AlSalhi, M. S., Alam, J., Dass, L. A., Raja, M. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. *Int. J. Mol. Sci.* **12** (3), 2036-2054 (2011).
- [11] Gong, X., Ma, W., Ostrowski, J. C., Bazan, G. C., Moses, D., Heeger, A. J. White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blends. *Adv. Mater.* **16** (7), 615-619 (2004).
- [12] Hide, F., Díaz-García, M. A., Schwartz, B. J., Heeger, A. J. New Developments in the Photonic Applications of Conjugated Polymers. *Acc. Chem. Res.* **30** (10), 430-436 (1997).
- [13] Reineke, S., Thomschke, M., Lüssem, B., Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes: Status and Perspective. *Rev. Mod. Phys.* **85** (3), 1245-1293 (2013).
- [14] Moliton, A., Hiorns, R. C. Review of Electronic and Optical Properties of Semiconducting π -Conjugated Polymers: Applications in Optoelectronics. *Polym. Int.* **53** (10), 1397-1412 (2004).

- [15] Chen D., Pei Q. Electronic Muscles and Skins: A Review of Soft Sensors and Actuators. *Chem. Rev.* **117** (17), 11239-11268 (2017).
- [16] Clarke, T. M., Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **110** (11), 6736-6767 (2010).
- [17] Trung, T. Q., Lee, N.-E. Recent Progress on Stretchable Electronic Devices with Intrinsically Stretchable Components. *Adv. Mater.* **29** (3), 1603167 (2017).
- [18] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **347** (6293), 539-541 (1990).
- [19] Peter, K., Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E. Organische Chemie. *Wiley-VCH, Weinheim* (2005).
- [20] König, B., Butenschön, H. Organische Chemie. *Wiley-VCH, Weinheim* (2007).
- [21] Staudinger v H. Zur Nomenklatur auf dem Gebiet der Makromoleküle. *Die Makromolekulare Chemie* **9** (1), 221-240 (1953).
- [22] Dai, Z., Ai, T., Zhou, Q., Zhang, H. Editorial: Design, Synthesis, and Application of Novel π -conjugated Materials-Part II. *Front. Chem.* **9** (2021).
- [23] Patil, A. O., Heeger, A. J., Wudl, F. Optical Properties of Conducting Polymers. *Chem. Rev.* **88** (1), 183-200 (1988).
- [24] Reddinger, J. L., Reynolds, J. R. Molecular Engineering of π -Conjugated Polymers, in Radical Polymerisation Polyelectrolytes. *Adv. Polym. Sci.* **145** (1999).
- [25] Lemmer, U., Heun, S., Mahrt, R. F., Scherf, U., Hopmeier, M., Siegner, U., Göbel, E. O., Müllen, K., Bässler, H. Aggregate Fluorescence in Conjugated Polymers. *Chem. Phys. Lett.* **240** (4), 373-378 (1995).
- [26] Li, Q.-Y., Yao, Z.-F., Wang, J.-Y., Pei, J. Multi-Level Aggregation of Conjugated Small Molecules and Polymers: From Morphology Control to Physical Insights. *Rep. Prog. Phys.* **84** (7), 076601 (2021).
- [27] Schwoerer, M. Organische Elektronik, in: Physik im 21. Jahrhundert: Essays zum Stand der Physik. *Springer-Verlag* (2011).
- [28] Nguyen, T.-Q., Kwong, R. C., Thompson, M. E., Schwartz, B. J. Improving the Performance of Conjugated Polymer-based Devices by Control of Interchain Interactions and Polymer Film Morphology. *Appl. Phys. Lett.* **76** (17), 2454-2456 (2000).
- [29] Moons, E. Conjugated Polymer Blends: Linking Film Morphology to Performance of Light Emitting Diodes and Photodiodes. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (47), 12235-12260 (2002).
- [30] Barford, W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers. *Oxford University Press* (2005).
- [31] Valeur, B., Berberan-Santos, M. N. Molecular Fluorescence. *Wiley-VCH, Weinheim* (2012).

- [32] Frenkel, J. On the Transformation of Light Into Heat in Solids. *Phys. Rev.* **37** (1), 17-44 (1931).
- [33] Liang, W. Y. Excitons. *Phys. Educ.* **5** (4), 226-228 (1970).
- [34] Davydov, A. S. Theory of Molecular Excitons. *Plenum, New York.* (1971).
- [35] Abe, S., Schreiber, M., Su, W. P., Yu, J. Excitons and Nonlinear Optical Spectra in Conjugated Polymers. *Phys. Rev. B* **45** (16), 9432-9435 (1992).
- [36] Yaron, D., Silbey, R. Effects of Electron Correlation on the Nonlinear Optical Properties of Polyacetylene. *Phys. Rev. B* **45** (20), 11655-11666 (1992).
- [37] McRae, E. G., Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *J. Chem. Phys.* **28** (4), 721-722 (1958).
- [38] Kasha, M. Relation between Exciton Bands and Conduction Bands in Molecular Lamellar Systems. *Rev. Mod. Phys.* **31** (1), 162-169 (1959).
- [39] Kasha, M., Rawls, H. R., El-Bayoumi, M. A. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **11** (3-4), 371-392 (1965).
- [40] Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiat. Res.* **20** (1), 55-70 (1963).
- [41] Hestand, N. J., Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem. Rev.* **118** (15), 7069-7163 (2018).
- [42] Jelley, E. E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* **138** (3502), 1009-1010 (1936).
- [43] Scheibe, G. Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache. *Angew. Chem-Ger. Edit.* **50** (11), 212-219 (1937).
- [44] Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14-19 (1950).
- [45] Chaudhuri, D., Li, D., Che, Y., Shafran, E., Gerton, J. M., Zang, L., Lupton, J. M. Enhancing Long-Range Exciton Guiding in Molecular Nanowires by H-Aggregation Lifetime Engineering. *Nano Lett.* **11** (2), 488-492 (2010).
- [46] Das, S., Kamat, P. V. Can H-Aggregates Serve as Light-Harvesting Antennae? Triplet-Triplet Energy Transfer between Excited Aggregates and Monomer Thionine in Aerosol-OT Solutions. *J. Phys. Chem. B* **103** (1), 209-215 (1999).
- [47] Dicke, R. H. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Phys. Rev.* **93** (1), 99-110 (1954).
- [48] Fidler, H., Knoester, J., Wiersma, D. A. Superradiant Emission and Optical Dephasing in J-Aggregates. *Chem. Phys. Lett.* **171** (5), 529-536 (1990).
- [49] Einfeld, A., Marquardt, C., Paulheim, A., Sokolowski, M. Superradiance from Two Dimensional Brick-Wall Aggregates of Dye Molecules: The Role of Size and Shape for the Temperature Dependence. *Phys. Rev. Lett.* **119** (9), 097402 (2017).

