

Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Burkhard Fückel

geb. in Groß-Gerau

Mainz, 2009

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

3. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

„Lots of things are mysteries. But that doesn't mean there isn't an answer to them. It's just that scientists haven't found the answer yet. [...] And it means that sometimes things are so complicated that it is impossible to predict what they are going to do next, but they are only obeying simple rules.“

Mark Haddon: *The Curious Incident of the Dog in the Night-Time*

Die vorliegende Dissertation wurde durch ein Promotionsstipendium der Carl-Zeiss-Stiftung gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1	Wechselwirkung von Licht und organischen Farbstoffmolekülen	8
2.1.1	Energieniveaus und Übergänge eines Farbstoffmoleküls	8
2.1.2	Absorption	10
2.1.3	Relaxation und Emission	13
2.1.4	Einzelne Farbstoffmoleküle	14
2.2	Elektronischer Energietransfer	15
2.2.1	Phänomenologie	17
2.2.2	Allgemeine physikalische Beschreibung	20
2.2.3	Einfluss einer molekularen Brücke	22
2.2.4	Förster-Theorie	24
2.3	Konfokale Einzelmolekülmikroskopie	28
2.3.1	Prinzip	29
2.3.2	Auflösungsvermögen und Detektionseffizienz	31
3	Verwendete Methoden	35
3.1	Ensemblespektroskopie	35
3.2	Einzelmolekülspektroskopie	37
3.2.1	Aufbau des konfokalen Mikroskops	38
3.2.2	Anregungslichtquellen	43
3.2.3	Detektoren	45
3.2.4	Probenpräparation	48
3.3	Spezielle experimentelle Aufbauten	49
3.3.1	Modulation der Anregungspolarisation	49

3.3.2	Anregen eines einzelnen Moleküls mit zwei Wellenlängen	52
3.3.3	Verzögerung von Anregungspulsen verschiedener Wellenlängen .	53
3.3.4	Fluoreszenzintensitätsabhängiges Schalten der Anregungsquellen	54
3.3.5	Photonen-Koinzidenzmessungen	56
3.4	Quantenchemische Rechnungen	58
3.4.1	Berechnung von Eigenschaften	60
3.4.2	Elektronische Kopplung	61
4	Resultate	63
4.1	Untersuchte Systeme	64
4.1.1	Die isolierten Chromophore	64
4.1.2	Die Multichromophore	68
4.1.3	Die EET-Dynamik in den Diaden im Vergleich zur Förster-Näherung	71
4.2	Quantenchemische Rechnungen zu den Modellsystemen	75
4.2.1	Die einzelnen Bausteine der Modellverbindungen	76
4.2.2	Die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI	91
4.2.3	Die elektronische Kopplung in den Diaden	94
4.2.4	Zusammenfassung und Diskussion	108
4.3	Die Geometrie der Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI	110
4.3.1	Ergebnisse und Datenanalyse	112
4.3.2	Diskussion und Einfluss auf EET-Raten	116
4.4	Gezielte Erzeugung von Doppelanregungen in den Diaden	119
4.4.1	Analyse des anregungsabhängigen Fluoreszenzsignals	122
4.4.2	Kinetisches Modell	128
4.4.3	Beobachtung eines reversiblen Zwischenzustandes	134
4.4.4	Fazit und Ausblick	138
4.5	Induzierte Singulett-Triplett-Annihilation in HBC-6PMI	139
4.5.1	Ensemblecharakterisierung	140
4.5.2	Einzelmolekülexperimente	145
4.5.3	Fazit und Ausblick	153
4.6	Energietransfer in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung	155
4.6.1	Spektrale Eigenschaften	157
4.6.2	Wechselwirkung der Akzeptoren: Bestimmung der SSA-Rate . . .	161
4.6.3	Zusammenfassung und Ausblick	169
5	Zusammenfassung	171

1

Einleitung

Der Transfer elektronischer Anregungsenergie ist ein allgegenwärtiges Phänomen im Zusammenspiel von Licht und Materie. Energietransfer ist von zentraler Bedeutung für die Funktion von bakteriellen und pflanzlichen Lichtsammelkomplexen [1–3] sowie von optoelektronischen Elementen, die auf konjugierten organischen Molekülen basieren [4, 5]. Bei der Photosynthese wird die Anregungsenergie nach dem Absorptionsprozess innerhalb des Lichtsammelkomplexes zu einem Reaktionszentrum übertragen, wo die Speicherung der Lichtenergie in Form von chemischer Energie erfolgt [1–3]. Der Einsatz von synthetischen Lichtsammelkomplexen [3, 6–8] in Solarzellen gilt als ein vielversprechender Ansatz, die Effizienz der Sonnenenergienutzung zu erhöhen [9]. Dabei hängt eine erfolgreiche Anwendung entscheidend von dem Verständnis des Energietransfers innerhalb dieser biomimetischen Systeme ab [10]. Während in Solarzellen elektrische Ladungen nach Absorption von Licht erzeugt und gespeichert werden, funktionieren lichtemittierende Dioden [4] nach dem entgegengesetzten Prinzip: Die elektronischen Anregungen werden durch Ladungsrekombination erzeugt, danach zum Emittermaterial transferiert und dort schließlich als Photonen emittiert [11]. Auch hier ist ein effizienter Transport der Anregungsenergie von entscheidender

Bedeutung.

Beim Elementarschritt des elektronischen Energietransfers geht die Anregungsenergie von einem Donor zu einem Akzeptor über.¹ Donor und Akzeptor können unterschiedliche Substanzen sein (Heterotransfer), aber auch chemisch identische Strukturen besitzen (Homotransfer) [13]. Während beim Homotransfer bei Raumtemperatur die Anregung zwischen den beteiligten Chromophoren hin und her wandern kann [8], ist beim Heterotransfer eine Transfer-Richtung durch die unterschiedlichen Übergangsenergien vorgegeben [6]. Die Effizienz des Transfer-Prozesses hängt stark von dem Abstand und der relativen Orientierung der Chromophore ab [13, 14]. Daher werden Energietransfer-Paare – bestehend aus Donor- und Akzeptor-Farbstoff – als „spektroskopisches Lineal“ (*spectroscopic ruler*) [15] eingesetzt, um die Struktureigenschaften und -dynamik von großen Molekülen (wie DNA, Proteinen oder anderen Polymeren) auf der Nanometerskala zu untersuchen. Diese Anwendung basiert typischerweise auf der Förster-Theorie [16–18] des elektronischen Energietransfers [19]. Nachdem Anfang des 20. Jahrhunderts Experimente zur Fluoreszenzlöschung und -depolarisation Hinweise auf Energietransfer gegeben haben [14, 16–18], formulierte Förster die erste Theorie für dieses Phänomen, die es erlaubt mit spektroskopisch einfach zugänglichen Parametern Transfereffizienzen zu errechnen. Diese Tatsache, sowie die häufig gute Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, etablierte die Förster-Theorie als Standard-Modell für die Beschreibung von Energietransfer-Prozessen bei interchromophoren Abständen im Bereich von 1 – 10 nm [13, 14, 19].