- [50] Yamagata, H., Hestand, N. J., Spano, F. C., Köhler, A., Scharsich, C., Hoffmann, S. T., Bassler, H. The Red-Phase of Poly 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene (MEH-PPV): A Disordered HJ-Aggregate. *J. Chem. Phys.* **139** (11), 114903 (2013).
- [51] Yamagata, H., Spano, F. C. Interplay between Intrachain and Interchain Interactions in Semiconducting Polymer Assemblies: The HJ-Aggregate Model. *J. Chem. Phys.* **136** (18), 184901 (2012).
- [52] Spano, F. C., Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 477-500 (2014).
- [53] Hellmann, C., Paquin, F., Treat, N. D., Bruno, A., Reynolds, L. X., Haque, S. A., Stavrinou, P. N., Silva, C., Stingelin, N. Controlling the Interaction of Light with Polymer Semiconductors. *Adv. Mater.* **25** (35), 4906-4911 (2013).
- [54] Roehling, J. D., Arslan, I., Moulé, A. J. Controlling Microstructure in Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers. *J. Mater. Chem.* **22** (6), 2498-2506 (2012).
- [55] Scharsich, C., Lohwasser, R. H., Sommer, M., Asawapirom, U., Scherf, U., Thelakkat, M., Neher, D., Köhler, A. Control of Aggregate Formation in Poly(3-hexylthiophene) by Solvent, Molecular Weight, and Synthetic Method. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **50** (6), 442-453 (2012).
- [56] Niles, E. T., Roehling, J. D., Yamagata, H., Wise, A. J., Spano, F. C., Moulé, A. J., Grey, J. K. J-Aggregate Behavior in Poly-3-hexylthiophene Nanofibers. *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2), 259-263 (2012).
- [57] Rossi, G., Chance, R. R., Silbey, R. Conformational Disorder in Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.* **90** (12), 7594-7601 (1989).
- [58] Hu, D., Yu, J., Wong, K., Bagchi, B., Rossky, P. J., Barbara, P. F. Collapse of Stiff Conjugated Polymers with Chemical Defects into Ordered, Cylindrical Conformations. *Nature* **405** (6790), 1030-1033 (2000).
- [59] Moerner, W. E. A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry, and Biophysics. *J. Phys. Chem. B* **106** (5), 910-927 (2002).
- [60] Lupton, J. M. Single-Molecule Spectroscopy for Plastic Electronics: Materials Analysis from the Bottom-Up. *Adv. Mater.* **22** (15), 1689-1721 (2010).
- [61] Vanden Bout, D. A., Yip, W.-T., Hu, D., Fu, D.-K., Swager, T. M., Barbara, P. F. Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules. *Science* **277** (5329), 1074-1077 (1997).
- [62] Weston, K. D., Dyck, M., Tinnefeld, P., Müller, C., Herten, D. P., Sauer, M. Measuring the Number of Independent Emitters in Single-Molecule Fluorescence Images and Trajectories Using Coincident Photons. *Anal. Chem.* **74** (20), 5342-5349 (2002).
- [63] Brown, R. H., Twiss, R. Q. LXXIV. A New Type of Interferometer for Use in Radio Astronomy. *London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45** (366), 663-682 (1954).

- [64] Lupton, J. M., Vogelsang, J. Photon Correlations Probe the Quantized Nature of Light Emission from Optoelectronic Materials. *Appl. Phys. Rev.* **8** (4), 041302 (2021).
- [65] Basché, T., Moerner, W. E., Orrit, M., Talon, H. Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid. *Phys. Rev. Lett.* **69** (10), 1516-1519 (1992).
- [66] Newton, I. Opticks: or, A Treatise of the Reflections, Refractions, Inflexions and Colours of Light. *Sam. Smith and Benj. Walford, London* (1704).
- [67] Müller, M. Handyspektrometer zum Selberbauen. *www.ipp.mpg.de* (2022).
- [68] Siebert, F., Hildebrandt, P. Vibrational Spectroscopy in Life Science. *Wiley-VCH, Weinheim* (2012).
- [69] Brown, P. J., Thomas, D. S., Köhler, A., Wilson, J. S., Kim, J.-S., Ramsdale, C. M., Siringhaus, H., Friend, R. H. Effect of Interchain Interactions on the Absorption and Emission of Poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B.* **67** (6), 064203 (2003).
- [70] Higgins, D. A., Vanden Bout, D. A., Kerimo, J., Barbara, P.F. Polarization-Modulation Near-field Scanning Optical Microscopy of Mesostuctured Materials. *J. Phys. Chem.* **100** (32), 13794-13803 (1996).
- [71] Meißner, S. A., Eder, T. Keller, T. J., Hofmeister, D. A., Spicher, S., Jester, S.-S., Vogelsang, J., Grimme, S., Lupton, J. M., Höger, S. Nanoscale π -conjugated ladders. *Nat. Commun.* **12** (1), 6614 (2021).
- [72] Stangl T., Wilhelm, P., Schmitz, D., Remmerssen, K., Henzel, S., Jester, S.-S., Höger, S., Vogelsang, J., Lupton, J. M. Temporal Fluctuations in Excimer-Like Interactions between π -Conjugated Chromophores. *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (8), 1321-1326 (2015).
- [73] Allolio C., Stangl, T., Eder, T., Schmitz, D., Vogelsang, J., Höger, S., Horinek, D., Lupton, J. M. H-Aggregation Effects between π -Conjugated Chromophores in Cofacial Dimers and Trimers: Comparison of Theory and Single-Molecule Experiment. *J. Phys. Chem. B* **122** (24), 6431-6441 (2018).
- [74] Eder, T., Vogelsang, J., Bange, S., Remmerssen, K., Schmitz, D., Jester, S.-S., Keller, T.J., Höger, S., Lupton, J.M. Interplay between J- and H-Type Coupling in Aggregates of π -Conjugated Polymers: A Single Molecule Perspective. *Angew. Chem-Int. Ed.* **58** (52), 18898-18902 (2019).
- [75] Stangl, T., Wilhelm, P., Remmerssen, K., Höger, S., Vogelsang, J., Lupton, J. M. Mesoscopic Quantum Emitters From Deterministic Aggregates of Conjugated Polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** (41), E5560-E5566 (2015).
- [76] Vogelsang, J., Adachi, T., Bazard, J., Vanden Bout, D.A., Barbara, P.F. Self-Assembly of Highly Ordered Conjugated Polymer Aggregates with Long-Range Energy Transfer. *Nat. Mater.* **10** (12), 942-946 (2011).
- [77] Vogelsang, J., Lupton, J. M. Solvent Vapor Annealing of Single Conjugated Polymer Chains: Building Organic Optoelectronic Materials from the Bottom Up. *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (11), 1503-1513 (2012).