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer in synthetischen multichromophoren Systemen vorgestellt. Die übergeordneten Ziele dieser Untersuchungen waren die Beobachtung des Energietransfers, seine Quantifizierung und das Verständnis der Mechanismen, die zum Transfer führen. Schließlich sollte gezielt Einfluss genommen werden auf den Energietransfer-Prozess, um den Energiefluss von Außen zu kontrollieren. Die dafür untersuchten Modellsysteme wurden in der Gruppe von Prof. K. Müllen (MPI für Polymerforschung, Mainz) hergestellt [20, 21] und zeichnen sich durch ihre definierte und formstabile Geometrie, sowie durch die Verwendung von Chromophoren auf Rylenebasis aus [20–22]. Als experimentelle Methode wurde die konfokale Einzelmolekülspektroskopie [23, 24] verwendet, da eine Reihe von Ergebnissen der letzten Jahre gezeigt hat, dass sie eine äußerst wirkungsvol-

¹Es kann nicht nur elektronische Anregungsenergie, sondern bspw. auch Vibrationsenergie in einem resonanten Prozess übertragen werden [12]. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt allerdings auf dem Transfer elektronischer Anregungen.

le Methode für die Untersuchung der elektronischen Kopplung in molekularen Aggregaten ist [25–40]. Dazu sollte ein in der AG Basché bestehendes Konfokalmikroskop zur Untersuchung einzelner, in einem Polymerfilm immobilisierter Moleküle entsprechend der jeweiligen experimentellen Fragestellung umgebaut und angepasst werden. Zusätzlich wurden quantenchemische Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. J. Gauß (Johannes Gutenberg-Universität, Mainz) durchgeführt. Hier lag der Schwerpunkt auf der Berechnung von molekularen Eigenschaften mit bestehenden Programmpaketen. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Quantenchemie erlauben es inzwischen, auch für die hier untersuchten, relativ großen Chromophore ausreichend genaue Methoden anzuwenden, die aussagekräftige Resultate liefern [41]. Neben den Eigenschaften des Grundzustandes sind physikalische Parameter berechenbar, wie bspw. die energetische Lage und die Übergangsdipolmomente von elektronischen Übergängen [42–44], Energie-Hyperflächen von geometrischen Freiheitsgraden [45] und elektronische Wechselwirkungsstärken in Abhängigkeit der Chromophororientierungen und -abstände [46–50].

Die Förster-Theorie des elektronischen Energietransfers geht von der Wechselwirkung zweier räumlich separierter Übergangsdipolmomente aus, die in einem gleichförmigen Medium vorliegen, sowie von homogen verbreiterten elektronischen Übergängen der beteiligten Chromophore [13, 14, 16–18]. In kürzlich in der AG Basché durchgeführten Messungen an verbrückten Donor-Akzeptor-Diaden traten erhebliche Abweichungen von der nach Förster berechneten Energietransfer-Rate auf [30–32]. Bei diesen Studien wurde die spektrale Lage der elektronischen Übergänge sowie die Transfer-Dynamik in einzelnen Diaden bestimmt. Es wurden eindeutige Hinweise auf Transfer-Anteile nach dem Förster-Mechanismus gefunden, die beobachteten Abweichungen blieben jedoch unklar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diese Abweichungen untersucht werden. Dafür war eine genaue Betrachtung der molekularen Geometrie sowie der elektronischen Kopplung zwischen den Chromophoren notwendig.

Aus polarisationsaufgelösten Messungen können Informationen über die individuelle Orientierung von Molekülen erhalten werden [51–53]. Daher sollte die Geometrie der Diaden über die Modulation der Anregungspolarisation in einem Einzelmolekülexperiment ermittelt werden. Da über die Polarisation prinzipiell nur die Lage der Übergangsdipolmomente und nicht zwingend die Konformation der zu untersuchenden Diaden gemessen werden konnte, sollten quantenchemische Rechnungen Aufschluss über die Lage der Übergangsdipolmomente in den Chromophoren geben. Nach der

Untersuchung der geometrischen Parameter sollte die Gültigkeit verschiedener Näherungen der Förster-Theorie bezüglich der Diaden überprüft werden. Zuerst stand die Dipol-Dipol-Näherung für die elektronische Kopplung im Vordergrund dieser Untersuchungen. In Zusammenarbeit mit der AG Gauß sollte die Wechselwirkung zwischen den am Energietransfer beteiligten Chromophoren quantenchemisch berechnet werden. Dafür mussten die Übergangsdichten der einzelnen Chromophore und deren elektronische Kopplung betrachtet werden. Letztere sollte sowohl in der Dipol-Dipol-Näherung als auch unter Berücksichtigung aller Multipolterme berechnet werden, so dass diese beiden Werte verglichen werden konnten. Weiterhin sollte der Einfluss der die Chromophore verbindenden molekularen Brücke auf die Energietransfer-Dynamik in den Diaden untersucht werden.

Als nächster Schritt sollte der elektronische Energietransfer in einzelnen Molekülen durch Präparation geeigneter Chromophor-Zustände manipuliert werden. Die oben angesprochenen Diaden eignen sich für ein Experiment, bei dem beide Chromophore zum gleichen Zeitpunkt angeregt werden. Dann steht der übliche Transferpfad vom elektronisch angeregten Donor zum Akzeptor im Grundzustand nicht mehr zur Verfügung. In der Literatur gibt es Hinweise, dass in solchen Fällen Donor-Emission [54] erhalten wird oder Energietransfer zu einem höher angeregten Zustand [36, 37] stattfinden kann. Zur Realisierung eines solchen Experimentes sollten zwei gepulste Laser verwendet werden, deren Wellenlängen den Übergangsfrequenzen der Chromophore entsprechen. Über den zeitlichen Abstand der Anregungspulse sollten verschiedene Anregungsszenarien eingestellt und über das spektral und zeitlich aufgelöste Fluoreszenzsignal deren Wirkung abgefragt werden. Der Vergleich der jeweiligen Fluoreszenzsignale sollte Aufschluss über die stattfindenden Prozesse geben. Ein weiteres, im Zusammenhang mit der Manipulation des Energietransfer-Pfades untersuchtes Molekül bestand aus einem Donor-Kern und einer Akzeptor-Peripherie. Durch selektives Anregen des Kerns sollte dessen langlebiger Triplet-Zustand [55, 56] populierte werden. Aus früheren Untersuchungen [57] ergaben sich deutliche Hinweise, dass die Fluoreszenz der Peripherie durch diesen Triplett-Zustand effektiv gelöscht werden sollte.