- [78] Yang, J., Park, H., Kaufman, L. J. In Situ Optical Imaging of the Growth of Conjugated Polymer Aggregates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (7), 1826-1830 (2018).
- [79] Eder, T., Stangl, T., Gmelch, M., Remmersson, K., Laux, D., Höger, S., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Switching between H- and J-type Electronic Coupling in Single Conjugated Polymer Aggregates. *Nat. Commun.* **8** (1), 1641 (2017).
- [80] Eder, T., Kraus, D., Höger, S., Vogelsang, J., Lupton, J. M. Vibrations Responsible for Luminescence from HJ-Aggregates of Conjugated Polymers Identified by Cryogenic Spectroscopy of Single Nanoparticles. *ACS Nano* **16** (4), 6382-6393 (2022).
- [81] Karl, N. Growth and Electric Properties of High Purity Organic Molecular Crystals. *Jo. Cryst. Growth* **99** (1), 1009-1016 (1990).
- [82] Haken, H., Wolf, H. C. Molekülphysik und Quantenchemie. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg* (2006).
- [83] Bayliss, N. S. The Free-Electron Approximation for Conjugated Compounds. *Q. Rev. Chem. Soc.* **6** (4), 319-339 (1952).
- [84] Banwell, C. N., McCash, E. M. Molekülspektroskopie. *Oldenbourg Verlag* (1999).
- [85] Hildner, R., Lemmer, U., Scherf, U., van Heel, M., Köhler, J. Revealing the Electron-Phonon Coupling in a Conjugated Polymer by Single-Molecule Spectroscopy. *Adv. Mater.* **19** (15), 1978-1982 (2007).
- [86] Rebane, K. K. Impurity Spectra of Solids. *Plenum, New York* (1970).
- [87] Friedrich, J., Haarer, D. Photochemical Hole Burning: A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses. *Angew. Chem-Int. Ed.* **23**, 113-140 (1984).
- [88] Sauer, M., Hofkens, J., Enderlein, J. Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging. *Wiley-VCH, Weinheim* (2011).
- [89] Loudon, R. One-Dimensional Hydrogen Atom. *Am. J. Phys.* **27**, 649-655 (1959).
- [90] Brédas, J. L., Cornil, J., Heeger, A. J. The Exciton Binding Energy in Luminescent Conjugated Polymers. *Adv. Mat.* **8** (5), 447-452 (1996).
- [91] Fox, M. Quantum Optics. *Oxford University Press* (2006).
- [92] Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. *Springer US, Boston* (2006).
- [93] Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry. *University Science Books California, CA.* (1991).
- [94] Köhler, A., Wilson, J. S., Friend R. H. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Adv. Mater.* **14** (10), 701-707, (2002).
- [95] Demtröder, W. Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg* (2010).
- [96] Born, M., Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **389** (20), 457-484 (1927).

- [97] Demtröder, W. Molekülphysik - Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden. *Oldenbourg Verlag* (2013).
- [98] Friedrich, J., Haarer, D. Photochemical Hole Burning: A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses. *Angew. Chem-Int. Ed* **23** (2), 113-140 (1984).
- [99] Diehl, F.P. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylene-Farbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände. *Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation* (2011).
- [100] Barford, W. Exciton Transfer Integrals between Polymer Chains. *J. Chem. Phys.* **126**, 134905 (2007).
- [101] Lupton, J. M. Chromophores in Conjugated Polymers - All Straight? *ChemPhysChem* **13** (4), 901-907 (2012).
- [102] Bässler, H., Schweitzer, B. Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Conjugated Polymers and Oligomers. *Acc. Chem. Res.* **32** (2), 173-182 (1999).
- [103] Schwartz, B. J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation in Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** (1), 141-172 (2003).
- [104] Dykstra, T.E., Hennebicq, E., Beljonne, D., Gierschner, J., Claudio, G., Bittner, E. R., Knoester, J., Scholes, G.D. Conformational Disorder and Ultrafast Exciton Relaxation in PPV-family Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem B* **113** (3), 656-667 (2009).
- [105] Liu, S., Schnitz, D., Jester, S.-S., Borys, N. J., Höger, S., Lupton, J. M. Coherent and Incoherent Interactions between Cofacial Π -Conjugated Oligomer Dimers in Macrocycle Templates. *J. Phys. Chem. B* **117** (16), 4197-4203 (2012).
- [106] Chenu, A., Scholes, G. D. Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **66** (1), 69-96 (2015).
- [107] Nazir, A. Correlation-Dependent Coherent to Incoherent Transitions in Resonant Energy Transfer Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **103** (14), 146404 (2009).
- [108] Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 7-17 (1959).
- [109] Hofkens, J., Cotlet, M., Vosch, T., Tinnefeld, P., Weston, K. D., Ego, C., Grimsdale, A. Müllen, K., Beljonne, D., Brédas, J. L., Jordens, S., Schweitzer, G., Sauer, M., De Schryver, F. Revealing Competitive Förster-Type Resonance Energy-Transfer Pathways in Single Bichromophoric Molecules. *Proc. Natl. Ac. Sci.* **100** (23), 13146-13151 (2003).
- [110] Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **21** (5), 836-850 (1953).
- [111] Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **43** (3), 429-439 (2010).

- [112] Knapp, E. W. Lineshapes of Molecular Aggregates: Exchange Narrowing and Intersite Correlation. *Chem. Phys.* **85** (1), 73-82 (1984).
- [113] Fidler, H., Knoester, J., Wiersma, D. A. Optical Properties of Disordered Molecular Aggregates: A Numerical Study. *J. Chem. Phys.* **95** (11), 7880-7890 (1991).
- [114] Knoester, J. Nonlinear Optical Line Shapes of Disordered Molecular Aggregates: Motional Narrowing and the Effect of Intersite Correlations. *J. Chem. Phys.* **99** (11), 8466-8479 (1993).
- [115] Spano, F. C. Modeling Disorder in Polymer Aggregates: The Optical Spectroscopy of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *J. Chem. Phys.* **122** (23), 234701 (2005).
- [116] Meskers, S. C. J., Janssen, R. A. J., Haverkort, J. M., Wolter, J. H. Relaxation of Photo-Excitations in Films of Oligo-and Poly-(*para*-phenylene vinylene) Derivatives. *Chem. Phys.* **260** (3), 415-439 (2000).
- [117] Spano, F. C., Clark, J., Silva, C., Friend, R. H. Determining Exciton Coherence from the Photoluminescence Spectral Line Shape in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *J. Chem. Phys.* **130** (7), 074904 (2009).
- [118] Small, G. J. Herzberg-Teller Vibronic Coupling and Duschinsky Effect. *J. Chem. Phys.* **54** (8), 3300 (1971).
- [119] Robinson, G. W. Intensity Enhancements of Forbidden Electronic Transitions by Weak Intermolecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **46** (2), 572-585 (1967).
- [120] Petelenz, P. Davydov Splitting of Herzberg-Teller-Induced Vibronic Transitions. *Chem. Phys. Lett.* **240** (5-6), 605-609 (1995).
- [121] Wykes, M. Parambil, R., Beljonne, D., Gierschner, J. Vibronic Coupling in Molecular Crystals: A Franck-Condon Herzberg-Teller Model of H-Aggregate Fluorescence Based on Quantum Chemical Cluster Calculations. *J. Chem. Phys.* **143** (11), 114116 (2015).
- [122] Bittner, E. R., Karabunarliev, S., Herz, L. M. Theory of Non-Condon Emission from the Interchain Exciton in Conjugated Polymer Aggregates. *J. Chem. Phys.* **126** (19), 191102 (2007).
- [123] Lécuiller, R., Berréhar, J., Ganière, J. D., Lapersonne-Meyer, C., Lavallard, P., Schott, M. Fluorescence Yield and Lifetime of Isolated Polydiacetylene Chains: Evidence for a One-Dimensional Exciton Band in a Conjugated Polymer. *Phys. Rev. B* **66** (12), 125205 (2002).
- [124] Yamagata, H., Spano, F. C. Vibronic Coupling in Quantum Wires: Applications to Polydiacetylene. *J. Chem. Phys.* **135** (5), 054906 (2011).
- [125] Würsch D., Hofmann, F. J., Eder, T., Aggarwal, A. V., Idelson, A., Höger, S., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (22), 4451-4457 (2016).
- [126] Hall, D. B., Underhill, P., Torkelson, J. M. Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. *Polym. Eng. Sci.* **38** (12), 2039-2045 (1998).