Darüber hinaus wurde von der AG Müllen ein Akzeptor-Donor-Akzeptor-System zur Verfügung gestellt. Energietransfer vom zentralen Donor aus kann in diesem Molekül also prinzipiell zu zwei Akzeptoren stattfinden. Diese Verbindung könnte es ermöglichen, bei kryogenen Temperaturen durch optische Sättigung eines Akzeptors die Energie des Donors zum zweiten Akzeptor zu lenken. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit

sollte diese neuartige Verbindung im Raumtemperatur-Einzelmolekülexperiment charakterisiert werden.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und der dabei erzielten Ergebnisse ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 wird ein Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen der durchgeführten Untersuchungen gegeben. Dabei wird auf die wichtigsten Prozesse bei der resonanten Wechselwirkung von Licht und Farbstoffmolekülen eingegangen. Der Abschnitt schließt mit einer kurzen Übersicht über die wichtigsten Phänomene, die nur bei der Betrachtung der Fluoreszenz einzelner Moleküle direkt beobachtet werden können. Danach wird der elektronische Energietransfer behandelt. Nach einer phänomenologischen Einführung wird eine allgemeine physikalische Beschreibung, die auf Fermi's Golden Rule aufbaut, vorgestellt. Anschließend werden die Näherungen der Förster-Theorie diskutiert. Kapitel 3 befasst sich mit den verwendeten experimentellen Aufbauten und quantenchemischen Methoden. Nach einer allgemeinen Beschreibung des konfokalen Fluoreszenzmikroskops zur Detektion einzelner Moleküle werden die unterschiedlichen Elemente des Strahlengangs vorgestellt. Für die verschiedenen Experimente musste der Aufbau zum Teil erheblich verändert werden; daher wird gesondert auf diese speziellen Anordnungen eingegangen. Schließlich wird ein Überblick über die quantenchemischen Modelle gegeben, die die Grundlage für die durchgeführten Berechnungen darstellen.

Die aus den Untersuchungen erhaltenen Resultate werden in Kapitel 4 beschrieben. Es werden zuerst die untersuchten Farbstoffe anhand ihrer Strukturen und Ensemblepektren vorgestellt, sowie die Messungen der Energietransfer-Raten in den Diaden [30–32] diskutiert. Es schließen sich die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen zu den isolierten Chromophoren an. Die Berechnung der elektronischen Kopplung in den Diaden stellt einen weiteren Schwerpunkt dar. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse werden an späteren Stellen der Arbeit immer wieder aufgegriffen, um experimentelle Befunde zu interpretieren und zu stützen. Darauf folgend werden die Experimente zur Bestimmung der Geometrie der Diaden vorgestellt und deren Einfluss auf die Energietransfer-Raten diskutiert. Die nächsten beiden Abschnitte befassen sich mit der Manipulation des Energietransfers. Es werden Experimente mit zwei gepulsten Lasern vorgestellt, mit denen selektiv die beiden Chromophore in individuellen Diaden angeregt werden konnten. In den konzeptionell verwandten Experimenten, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden, wurde ein weiterer Multichromophor mit zwei Lasern unterschiedlicher Wellenlänge angeregt. Im letzten Abschnitt werden die

Untersuchungen zu der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung vorgestellt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Resultate.

2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die wichtigsten theoretischen und experimentellen Konzepte gegeben, die für diese Arbeit verwendet wurden. Zuerst sollen die Prozesse beschrieben werden, die bei der Absorption und Emission von Licht in Farbstoffmolekülen stattfinden. An einzelnen Farbstoffen können dabei Vorgänge beobachtet werden, die in Untersuchungen an einem Ensemble von Molekülen nicht nachweisbar sind. Gegenstand der durchgeführten Experimente und quantenchemischen Rechnungen war hauptsächlich der elektronische Energietransfer. Nach einer Übersicht über die relevanten Transfer-Phänomene wird eine physikalische Beschreibung des Transfer-Prozesses gegeben, die auf Fermi's Golden Rule basiert. Die am häufigsten verwendete Näherung dieser Beschreibung ist die Förster-Theorie [16–18], die im Anschluss vorgestellt wird. Schließlich werden die Grundlagen der Detektion einzelner Moleküle mittels eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops bei Raumtemperatur erläutert.

2.1 Wechselwirkung von Licht und organischen Farbstoffmolekülen

In diesem Abschnitt werden die photophysikalischen Grundlagen von Absorptions- und Emissionsphänomenen besprochen, soweit sie für diese Arbeit relevant sind. Zuerst sollen kurz die Zustände und Übergänge in einem typischen Farbstoffmolekül mit Hilfe eines Jablonski-Diagramms dargestellt werden. Danach wird im Detail auf die Eigenschaften der elektronischen Übergänge eingegangen, soweit sie experimentell zugänglich sind. Abschließend werden einige Phänomene besprochen, die ausschließlich an einzelnen Farbstoffmolekülen beobachtbar sind.

2.1.1 Energieniveaus und Übergänge eines Farbstoffmoleküls

Das Jablonski-Termschema in Abb. 2.1 gibt einen Überblick über die Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls. Die in dieser Arbeit untersuchten Chromophore haben einen elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 . Unter Standardbedingungen reicht die Umgebungstemperatur nicht aus, um einen höheren elektronischen Zustand zu populieren. Diese Übergänge können durch gezieltes Einstrahlen von Licht mit der Resonanzfrequenz induziert werden. Im dargestellten Fall wird das Molekül aus seinem Grundzustand in den zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_2 angeregt. Von dort relaxiert es strahlungslos über Innere Konversion (IC) und Schwingungsrelaxation (SR) in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Singulett-Zustandes S_1 . Nach der Kasha-Regel gehen Farbstoffmoleküle aus höher angeregten Singulett-Zuständen S_n ($n > 1$) im Allgemeinen sehr schnell mittels IC und SR in den S_1 über [58].

Aus dem S_1 kann nun Fluoreszenz erhalten werden, allerdings sind auch weitere Prozesse möglich. Beim Intersystem-Crossing (ISC) ändert sich die Multiplizität des Molekülzustandes. ISC ist somit (in erster Ordnung) Spin-verboden, weshalb dieser Prozess üblicherweise ineffektiv ist.¹ Zur Relaxation aus dem T_1 -Zustand muss das Molekül entweder einen weiteren ISC-Schritt in ein schwingungsangeregtes Niveau des S_0 durchlaufen oder über Phosphoreszenz seine Energie abstrahlen.

Die Konkurrenz der unterschiedlichen Prozesse kann populationskinetisch über ihre

¹Eine Ausnahme davon ist Hexa-*peri*-hexabenzocoronen, s. Abschnitt 4.5.

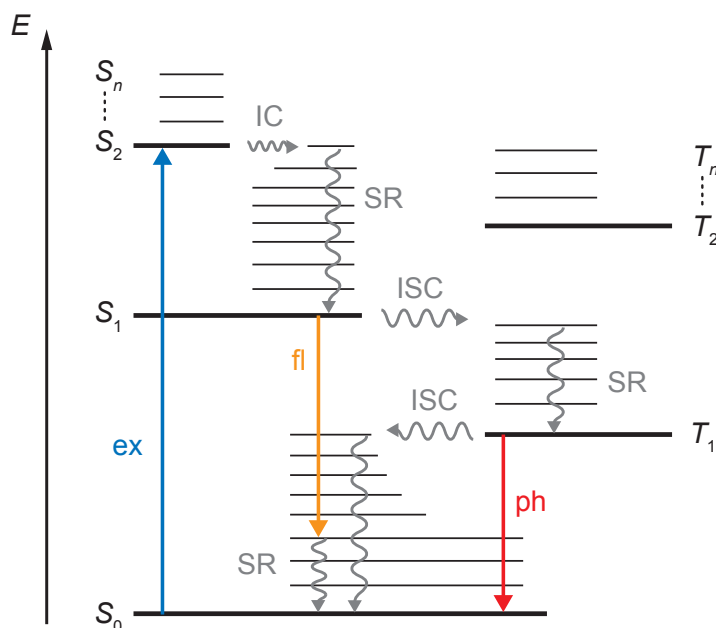


Abbildung 2.1: Jablonski-Termschema für die vibronischen Zustände eines Fluorophors. Die Schwingungsgrundzustände der elektronischen Niveaus sind mit fetten horizontalen Linien eingezeichnet, die schwingungsangeregten Niveaus mit dünnen Linien. Im dargestellten Fall wird das Molekül aus seinem Singulett-Grundzustand S_0 in den zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_2 angeregt (ex). Über Innere Konversion (IC) und Schwingungsrelaxation (SR) geht das Molekül in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 über. Aus dem S_1 kann neben Fluoreszenz (fl) auch Intersystem-Crossing (ISC) in den langlebigen Triplett-Zustand T_1 stattfinden. Zur Relaxation aus dem T_1 -Zustand muss das Molekül entweder einen weiteren ISC-Schritt in ein schwingungsangeregtes Niveau des S_0 durchlaufen oder über Phosphoreszenz (ph) seine Energie abstrahlen.

Ratekonstanten k beschrieben werden. Die Übergänge sind quantenphysikalischer Natur und nicht deterministisch und gehorchen daher i.A. der Poisson-Statistik. Die Effizienz oder Quantenausbeute η eines bestimmten Prozesses X ist abhängig von den Ratekonstanten der Prozesse,² die für den jeweiligen Molekülzustand möglich sind:

$$\eta_X = \frac{k_X}{\sum_i k_i} \quad (2.1)$$

Üblicherweise liegen die Ratekonstanten für SR und IC (für höher angeregte Zustände) im Bereich von 10^{11} – 10^{13} s^{-1} , wohingegen die Ratekonstanten der spontanen Fluoreszenz etwa 10^7 – 10^{10} s^{-1} sind. ISC-Raten sind oftmals kleiner als die der Fluoreszenz. Die Betrachtung einzelner Moleküle bei Anregungsraten $k_{ex} \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ erlaubt es, auch

²Die Fluoreszenzquantenausbeute wird mit ϕ_{fl} statt mit η_{fl} bezeichnet.

seltene Ereignisse, wie z.B. Übergänge in den Triplett-Zustand, direkt zu beobachten.

2.1.2 Absorption

Die Wechselwirkung eines (organischen) Farbstoffmoleküls mit einer elektromagnetischen Welle kann mittels der zeitabhängigen Störungstheorie beschrieben werden, wobei die elektromagnetische Welle die Störung des molekularen Systems darstellt. Die Absorption von Licht kann in guter Näherung semiklassisch formuliert werden, d.h. das absorbierende Molekül wird quantenphysikalisch und das Licht klassisch betrachtet [59, 60]. Im klassischen Wellenbild wird Licht als transversale elektromagnetische Welle mit zueinander senkrechten Vektoren für das magnetische und elektrische Feld beschrieben. Die Polarisation ist abhängig von der Orientierung und dem zeitlichen Verhalten des elektrischen Feldvektors.

Das elektrische Feld einer sich in z-Richtung ausbreitenden Welle kann wie folgt dargestellt werden:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t - kz)) = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{0x} \\ \mathcal{E}_{0y} \exp(i\gamma) \end{pmatrix} \exp(i(\omega t - kz)) , \quad (2.2)$$

mit dem Amplitudenvektor \mathbf{E}_0 , der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor k . Die x- und y-Komponenten des elektrischen Feldes (\mathcal{E}_{0x} und \mathcal{E}_{0y}) haben dabei eine bestimmte Phasenbeziehung γ [61].

Elliptisch polarisiertes Licht zeichnet sich durch eine feste Phasendifferenz γ aus. In der x,y-Ebene bewegt sich die Spitze des Vektors der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} auf einer Ellipse. Der Spezialfall mit $\mathcal{E}_{0x} = \mathcal{E}_{0y}$ und $\gamma = \pm 90^\circ$ wird als zirkulare Polarisation bezeichnet. Bei linear polarisiertem Licht bewegt sich die Spitze des Feldvektors in der x,y-Ebene nur in einer Richtung, so dass über Koordinatentransformation die Schwingungsrichtung als x-Richtung festgelegt und damit $\mathcal{E}_{0y} = 0$ erhalten werden kann.

Da die elektromagnetische Welle ein zeitabhängiges Phänomen ist, wird zur Beschreibung der Wechselwirkung mit einem Molekül von der zeitabhängigen Schrödingergleichung ausgegangen [59]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \hat{H}')\Psi , \quad (2.3)$$

mit der von Spin-, Orts- und Zeitkoordinaten abhängigen Wellenfunktion $\Psi = \Psi(\mathbf{q}, t)$ und dem Hamiltonoperator $\hat{H}(\mathbf{q}, t) = \hat{H}^0 + \hat{H}'$. Der Hamiltonoperator wird dabei in den ungestörten \hat{H}^0 sowie den (kleinen) Störungsanteil \hat{H}' aufgeteilt. Zur Lösung des Problems wird die Wellenfunktion Ψ als Linearkombination der Lösungen des ungestörten Problems dargestellt:

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \sum_k b_k(t) \psi_k^0 \exp\left(-\frac{iE_k^0 t}{\hbar}\right), \quad (2.4)$$

mit den zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $b_k(t)$ und der Energie E_k^0 . Einsetzen von Gl. (2.4) in Gl. (2.3), sowie Multiplikation von links mit einem komplex konjugierten Zustand ψ_f^* und anschließende Integration ergibt

$$\frac{db_f(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k b_k(t) \langle \psi_f^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle \exp\left(-\frac{i(E_f^0 - E_k^0)t}{\hbar}\right). \quad (2.5)$$

Unter der Annahme, dass das System zu einer Anfangszeit t_i im ungestörten Zustand ψ_i vorliegt und die kurze Störung \hat{H}' nur auf diesen Zustand wirkt, kann der Entwicklungskoeffizient b_f über Integration einer Störung von $t = 0$ bis $t = t'$ wie folgt angenähert werden:

$$b_f(t') \approx \delta_{fi} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t'} \langle \psi_f^0 | \hat{H}' | \psi_i^0 \rangle \exp\left(-\frac{i(E_f^0 - E_k^0)t}{\hbar}\right) dt'. \quad (2.6)$$

Die Störung des molekularen Systems wird durch das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle hervorgerufen, die Wechselwirkung mit dem magnetischen Feld ist dagegen vernachlässigbar klein. Die räumliche Ausdehnung des Moleküls ist weiterhin sehr klein gegenüber der Wellenlänge des Anregungslichtes. Daher kann das elektrische Feld des Lichtes über den räumlichen Bereich des Moleküls als konstant angenommen werden [59]. Die Wechselwirkung von Licht und Molekül wird dann als Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld mit dem Amplitudenvektor \mathbf{E}_0 und dem Dipol des Moleküls angenähert (Dipolnäherung)

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{\mu} \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \\ &= \hat{\mu} \mathbf{E}_0 \frac{1}{2} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)), \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei $\hat{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ der Dipoloperator ist (mit den Ladungen q_i und deren Ortskoordinaten r_i).