- [127] Ehrt, D. Photoluminescence in Glasses and Glass Ceramics. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2**, 012001 (2009).
- [128] Dobrovinskaya, E. R. Lytvynov, L. A., Pishchik, V. Sapphire. *Springer US, Boston*, 55-176 (2009).
- [129] St. Croix, C. M., Shand, S. H., Watkins, S. C. Confocal Microscopy: Comparisons, Applications and Problems. *BioTechniques* **39** (6S), S2-S5 (2005).
- [130] Minsky, M. Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope. *Scanning* **10** (4), 128-138 (1988).
- [131] Orrit, M. Photon Statistics in Single Molecule Experiments. *Single Mol.* **5-6**, 255-265 (2002).
- [132] Yu, J., Lammi, R., Gesquiere, J., Barbara, P. F. Singlet-Triplet and Triplet-Triplet Interactions in Conjugated Polymer Single Molecules. *J. Phys. Chem. B* **109** (20), 10025-10034 (2005).
- [133] Brown R. H., Twiss R. Q. Correlation between Photons in Two Coherent Beams of Light. *Nature* **177** (4497), 27-29 (1956).
- [134] Camacho, R., Täuber, D., Scheblykin, I. G. Fluorescence Anisotropy Reloaded-Emerging Polarization Microscopy Methods for Assessing Chromophores' Organization and Excitation Energy Transfer in Single Molecules, Particles, Films, and Beyond. *Adv. Mat.* **31** (22), 1805671 (2019).
- [135] Thiessen, A., Würsch, D., Jester, S.-S., Aggarwal, A. V., Idelson, A., Bange, S., Vogelsang, J., Höger, S., Lupton, J. M. Exciton Localization in Extended π -Electron Systems: Comparison of Linear and Cyclic Structures. *Phys. Chem. B* **119** (30), 9949-9959 (2015).
- [136] Adachi, T., Brazard, J., Chokshi, P., Bolinger, J. C., Ganesan, V., Barbara, P. F. Highly Ordered Single Conjugated Polymer Chain Rod Morphologies. *J. Phys. Chem. C*, **114** 48, 20896-20902 (2010).
- [137] o.V. A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields. *Horiba UK Limited*.
- [138] Williams, A. T. R., Winfield, S. A., Miller, J. N. Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-Controlled Luminescence Spectrometer. *Analyst* **108** (1290), 1067-1071 (1983).
- [139] Ambrose, W. P., Moerner, W. E. Fluorescence Spectroscopy and Spectral Diffusion of Single Impurity Molecules in a Crystal. *Nature* **349** (6306), 225-227 (1991).
- [140] Yu, Z. H., Barbara, P. F. Low-Temperature Single-Molecule Spectroscopy of MEH-PPV Conjugated Polymer Molecules. *J. Phys. Chem. B* **108** (31), 11321-11326 (2004).
- [141] Sigrist, M. W. Festkörperlaser, in: Laser: Theorie, Typen und Anwendungen. *Springer-Verlag, New York* (2018).
- [142] Koechner, W. Solid-State Laser Engineering. *Springer-Verlag, New York* (2006).

- [143] Cook, R. F., Michaels, C. A. Review: Coefficients for Stress, Temperature, and Composition Effects in Fluorescence Measurements of Alumina. *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **122**, 43, (2017).
- [144] Bunz, U. H. F. Poly(aryleneethynylene)s. *Macromol. Rap. Commun.* **30** (9-10), 772-805 (2009).
- [145] Hündgen, M., Maier, K. A., Höger, S., Jester, S.-S. Supramolecular Nanopatterns of H-Shaped Molecules. *Chem. Commun.* **54** (75), 10558-10561 (2018).
- [146] Gaefke, G. Höger, S. 3-Cyanopropyl-diisopropylsilyl (CPDIPS) Acetylene, a More Stable Analogue of 3-Cyanopropyl-dimethylsilyl (CPDMS) Acetylene. *Synthesis* **14**, 2155-2157 (2008).
- [147] Vogelsang, J., Brazard, J., Adachi, T., Bolinger, J. C., Barbara, P. F. Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time. *Angew. Chem-Int. Ed* **50** (10), 2257-2261 (2011).
- [148] Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1-2), 35-50 (1961).
- [149] Peng, J., Kim, D. H., Knoll, W., Xuan, Yu., Binyao, Li., Han, Y. Morphologies in Solvent-Annealed Thin Films of Symmetric Diblock copolymer. *J. Chem. Phys.* **125** (6), 064702 (2006).
- [150] Traiphol, R., Sanguansat, P., Srikhirin, T., Kerdcharoen, T., Osotchan, T. Spectroscopic Study of Photophysical Change in Collapsed Coils of Conjugated Polymers: Effects of Solvent and Temperature. *Macromolecules* **39** (3), 1165-1172 (2006).
- [151] Walter, M. J., Lupton, J. M., Becker, K., Feldmann, J., Gaefke, G., Höger, S. Simultaneous Raman and Fluorescence Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains. *Phys. Rev. Lett.* **98** (13), 137401 (2007).
- [152] Walter, M.J. et al. Spatial Anticorrelation between Nonlinear White-Light Generation in Single Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (50), 16830-16831 (2008).
- [153] Gupta, S., Weiner, B. R., Nelson, W. H., Morell, G. Ultraviolet and Visible Raman Spectroscopic Investigations of Nanocrystalline Carbon Thin Films Grown by Bias-Assisted Hot-Filament Chemical Vapor Deposition. *J. Raman Spectrosc.* **34** (3), 192-198 (2003).
- [154] Vanhee S., Rulkens, R., Lehmann, U., Rosenauer, C., Schulze, M., Köhler, W., Wegner, G. Synthesis and Characterization of Rigid Rod Poly(*p*-phenylenes). *Macromolecules* **29** (15), 5136-5142 (1996).
- [155] Jeschke G., Sajid, M., Schulte, M., Ramezani, N., Volkov, A., Zimmermann, H., Godt, A. Flexibility of Shape-Persistent Molecular Building Blocks Composed of *p*-Phenylene and Ethynylene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **132** (29), 10107-10117 (2010).
- [156] Scherf U. Ladder-type Materials. *J. Mater. Chem.* **9** (9), 1853-1864 (1999).