Einsetzen von Gl. (2.7) in Gl. (2.6) und Integration über die Orts- und Spinkoordinaten ergibt

$$b_f(t') \approx \delta_{fi} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{E}_0 \langle \psi_f^0 | \hat{\mu} | \psi_i^0 \rangle \left[\frac{\exp(i(\omega_{fi} + \omega)t') - 1}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{\exp(i(\omega_{fi} - \omega)t') - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right]. \quad (2.8)$$

Hierbei entspricht $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$ und das Integral $\mathbf{d} = \langle \psi_f^0 | \hat{\mu} | \psi_i^0 \rangle$ wird als Übergangsdipolmoment bezeichnet. Der Betrag des Übergangsdipolmomentes ist aus dem Absorptionsspektrum bzw. dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ zugänglich. Wird ε in den Einheiten $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ und als Funktion der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} bestimmt, errechnet sich $|\mathbf{d}|$ zu

$$|\mathbf{d}| = \left(9.186 n \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Dabei wird das umgebende Medium über den Brechungsindex n berücksichtigt [62].

Das Betragsquadrat $|b_f(t')|^2$ wird als Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang von Zustand i in Zustand f interpretiert. $|b_f(t')|^2$ ist nach Gl. (2.8) proportional zu dem Betragsquadrat des Skalarprodukts aus \mathbf{d} und \mathbf{E} . Der Amplitudenvektor \mathbf{E}_0 des Lichtes enthält die Information über den Polarisationszustand des Lichtes. In Abhängigkeit des Winkels θ zwischen dem Amplitudenvektor \mathbf{E}_0 und dem Übergangsdipolmoment \mathbf{d} ändert sich also die Anregungswahrscheinlichkeit für ein Molekül. Es lässt sich nun über die Definition des Skalarproduktes folgende Aussage zum Zusammenhang zwischen $|b_f(t')|^2$ und θ machen [63]:

$$|b_f(t')|^2 \propto |\mathbf{d} \mathbf{E}_0|^2 \propto \cos^2 \theta. \quad (2.10)$$

Die maximale Anregungswahrscheinlichkeit ist also gegeben, wenn die Polarisation parallel zum Übergangsdipolmoment des Moleküls ausgerichtet ist. Stehen die Vektoren senkrecht zueinander, findet keine Absorption statt. Bei der Anregung mit polarisiertem Licht mit Anregungsraten, die deutlich kleiner sind als die Fluoreszenzrate ($k_{ex} \ll k_{fl}$), ist daher auch die Fluoreszenzintensität des Moleküls direkt proportional zu $\cos^2 \theta$.

2.1.3 Relaxation und Emission

Analog zur Absorption lässt sich auch für die stimulierte Emission eine semiklassische Formulierung finden. Für die spontane Emission muss dagegen auf die Quantenelektrodynamik zurückgegriffen werden [59]. Allerdings kann nach Einstein über eine Gleichgewichtsbetrachtung auch eine Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Fluoreszenz hergeleitet werden. Die resultierende Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei ebenfalls proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmomentes $|b_f(t')|^2$ zwischen Anfangs- und Endzustand [59].

Darüber hinaus folgt aus dieser Betrachtung, dass der spontane Fluoreszenzzerfall einem einfach exponentiellen Zeitgesetz gehorcht [59]:

$$N_i(t) = N_i(t=0) \exp(-k_{fl} t) , \quad (2.11)$$

wobei N_i die Anzahl der Moleküle im Zustand i ist. Nach einer Zeit $\tau_{fl} = (k_{fl})^{-1}$ ist also die Anzahl der Moleküle im Zustand i auf $1/e$ der ursprünglichen Anzahl $N_i(t=0)$ abgefallen; τ_{fl} wird entsprechend als Fluoreszenzlebenszeit bezeichnet.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Einzelmolekülexperimenten wurde die Fluoreszenz der untersuchten Farbstoffmoleküle detektiert. Damit solche Experimente mit ausreichendem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis durchführbar sind, muss das Molekül genug Fluoreszenzphotonen pro Zeiteinheit emittieren. Ein Maß für die Effizienz des Fluoreszenzprozesses ist die Fluoreszenzquantenausbeute, die nach Gl. (2.1) über das Verhältnis der konkurrierenden Raten gegeben ist:

$$\phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{\sum_i k_i} = \frac{N_{fl}}{N_{abs}} . \quad (2.12)$$

ϕ_{fl} gibt das Verhältnis der emittierten N_{fl} zu den absorbierten N_{abs} Photonen an, da alle Prozesse, abgesehen von der Fluoreszenz, strahlungsloser Natur sind. Neben den internen Prozessen ISC und IC können auch Stöße mit anderen Molekülen sowie Energietransferprozesse (s. Abschnitt 2.2) den S_1 -Zustand des Moleküls depopulieren.

2.1.4 Einzelne Farbstoffmoleküle

Wie schon in den vorigen Abschnitten kurz angesprochen, können bei der Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle Phänomene betrachtet werden, die im Ensemble durch die Mittelung über viele Moleküle nicht beobachtbar sind [23]. Hier soll kurz auf einige Beispiele eingegangen werden, die im Kontext dieser Arbeit von Bedeutung waren.

Die polarisationsabhängige Anregungswahrscheinlichkeit eines einzelnen Moleküls ist in Gl. (2.10) beschrieben. Diese Eigenschaft würde in einem ungeordneten Ensemble durch die Mittelung über verschieden ausgerichtete Moleküle nicht zum Tragen kommen.³ Bezüglich der Emissionseigenschaften kann ein einzelner Chromophor als Hertz'scher Dipol betrachtet werden, dessen Emissionsübergangsdipol die Polarisationsrichtung des emittierten Photons festlegt. Darüber hinaus ist die Emissionsintensität des Moleküls richtungsabhängig. Wird die Achse des Hertz'schen Dipols in z-Richtung ausgerichtet, ist die Emissionsintensität I abhängig vom Winkel ζ zwischen der x,y-Ebene und der betrachteten Emissionsrichtung: $I(\zeta) \propto \cos^2 \zeta$.