- [157] Yu, L., Chen, M., Dalton, L. R. Ladder Polymers: Recent Developments in Syntheses, Characterization, and Potential Applications as Electronic and Optical Materials. *Chem. Mater.* **2** (6), 649-659 (1990).
- [158] Maeda, T., Furusho, Y., Sakurai, S.-I., Kumaki, J., Okoshi, K., Yashima, E. Double-Stranded Helical Polymers Consisting of Complementary Homopolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (25), 7938-7945 (2008).
- [159] Sugimoto, T., Suzuki, T., Shinkai, S., Sada, K. A Double-Stranded Helix by Complexation of Two Polymer Chains with a Helical Supramolecular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2), 270-271 (2007).
- [160] Swain, J. A., Iadevaia, G., Hunter, C. A. H-Bonded Duplexes based on a Phenylacetylene Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **140** (36), 11526-11536 (2018).
- [161] Schlüter, A.-D. Ladder Polymers: The New Generation. *Adv. Mat.* **3** (6), 282-291 (1991).
- [162] Henzel S., Becker, S., Hennen, D., Keller, T. J., Bahr, J., Jester, S.-S., Höger, S. Highly Strained Nanoscale Bicyclophane Monolayers Entering the Third Dimension: A Combined Synthetic and Scanning Tunneling Microscopy Investigation. *ChemPlusChem* **86** (6), 803-811 (2021).
- [163] Spicher, S., Grimme, S. Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems. *Angew. Chem-Int. Ed.* **59** (36), 15665-15673 (2020).
- [164] Brehm, M., Kirchner, B. TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories. *J. Chem. Inf. Model.* **51** (8), 2007-2023 (2011).
- [165] Lee, S.-L., Lin, N.-T., Liao, W.-C., Chen, C.-H., Yang, H.-C., Luh, T.-Y. Oligomeric Tectonics: Supramolecular Assembly of Double-Stranded Oligobisnorbornene Through π - π -Stacking. *Chem. Eur. J.* **15** (43), 11597-11600 (2009).
- [166] Houk, K. N., Liu, F. Holy Grails for Computational Organic Chemistry and Biochemistry. *Acc. Chem. Res.* **50** (3), 539-543 (2017).
- [167] Bannwarth C., Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Pracht, P., Seibert, J., Spicher, S., Grimme, S. Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods. [Wires Comput. Mol. Sci.] **11** (2), e1493 (2021).
- [168] Hedley, G. J., Schröder, T., Steiner, F., Eder, T., Hofmann, F. J., Bange, S., Laux, D., Höger, S., Tinnefeld, T., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Picosecond Time-Resolved Photon Antibunching Measures Nanoscale Excitation Motion and the True Number of Chromophores. *Nat. Commun.* **12** (1), 1327 (2021).
- [169] Müller, J. G., Lemmer, U., Raschke, G., Anni, M., Scherf, U., Lupton, J. M., Feldmann, J. Linewidth-Limited Energy Transfer in Single Conjugated Polymer Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **91** (26), 267403 (2003).
- [170] Lim, S.-H., Gong, X., Ostrowski, J., Bazan, G. C., Moses, D., Bardeen, C. J. Temperature Dependence of Electronic Energy Transfer From a Polymer Host to a Triplet Emitter in Light Emitting Diode Materials. *Chem. Phys. Lett.* **376**, 55-61 (2003).

- [171] Zhang, W., Li, J., Lei, H., Li, B. Temperature-Dependent Förster Resonance Energy Transfer From Upconversion Nanoparticles to Quantum Dots. *Opt. Express* **28** (8), 12450-12459 (2020).
- [172] Gulbinas, V., Chaschisvilis, M., Valkunas, L., Sundström, V. Excited State Dynamics of Phthalocyanine Films. *J. Phys. Chem.* **100** (6), 2213-2219 (1996).
- [173] Lin, H., Camacho, R., Tian, Y., Kaiser, T. E., Würthner, F., Scheblykin, I. G. Collective Fluorescence Blinking in Linear J-Aggregates Assisted by Long-Distance Exciton Migration. *Nano. Lett.* **10** (2), 620-626 (2010).
- [174] Bolinger, J. C., Traub, M. C., Brazard, J., Adachi, T., Barbara, P. F., Vanden Bout, D. A. Conformation and Energy Transfer in Single Conjugated Polymers. *Acc. Chem. Res.* **45** (11), 1992-2001 (2012).
- [175] Lin, J. D., Mikhnenko, O. V., Chen, J., Masri, Z., Ruseckas, A., Mikhailovsky, A., Raab, R. P., Liu, J., Blom, P. W., Loi, M. A., García-Cervera, C. J., Samuel, I. D., Nguyen, T. Systematic Study of Exciton Diffusion Length in Organic Semiconductors by Six Experimental Methods. *Mater. Horiz.* **1**, 280-285 (2014).
- [176] Moritsubo, S., Murai, T., Shimada, T., Marakami, Y., Chiashi, S., Maruyama, S., Kato, Y. K. Exciton Diffusion in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **104** (24), 247402 (2010).
- [177] Högele, A., Galland, C., Winger, M., Imamoğlu Photon Antibunching in the Photoluminescence Spectra of a Single Carbon Nanotube. *Phys. Rev. Lett.* **100** (21), 217401 (2008).
- [178] Guillet, T., Berréhar, J., Grousson, R., Kovensky, J., Lapersonne-Meyer, C., Schott, M., Voliotis, V. Emission of a Single Conjugated Polymer Chain Isolated in Its Single Crystal Monomer Matrix. *Phys. Rev. Lett.* **87** (8), 087401 (2001).
- [179] Haugeneder, A., Neges, M., Kallinger, C., Spirkl, W., Lemmer, U., Feldmann, J., Scherf, U., Harth, E., Gügel, A., Müllen, K. Exciton Diffusion and Dissociation in Conjugated Polymer/Fullerene Blends and Heterostructures. *Phys. Rev. B* **59** (23), 15346 (1999).
- [180] Halls, J. J. M., Pichler, K., Friend, R. H. Exciton Diffusion and Dissociation in a Poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ Heterojunction Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **68** (22), 3120 (1996).
- [181] Chapell, J., Lidzey, D. G., Jukes, P. C., Higgins, A. M., Thimpson, R. L., O'Connor, S., Grizzi, I., Fletcher, R., O'Brien, J., Geoghegan, M., Jones, R. A. L. Correlating Structure with Fluorescence Emission in Phase-Separated Conjugated-Polymer Blends. *Nat. Mater.* **2** (9), 616-621 (2003).
- [182] Laino, T., Mohamed, F., Laio, A., Parrinello, M. An Efficient Real Space Multirigid QM/MM Electrostatic coupling. *J. Chem. Theory Comput.* **1** (6), 1176-1184 (2005).
- [183] Kühne, T. D. et al. CP2K: An Electronic Structure and Molecular Dynamics Software Package - Quikstep: Efficient and Accurate Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Phys.* **152** (19), 194103 (2020).

- [184] Spano, F. C., Silvestri, L. Multiple Mode Exciton-Vibrational Coupling in H-Aggregates: Synergistic Enhancement of the Quantum Yield.
- [185] Beljonne, D. Spatial Extent of the Singlet and Triplet Excitons in Transition Metal-Containing Poly-ynes. *J. Chem. Phys.* **105** (9), 3868 (1996).
- [186] Cina, J. A., Kiessling, A. J. Nuclear Wave-Packet Dynamics in Two-Dimensional Interferograms of Excitation-Transfer Systems, in Coherent Multidimensional Spectroscopy. *Springer-Verlag, Singapore* (2019).
- [187] Sosa, M. L. Wong, C. Y. Revealing the Evolving Mixture of Molecular Aggregates During Organic Film Formation Using Simulations of In Situ Absorbance. *J. Chem. Phys.* **153** (21), 214902 (2020).
- [188] Chang, R., Hsu, J. H., Fann, W. S., Liang, K. K., Chang, C., Hayashi, M., Yu, J., Lin, S. H., Chang, E., Chuang, K. R., Chen, S. A Experimental and Theoretical Investigations of Absorption and Emission Spectra of the Light-Emitting Polymer MEH-PPV in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 142-152 (2000).
- [189] Barford, W., Marcus, M. Theory of Optical Transitions in Curved Chromophores. *J. Chem. Phys.* **145** (12), 124111 (2016).
- [190] Hestand, N. J., Spano, F. C. The Effect of Chain Bending on the Photophysical Properties of Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **118** (28), 8352-8363 (2014).
- [191] Wilhelm, P., Vogelsang, J., Schönfelder, N., Höger, S., Lupton, J. M. Anomalous Linear Dichroism in Bent Chromophores of π -conjugated Polymers: Departure from the Franck-Condon Principle. *Phys. Rev. Lett.* **122** (5), 057402 (2019).
- [192] Barkai, E., Jung, Y. J., Silbey, R. Theory of Single-Molecule Spectroscopy: Beyond the Ensemble Average. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** (1), 457-507 (2004).
- [193] Collini, E., Scholes G. D. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. *Science* **323** (5912), 369-373 (2009).
- [194] Yu, J., Hu, D., Barbara, P. F. Unmasking Electronic Energy Transfer of Conjugated Polymers by Suppression of O(2) Quenching. *Science* **289** (5483), 1327-1330 (2000).
- [195] Mirzov, O., Scheblykin, I. G. Photoluminescence Spectra of a Conjugated Polymer: From Films and Solutions to Single Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (47), 5569-5576 (2006).
- [196] Steiner, F., Lupton, J. M., Vogelsang, J. 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), 9787-9790 (2017).
- [197] Meyer, D. L., Schmidt-Meinzer, N., Matt, C., Rein, S., Lombeck, F., Sommer, M., Biskup, T. Side-Chain Engineering of Conjugated Polymers: Distinguishing Its Impact on Film Morphology and Electronic Structure. *J. Phys. Chem. C* **123** (33), 20071-20083 (2019).
- [198] Trautmann, J. K., Macklin, J. J., Brus, L. E., Betzig, E. Near-Field Spectroscopy of Single Molecules at Room-Temperature. *Nature* **369** (6475), 40-42 (1994).

- [199] Hagler, T. W., Pakbaz, K., Voss, K. F., Heeger, A. J. Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **44** (16), 8652-8666 (1991).
- [200] Demchenko, A. P. Photobleaching of Organic Fluorophores: Quantitative Characterization, Mechanisms, Protection. *Methods Appl. Fluoresc.* **8** (2), 022001 (2020).
- [201] Schindler, F., Lupton, J. M. Single Chromophore Spectroscopy of MEH-PPV: Homing-In on the Elementary Emissive Species in Conjugated Polymers. *ChemPhysChem.* **6** (5), 926-934 (2005).
- [202] Bailey, C. R., Ingold, C. K., Poole, H. G., Wilson, C. L. Structure of Benzene. Part XI. Introductory Consideration of the Spectral Properties of the Vibrations of Some Deuterated Benzenes. *J. Chem. Soc.* **55**, 222-235 (1946).
- [203] Más-Montoya, M., Janssen, R. A. J. The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene–Pyridine–DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **27** (11), 1605779 (2017).
- [204] Palacios-Lidón, E., Istif, E., Benito, A., Maser, W. K., Colchero, J. Nanoscale J-aggregates of Poly(3-hexylthiophene): Key to Electronic Interface Interactions with Graphene Oxide as Revealed by KPFM. *Nanoscale* **11** (23), 11202-11208 (2019).
- [205] Beljonne, D., Portois, G., Silva, C., Bredás, J. L. Interchain vs. Intrachain Energy Transfer in Acceptor-Capped Conjugated Polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99** (17), 10982-10987 (2002).
- [206] Dubin, F., Melet, R., Barisien, T., Grousson, R., Legrand, L., Schott, M., Voliotis, V. Macroscopic Coherence of a Single Exciton State in an Organic Quantum Wire. *Nature Physics* **2** (1), 32-35 (2006).
- [207] Baderschneider, S., Scherf, U., Köhler, J., Hildner, R. Influence of the Conjugation Length on the Optical Spectra of Single Ladder-Type (p-phenylene) Dimers and Polymers. *J. Phys. Chem. A* **120** (2), 233-240 (2016).
- [208] Khan, A. L. T., Sreearuothai, P., Herz, L. M., Banach, M. J., Köhler, A. Morphology-Dependent Energy Transfer within Polyfluorene Thin Films. *Phys. Rev. B* **69** (8), 085201 (2004).
- [209] Cadby, A. J., Lane, P. A., Mellor, H., Martin, S. J., Grell, M., Giebeler, C., Bradley, D. D. C., Wohlgenannt, M., An, C., Vardeny, Z. V. Film Morphology and Photophysics of Polyfluorene. *Phys. Rev. B* **62** (23), 15604-15609 (2000).
- [210] Wilhelm, P., Blank, D., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Control of Intrachain Morphology in the Formation of Polyfluorene Aggregates on the Single-Molecule Level. *ChemPhysChem.* **21** (10), 961-965 (2020).
- [211] Da Como, E., Becker, K., Feldmann, J., Lupton, J.M. How Strain Controls Electronic Linewidth in Single β -Phase Polyfluorene Nanowires. *Nano Lett.* **7** (10), 2993-2998 (2007).