Im zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität (Fluoreszenzzeitspur) eines einzelnen Moleküls können auch bei konstanten Anregungsbedingungen Variationen auftreten. Übergänge in nicht-fluoreszierende Zustände sind dann (je nach Dauer und Zeitauflösung) als Fluoreszenzauszeiten zu beobachten [64]. Dieses Fluoreszenzblinken kann verschiedene Ursachen haben. Als prominenteste Beispiele für reversible Auszeiten werden Triplet-Exkursionen [64] sowie Ladungstrennung diskutiert [65]. Triplet-Exkursionen zeichnen sich i.A. durch eine monoexponentielle Auszeitenverteilung mit der charakteristischen Triplet-Lebenszeit im μs - bis ms -Bereich aus [64, 65]. Auszeiten, die nach einem Potenzgesetz verteilt sind, können von Triplet-Exkursionen unterschieden werden und werden häufig auf Ladungstransfer mit der Umgebung zurückgeführt [65–67]. Darüber hinaus werden noch weitere Mechanismen für Blinkverhalten diskutiert, u.a. temporäre Fluoreszenzlöschung durch andere Moleküle [68] und Konformationsänderungen des untersuchten Moleküls [69].

Beim Photobleichen findet eine (photo)chemische Reaktion des Moleküls statt, die die Eigenschaften so verändert, dass ein verändertes oder gar kein Fluoreszenzsignal mehr erhalten wird. Letzterer Fall setzt theoretisch eine unendliche Beobachtungszeit

³Kristalle oder andere Umgebungen, die eine bevorzugte Ausrichtung der Moleküle nach sich ziehen, erlauben auch polarisationsabhängige Studien an einem Ensemble von Teilchen.

voraus, um diese „irreversible Auszeit“ vom oben beschriebenen Fluoreszenzblinken, das auf allen Zeitskalen stattfinden kann, eindeutig zu unterscheiden. In der Praxis ist dies nicht möglich, daher werden typische Einzelmolekülexperimente nach einer gewissen Beobachtungszeit bei Ausbleiben von Fluoreszenzsignal unter der Annahme, dass Photobleichen stattgefunden hat, gestoppt. Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff gelten als eine Ursache für Photobleich-Prozesse [70–72]. Singulett-Sauerstoff könnte dabei durch Triplett-Triplett-Annihilation (s. Abschnitt 2.2.1) mit dem Farbstoffmolekül entstehen („Sensibilisierung“), sofern der Triplett-Zustand des Farbstoffmoleküls eine ausreichende Energiedifferenz zum Grundzustand aufweist [73, 74]. Je nach Farbstoffmolekül sind allerdings auch weitere Mechanismen denkbar. In Multichromophoren liefert die sequentielle Abnahme des Fluoreszenzsignals Hinweise auf Photobleichen der einzelnen Chromophore [36]. Für konjugierte Polymere, die aus einer großen Anzahl (>20) von Chromophoren bestehen, wird (je nach Konformation) eine exponentielle Abnahme des Fluoreszenzsignals beim Ausbleichen der Chromophore beobachtet [75].

Ein einzelner, quantenmechanischer Emitter kann im einfachsten Fall als Zwei-Niveau-System betrachtet werden. Durch ein Photon mit der Resonanzfrequenz kann der Emitter aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand überführt werden, aus dem er ein Photon emittiert. Nach dem Fluoreszenzprozess liegt der Emitter wieder im Grundzustand vor. Zu exakt diesem Zeitpunkt ist es für den einzelnen Emitter also unmöglich, ein weiteres Photon zu emittieren, da er aus dem Grundzustand nicht fluoreszieren kann. Erst nach erneuter Anregung ist dies möglich [76]. Dieses Phänomen ist als Photonen-Antibunching bekannt und wurde von Kimble et al. an einzelnen Atomen [77] und von Basché et al. an einzelnen Molekülen [76] nachgewiesen. Mit einem idealen Detektor wäre der Nachweis von Antibunching einfach durch Messen der Ankunftszeiten der Fluoreszenzphotonen möglich. In der Realität muss allerdings die Detektortotzeit berücksichtigt werden, die üblicherweise länger als die Fluoreszenzlebenszeit ist [78]. Diese Limitierung kann mittels eines Hanbury Brown & Twiss-Aufbaus [79] umgangen werden (s. Abschnitt 3.3.5).

2.2 Elektronischer Energietransfer

Elektronischer Energietransfer ist ein photophysikalisches Phänomen, bei dem die Anregungsenergie eines elektronisch angeregten Donors zu einem Akzeptor übergeht.

Der Prozess ist keine unkorrelierte Absorption der Donor-Fluoreszenz durch den Akzeptor, stattdessen wird die Lebenszeit des angeregten Donor-Zustandes durch den Akzeptor verringert [14]. Die Kopplung findet zwischen den Übergangsmomenten von Donor und Akzeptor über die Coulomb-Wechselwirkung V_{Coul} statt und entspricht konzeptionell gekoppelten Oszillatoren. Donor und Akzeptor müssen sich chemisch nicht unterscheiden. Bei großer Dichte der anregbaren Materie kann die Anregungsenergie daher über viele Moleküle hinweg „wandern“ und auf entsprechend großen Entfernungen kann noch Fluoreszenz beobachtet werden [16]. Diese Energiewanderung beruht auf vielen Einzelschritten.

Je nach Kopplungsstärke V_{Coul} müssen bestimmte Grenzfälle betrachtet werden. Wird von einer festen Energiedifferenz Δ zwischen den beteiligten Übergängen von Donor und Akzeptor ausgegangen, kann grundsätzlich zwischen starker und schwacher elektronischer Kopplung unterschieden werden [14, 35, 58, 80]. Im Limit der schwachen Kopplung ($V_{\text{Coul}} \ll \Delta$) findet die intramolekulare Relaxation nach der elektronischen Anregung deutlich schneller als der Energietransferprozess statt. Dadurch wird der Transferprozess inkohärent, die Energie „springt“ vom Donor zum Akzeptor und ist jeweils vollständig lokalisiert. Es kann eine einfache Ratekonstante für den Transferprozess angegeben werden.

Im gegenteiligen Fall der starken Kopplung ($V_{\text{Coul}} \gg \Delta$) mischen die Zustände von Donor und Akzeptor und es werden neue, delokalisierte Zustände erhalten. Die Anregungsenergie verteilt sich über Donor und Akzeptor. Für diesen kohärenten Prozess macht es keinen Sinn, von einer Transfer-Rate zu sprechen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit ist es Lippitz et al. [35] gelungen, den Übergang zwischen den beiden Kopplungslimits an einzelnen Molekülen zu beobachten. In einem Dimer aus zwei über eine Einfachbindung verknüpften Perylen-Derivaten konnte über spektral und zeitlich aufgelöste Messungen die Lokalisierung der Anregungsenergie abgefragt werden [35]. Energietransfer im Bereich der intermediären Kopplungsstärken zwischen dem starken und schwachen Limit sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen [81–83].

In den in dieser Arbeit untersuchten Multichromophoren sind die spektralen Eigenschaften der einzelnen Chromophore sehr gut erhalten (vgl. Lit. [30–32] und Abschnitt 4.1). Die Energiedifferenzen zwischen den Übergängen von Donor- und Akzeptor-Chromophoren sind deutlich größer als die zu erwartenden elektronischen Wechselwirkungsstärken. Daher konzentrieren sich die Betrachtungen hier auf den inkohärenten elektronischen Energietransfer. Beim inkohärenten Energietransfer wird allgemein

Anregungsenergie von einem Donor (D) zu einem Akzeptor (A) mit einer Ratekonstante k_T übertragen [16–18, 58]:



Dabei muss der Energieerhaltungssatz erfüllt sein, d.h. die relevanten Übergänge von Donor und Akzeptor müssen in Resonanz sein.

2.2.1 Phänomenologie

Im einfachsten Fall des hier betrachteten elektronischen Energietransfers liegt der Donor im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 vor und überträgt seine Anregungsenergie zu einem Akzeptor, der sich im elektronischen Grundzustand befindet:



Dieser Prozess wird hier zur Unterscheidung von den weiter unten angesprochenen Prozessen mit **EET** (nach *electronic energy transfer*) abgekürzt. Es wird darauf hingewiesen, dass die weiter unten angesprochenen Transfer-Phänomene ebenfalls Formen des resonanten Übergangs von elektronischer Anregungsenergie sind.

In Abb. 2.2 ist ein Schema für den EET-Prozess dargestellt. Nach Anregen des Donors in einen höher angeregten Schwingungszustand des ersten elektronischen Zustandes relaxiert dieser üblicherweise schnell in den Schwingungsgrundzustand des S_1 . Der Energietransfer zu einem Akzeptor läuft dann in Konkurrenz zur Fluoreszenz ab. Nach dem Transfer befindet sich der Donor im elektronischen Grundzustand, während der Akzeptor angeregt ist. Sofern der Akzeptor gegenüber dem Donor bathochrom verschoben ist, verhindert schnelle Relaxation zum Schwingungsgrundzustand des Akzeptor- S_1 -Zustandes den Rücktransfer. In der Folge wird dann Akzeptor-Fluoreszenz erhalten. Sofern es sich um Chromophore mit isoenergetischen Übergängen (z.B. chemisch identische Chromophore) handelt, kann die Energie auch zwischen den beteiligten Chromophoren hin und her springen. Dieser Prozess wird *energy hopping* (**EH**) genannt [37]. Die Fluoreszenz wird dann statistisch verteilt aus den Chromophoren erhalten.

Elektronischer Energietransfer kann nicht nur zu einem Akzeptor im elektronischen Grundzustand stattfinden. Es ist auch möglich, dass zwischen zwei elektronisch angeregten Chromophoren Energie übertragen wird. Werden die Anregungen als Elektron-

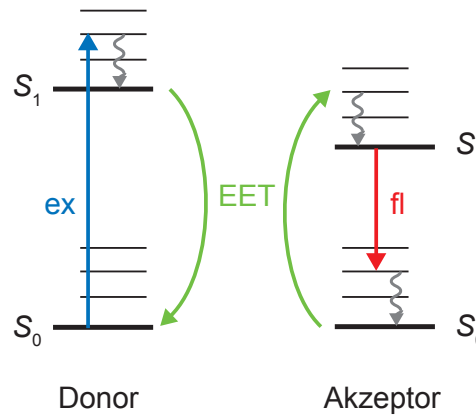


Abbildung 2.2: Termschema für elektronischen Energietransfer von einem Donor im S_1 -Zustand zu einem Akzeptor, der im Grundzustand vorliegt (EET). Nach dem Übertrag relaxiert der Akzeptor üblicherweise schnell in den Schwingungsgrundzustand des S_1 und kann fluoreszieren. Die Donor-Fluoreszenz wird durch den Transfer gelöscht.

Loch-Paare (Frenkel-Exzitonen [58, 80]) betrachtet, wird in Anlehnung an Annihilationsprozesse in der Teilchenphysik von Exziton-Exziton-Annihilation gesprochen [1, 58, 84]. Einen Spezialfall stellt die Singulett-Singulett-Annihilation (**SSA**) dar, bei der sich die zwei wechselwirkenden Chromophore im S_1 -Zustand befinden. Die S_1 -Zustände der beteiligten Chromophore werden „vernichtet“ und es resultieren ein Chromophor im S_0 - und ein Chromophor in einem höher angeregten S_n -Zustand:



Der Prozess ist in Abb. 2.3 in einem Termschema dargestellt. Aus dem S_n findet nach der Kasha-Regel schnelle, nichtstrahlende Relaxation zum S_1 statt. In der Folge liegen also ein S_0 - und ein S_1 -Zustand vor, während sich vor dem SSA-Prozess beide Chromophore im S_1 -Zustand befanden. Beim SSA-Prozess wird somit ein mögliches Fluoreszenzphoton gelöscht. SSA kann nur stattfinden, wenn zwei angeregte Chromophore vorliegen. Somit erhält man eine nichtlineare Abhängigkeit der SSA-Wahrscheinlichkeit von der Anregungswahrscheinlichkeit. Durch Betrachtung der relativen Quantenausbeute gegenüber der Anregungsintensität wurden Hinweise auf SSA in photosynthetischen Reaktionszentren gefunden [1, 84]. Auf Einzelmolekülebene kann dagegen der Antibunching-Kontrast von Multichromophoren in einem Photonen-Koinzidenzexperiment (vgl. Abschnitt 3.3.5) ermittelt werden [36, 37].

Ebenfalls möglich ist Transfer zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität. Bei der Singulett-Triplett-Annihilation (**STA**) befindet sich der Energie-Akzeptor

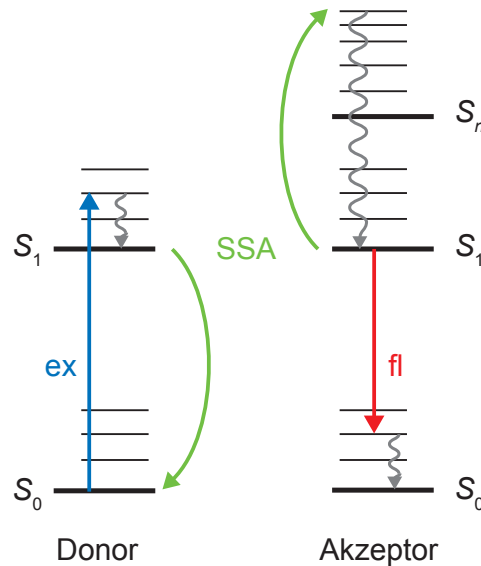


Abbildung 2.3: Termschema zur Singulett-Singulett-Annihilation (SSA). Vor dem Transferprozess befinden sich beide Chromophore im ersten elektronisch angeregten Zustand. Durch den Transfer geht ein Chromophor in den Grundzustand S_0 und der andere in einen höher angeregten elektronischen Zustand S_n über. Letzterer relaxiert nach der Kasha-Regel schnell zum S_1 , so dass aus zwei Anregungsphotonen nur noch maximal ein Fluoreszenzphoton resultiert.