- [212] Costa, B. B. A., Santos, P. L., Silva, M. D. R., Nogueira, S. L., Araujo, K. A. S., Neves, B. R. A., Jarrosson, T., Serein-Spirau, F., Lère-Porte, J. P., Cury, L. A. Temperature Resolved Aggregate States in Dialkoxyphenylene-Thiophene Oligomer. *Chem. Phys. Lett.* **614**, 67-71 (2014).
- [213] Wilhelm, P., Schedlbauer, J., Hinderer, F., Hennen, D., Höger, S., Vogelsang, J., Lupton, J. M. Molecular Excitonic Seesaws. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115** (16), E3626-E3634 (2018).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Skizze zur Aufspaltung des angeregten Zustandes in gekoppelten Dimeren.	3
2.1	Symmetrie von s- und p-Orbitalen	10
2.2	Wellenfunktionen der Elektronen zweier Atome	11
2.3	Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand	12
2.4	Vergleich der Energien von Molekülorbitalen unterschiedlich ausgedehnter konjugierter Systeme	13
2.5	Schwingungsenergie im harmonischen und anharmonischen Potential	15
2.6	Beschreibung verschiedener energetischer Zustände von konjugierten Systemen	17
2.7	Schematische Darstellung der grundlegenden Wechselwirkung eines Chromophors mit einem Lichtquant	18
2.8	Grundlegende spektroskopische Übergänge im Perrin-Jablonski Diagramm	20
2.9	Übergänge und Spektren nach dem Franck-Condon-Prinzip	21
2.10	Lorentz- und Gaußprofil einer Spektrallinie	22
2.11	Resonanter Energietransfer zwischen Chromophoren	24
2.12	Coulomb-Kopplung von Dimeren in Abhängigkeit von ihrer Orientierung .	27
2.13	Energie von Frenkel-Exzitonen in H- und J-Aggregaten	29
2.14	Übergänge in H- und J-Aggregaten unter Berücksichtigung von Vibrationen	31
2.15	Auswirkung von struktureller Unordnung auf die Spektren gekoppelter Chromophore	33
2.16	Betrachtung von konjugierten Polymeren als HJ-Aggregate	35
2.17	Einfluss der Temperatur auf die PL von J- und HJ-Aggregaten	37
3.1	Versuchsaufbau zur konfokalen Messung	41
3.2	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	44
3.3	Photonenkorrelation zur Untersuchung des Photonen-Antibunching	46
3.4	Fitroutine für Spektren	48
3.5	Beispiel zur Sortierung von Spektren	49
3.6	Variation der Anregungspolarisation	50
3.7	Einfluss der Morphologie von Strukturen auf M	51
3.8	Versuchsaufbau zur Weitfeldmessung	52
3.9	Bestimmung der Fluoreszenz-Anisotropie in Lösung	55
3.10	Versuchsaufbau für Tieftemperaturmessungen	56
3.11	Rubinlinien in Saphirglas	58
4.1	Schematische Darstellung der untersuchten Modellsysteme	59
4.2	Leiterstrukturen unterschiedlicher Größe	61
4.3	Strukturformeln kurzer und langer Klammer-Oligomere	62
4.4	Strukturformeln von Poly(<i>para</i> -phenylenethinylen-butadiinyl)en	63
4.5	Erzeugung deterministischer Aggregate durch Lösungsmitteldampfbehandlung	65
4.6	Photolumineszenz und SERRS eines PPEB-Polymers	66
4.7	Grundsicherungen, Obertöne und Kombinationsfrequenzen in PPEB . . .	67

5.1	STM-Bilder der Leiterstrukturen	70
5.2	Absorption und Emission der Leiterstrukturen in einer Toluollösung	72
5.3	Anisotropie der Fluoreszenz von Leiterstrukturen	73
5.4	Anregungsanisotropie von Leiterstrukturen	75
5.5	Simulation der Trajektorien GFN-FF von modellierten Strukturen der Oktamere	77
5.6	Radiale Verteilungsfunktion der räumlichen Ausdehnung von MD-Trajektorien offener und geschlossener Tetra- und Oktamere	78
5.7	Sortierung von Spektren nach der 0-0-Übergangsenergie	81
5.8	Histogramm der 0-0-Übergangsenergie von Leiterstrukturen	82
5.9	Korrelation von spektraler Linienbreite und 0-0-Übergangsenergie	83
5.10	Korrelation der 0-0-Übergangsenergie mit dem Verhältnis V_{PL}	84
5.11	Korrelation der Fluoreszenzlebensdauer mit der 0-0-Übergangsenergie	85
5.12	Vergleich der Intensität von Leiterstrukturen und Korrelation mit der Mo- dulationstiefe	86
5.13	Einfluss der Morphologie auf das Energieband des angeregten Zustandes von Leiterstrukturen	89
5.14	Photonenkorrelation von Leiterstrukturen	93
5.15	Zeitaufgelöste Photonenkorrelation von Okta- und Polymer-Leitern	94
5.16	Zeitaufgelöste Spektren von Oktamer- und Polymer-Leitern bei 5 K	96
6.1	H-Kopplung in Dimeren und Trimeren	102
6.2	Skizze der verwendeten multichromophoren Klammerstrukturen	103
6.3	Absorption und Emission multichromophorer Klammerstrukturen	104
6.4	Spektren und Fluoreszenzlebensdauer in Lösung	105
6.5	Modulationstiefe und Photonen-Antibunching	106
6.6	Histogramm der PL-Lebensdauer verschiedener multichromophorer Modell- systeme	107
6.7	Sortierung von Spektren nach der Energie des 0-0-Übergangs	110
6.8	Beispielspektren verschiedener Klammerstrukturen	111
6.9	Korrelation von spektraler Linienbreite und 0-0-Übergangsenergie	112
6.10	Korrelation der 0-0-Übergangsenergie mit dem Verhältnis V_{PL}	113
6.11	Huang-Rhys-Faktor der Klammerstrukturen	114
6.12	Korrelation der Fluoreszenzlebensdauer mit der 0-0-Übergangsenergie	115
6.13	Spektren mit vergleichbarer Peak-Energie und unterschiedlicher Fluoreszenz- lebensdauer in langen Dimeren	116
6.14	Energieband des angeregten Zustandes für verschiedene Klammerstrukturen	118
7.1	Spektren von PPEB-Polymeren im Ensemble	125
7.2	Spektren von einzelnen Polymeren und Aggregaten in einer Matrix	126
7.3	Anregungsanisotropie einzelner Moleküle und Aggregate	127
7.4	Darstellung mehrerer Spektren von PPEB-Polymeren und -Aggregaten in einer Farbkontur	129
7.5	PPEB ₁ -Aggregate während einer Lösungsmitteldampfbehandlung	131
7.6	Vergleich von PPEB-Aggregatsspektren bei Raum- und Tieftemperatur	135
7.7	Spektren J-gekoppelter PPEB ₂ -Aggregate bei Raum- und Tieftemperatur	137
7.8	Sortierte Rohdaten und Beispielspektren von PPEB ₂ Aggregaten bei 5 K	138
7.9	Dynamiken in der PL von J-gekoppelten Partikeln bei 5 K	140
7.10	Spektren H-gekoppelter PPEB ₁ -Aggregate bei Raum- und Tieftemperatur	141

7.11	Sortierte Rohdaten und Beispielspektren von PPEB ₁ Aggregaten bei 5 K	142
7.12	Dynamiken in der PL von H-gekoppelten Nanopartikeln bei 5 K	143
7.13	Schwingungsmoden in PPEB-Polymeren und PPEB ₂ -Aggregaten	147
7.14	Vergleich des Beispielspektrums eines PPEB ₁ -Aggregats mit den Grundschwingungen von PPEB	148
7.15	Betrachtung möglicher spektraler Profile von PPEB	150
7.16	Spektrale Profile in Beispielspektren von PPEB ₁ -Aggregaten	151
7.17	Zusammenhang zwischen Morphologie, Kopplungsstärke und Spektren in PPEB ₁ -Aggregaten	155
A.1	Anisotropie der Emissionspolarisation von Leiterstrukturen bei 405 nm Anregung	164
A.2	Modulationstiefe in Abhängigkeit von der Phase bei 440 nm Anregung	165
A.3	Modulationstiefe in Abhängigkeit von der Phase bei 405 nm Anregung	166
A.4	Mit unterschiedlichen Methoden bestimmte Anregungsanisotropie von Leitermolekülen	167
B.1	Korrelation von Modulationstiefe und Lebensdauer unterschiedlich gekoppelter Nanoartikel	170
B.2	Photonen-Antibunching von PPEB ₂ -Nanopartikeln	171
C.1	Sortierte Spektren von HJ-Aggregaten bei Raumtemperatur	173

Publikationsliste

1. Würsch D., Hofmann, F. J., **Eder, T.**, Aggarwal, A. V., Idelson, A., Höger, S., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (22), 4451-4457 (2016).
2. **Eder, T.**, Stangl, T., Gmelch, M., Remmersson, K., Laux, D., Höger, S., Lupton, J.M., Vogelsang, J. Switching between H- and J-type Electronic Coupling in Single Conjugated Polymer Aggregates. *Nat. Commun.* **8** (1), 1641 (2017).
3. Allolio C., Stangl, T., **Eder, T.**, Schmitz, D., Vogelsang, J., Höger, S., Horinek, D., Lupton, J. M. H-Aggregation Effects between π -Conjugated Chromophores in Cofacial Dimers and Trimers: Comparison of Theory and Single-Molecule Experiment. *J. Phys. Chem. B* **122** (24), 6431-6441 (2018).
4. **Eder, T.**, Vogelsang, J., Bange, S., Remmerssen, K., Schmitz, D., Jester, S.-S., Keller, T.J., Höger, S., Lupton, J.M. Interplay between J- and H-Type Coupling in Aggregates of π -Conjugated Polymers: A Single Molecule Perspective. *Angew. Chem-Int. Ed.* **58** (52), 18898-18902 (2019).
5. Hedley, G. J., Schröder, T., Steiner, F., **Eder, T.**, Hofmann, F. J., Bange, S., Laux, D., Höger, S., Tinnefeld, T., Lupton, J. M., Vogelsang, J. Picosecond Time-Resolved Photon Antibunching Measures Nanoscale Excitation Motion and the True Number of Chromophores. *Nat. Commun.* **12** (1), 1327 (2021).
6. Keller, T., Sterzenbach, C., Bahr, J., Schneiders, T. L., Bursch, M., Kohn, J., **Eder, T.**, Lupton, J. M., Grimme, S., Höger, S., Jester, S.-S. Nanopatterns of Molecular Spoked Wheels as Giant Homologues of Benzene Tricarboxylic Acids. *Chem. Sci.* **12** (27), 9352 (2021).
7. Meißner, S. A., **Eder, T.** Keller, T. J., Hofmeister, D. A., Spicher, S., Jester, S.-S., Vogelsang, J., Grimme, S., Lupton, J. M., Höger, S. Nanoscale π -conjugated ladders. *Nat. Commun.* **12** (1), 6614 (2021).
8. **Eder, T.**, Kraus, D., Höger, S., Vogelsang, J., Lupton, J. M. Vibrations Responsible for Luminescence from HJ-Aggregates of Conjugated Polymers Identified by Cryogenic Spectroscopy of Single Nanoparticles. *ACS Nano* **16** (4), 6382-6393 (2022).

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Promotion unterstützt haben und zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. John Lupton, der mir die Möglichkeit gegeben hat, das in meiner Masterarbeit angeschnittene Themengebiet im Rahmen einer Dissertation fortzuführen. Deine zahlreichen Anmerkungen zu meinen Experimenten und deren Auslegung haben schließlich die einheitliche Interpretation der vielseitigen Messergebnisse vorangetrieben. Ebenso möchte ich mich für deinen Einsatz bei der Publikation genannter Ergebnisse und die Möglichkeit, diese auf internationalen Fachtagungen vorzustellen, bedanken.

Zudem danke ich dem Leiter des Forschungsbereichs Einzelmolekülspektroskopie PD Dr. Jan Vogelsang. Auch deine Hinweise zu Experimenten und Hilfe bei der Publikation waren von unschätzbarem Wert. Danke für dein offenes Ohr und die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen.

Besonderer Dank gilt Dr. Sebastian Bange, für den im Labor kein Problem unlösbar zu sein scheint. Deine Begeisterung für Problemlösung hat mir nicht nur bei den Laborarbeiten, sondern ganz besonders bei der Auswertung der Daten geholfen. Vielen Dank für die unzähligen Programme, die du für uns geschrieben hast.

Vielen Dank an Prof. Dr. Jascha Repp, Prof. Dr. Sergey Ganichev und Prof. Dr. Andrea Donarini für die Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten.

Ohne die von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sigurd Höger der Chemiefakultät in Bonn bereitgestellten Proben, hätte diese Arbeit nicht erstellt werden können. Ein besonderer Dank geht an Stefanie Meißner, Klaas Remmerrssen und Dirk Laux. Ich möchte mich auch bei T. Keller und S. Spicher für die STM-Bilder und Molekuldynamik-Simulationen sowie die Erlaubnis, diese in meiner Arbeit zu zeigen, bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei der Arbeitsgruppe Einzelmolekülspektroskopie für die herzliche Aufnahme bedanken. Allen voran Florian Steiner, Dominik Würsch und Thomas Stangl, die mir im Rahmen der Bachelor- und Masterarbeit eine Einführung in das Thema und die Arbeit im Labor gegeben haben. Vielen Dank an dieser Stelle auch an Jakob Schedlbauer, Felix Hofmann und Philipp Wilhelm, die immer mit Rat zur Seite standen.

Großer Dank gilt auch meinen Bachelor- und Masterstudenten Florian Gschwendtner, Daniel Kraus, Tania Jötten und Eva Schmid, die durch ihre Messungen teilweise zu den in der Arbeit vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben. Danke auch für die Gesellschaft im Labor während der vielen Stunden der Datenaufnahme.

Ich möchte mich auch bei den weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls Lupton für das positive kollegiale Verhältnis und die gemeinsamen Unternehmungen auch außerhalb der Universität bedanken. Insbesondere bei Eva Weiß, die bei bürokratischen Angelegenheiten stets eine große Hilfe war. Ebenso bei Sebastian Krug, der für alle technischen Fragen eine Lösung parat hatte.

Besonderer Dank gilt meinem Bürokollegen Jakob Schedlbauer. Vielen Dank auch für deine Hilfe im Labor und bei den Auswertungen. Ohne die vielen Diskussionen über unsere Projekte wären viele der nötigen Ideen zur Interpretation der Daten nicht aufgekommen. Ich möchte mich auch für deine Aufheiterung bei Rückschlägen und die Gespräche über Themen aller Art bedanken, die den Alltag etwas abwechslungsreicher gestaltet haben.

Ein großes Dankeschön an Jakob Schedlbauer, Florian Steiner und Sepp Fischer für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Abschließend gebührt natürlich meiner Mutter Ingrid und ihrem Lebensgefährten Sepp ein großer Dank. Ohne euch hätte meine Ausbildung kaum dieses Stadium erreicht. Vielen Dank, dass ihr mich in jeder Lebenslage unterstützt.