im T_1 -Zustand. Der Donor überträgt aus dem S_1 und geht selbst in den elektronischen Grundzustand über, während der Akzeptor in einen höher angeregten Zustand übergeht:



In Abb. 2.4 ist ein Beispiel dargestellt, bei dem der Akzeptor strahlungslos aus dem T_n zurück in den T_1 relaxiert. Für ein einzelnes Aggregat aus STA-Donor und -Akzeptor wird also bei diesem Prozess die Fluoreszenz vollständig gelöscht. Tatsächlich wurden kollektive Auszeiten in Bichromophoren in der Größenordnung der Triplett-Lebensdauern beobachtet, die auf effektive STA zurückgeführt wurden [36, 37]. Hübner et al. beobachteten, dass die Triplett-Auszeiten nach dem Ausbleichen einer der beiden Chromophore etwa zwei- bis dreimal länger andauerten als im intakten Bichromophor. Dies wurde auf eine erhöhte (Rück-)Intersystem-Crossing-Wahrscheinlichkeit aus dem höher angeregten T_n zurückgeführt [36].

Darüber hinaus kann auch zwischen zwei angeregten Triplett-Zuständen elektronische Anregungsenergie übertragen werden. Bei Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) kann ein angeregter Singulett-Zustand populierte werden, aus dem Fluoreszenz erhalten

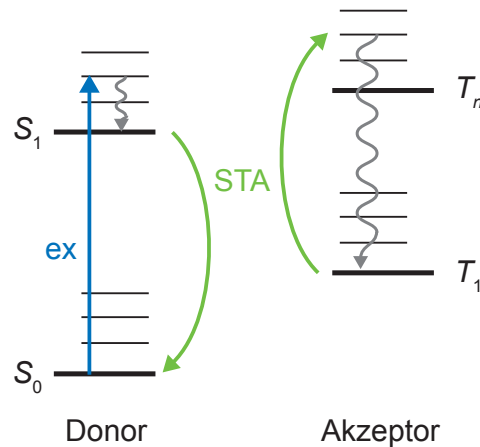


Abbildung 2.4: Termschema zur Singulett-Triplett-Annihilation (STA). Ein Chromophor im angeregten Singulett-Zustand überträgt seine Anregungsenergie zu einem Chromophor im Triplett-Zustand. Letzterer geht dabei in einen höheren Triplett-Zustand über, der im dargestellten Beispiel strahlungslos zum T_1 relaxiert.

wird. Aufgrund der langen Lebensdauer der Triplett-Zustände hat diese Fluoreszenz unüblich lange Abklingzeiten und wird daher als verzögerte Fluoreszenz bezeichnet [85]. TTA ist bspw. ein wichtiger Prozess bei der Entstehung von Singulett-Sauerstoff [86, 87] und wird weiterhin als Möglichkeit diskutiert, die Effizienz von Solarzellen zu erhöhen [88, 89].

2.2.2 Allgemeine physikalische Beschreibung

Nach Gleichung (2.13) kann der inkohärente Energietransferprozess als Relaxation des Donors (D) bei gleichzeitiger Anregung des Akzeptors angesehen werden. Innerhalb der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung ist die Transferrate k_T durch Fermi's Golden Rule gegeben:

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \sum_i p_i |\langle \Psi_f | \hat{V}_{\text{Coul}} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.17)$$

Hier bezeichnen i und f den Anfangs- (*initial*) und Endzustand (*final*) des Systems entsprechend der linken und rechten Seite von Gl. (2.13). p_i bezeichnet den Boltzmann-Faktor für den Anfangszustand, Ψ die Wellenfunktion, \hat{V}_{Coul} den Coulomb-Operator und $\delta(E_f - E_i)$ die Resonanzbedingung zwischen den beiden Übergängen.

Im Weiteren sollen die Näherungen für die Kopplungsmatrixelemente $\langle \Psi_f | \hat{V}_{\text{Coul}} | \Psi_i \rangle$

im Grenzfall der schwachen Kopplung besprochen werden. Der Anfangszustand des Systems wird in guter Näherung durch ein antisymmetrisches Produkt der Donor-Wellenfunktion im angeregten Zustand und der Akzeptor-Wellenfunktion im Grundzustand beschrieben, $|\Psi_i\rangle \approx |\Psi_{D^*}^v \Psi_A^\xi\rangle$, wobei v und ξ die Schwingungsquantenzahlen des Donors bzw. Akzeptors bezeichnen. Der Endzustand kann dementsprechend über $|\Psi_f\rangle \approx |\Psi_D^\mu \Psi_{A^*}^\zeta\rangle$ formuliert werden.

Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung kann die vibronische Wellenfunktion Ψ als ein Produkt der elektronischen Wellenfunktion ψ und der Schwingungswellenfunktion χ dargestellt werden. Die Anwendung der Condon-Näherung erlaubt es, das elektronische Übergangsmoment von der Kernbewegung zu separieren. Weiterhin wird die Schwingung als an den Chromophoren lokalisiert angenommen, wodurch auch die Schwingungszustände von Donor und Akzeptor separiert werden können

$$\langle \Psi_f | \hat{V}_{\text{Coul}} | \Psi_i \rangle \approx \underbrace{\langle \Psi_D \Psi_{A^*} | \hat{V}_{\text{Coul}} | \Psi_{D^*} \Psi_A \rangle}_{V_{\text{Coul}}} \langle \chi_D^\mu | \chi_{D^*}^v \rangle \langle \chi_{A^*}^\zeta | \chi_A^\xi \rangle, \quad (2.18)$$

wobei $\langle \chi_X^\mu | \chi_{X^*}^v \rangle$ den Franck-Condon-Faktor [90] des Donors ($X=D$) bzw. des Akzeptors ($X=A$) darstellt. Die rein elektronische Kopplung wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als V_{Coul} bezeichnet.

Für kurze Donor-Akzeptor-Abstände liefern Terme, die proportional zum Überlapp der Wellenfunktionen des Donors und des Akzeptors sind, wichtige Beiträge zur elektronischen Kopplung. Diese sind die Austauschwechselwirkung (Dexter-Transfer) [91] sowie Charge-Transfer-Terme [14, 58]. Da der Überlapp der Wellenfunktionen allerdings exponentiell mit dem Donor-Akzeptor-Abstand abnimmt, verschwinden diese Beiträge typischerweise für Donor-Akzeptor-Abstände > 1 nm, die in dieser Arbeit relevant sind.

Für die elektrostatische Wechselwirkung lässt sich der Coulomb-Operator als $\hat{V}_{\text{Coul}} \propto \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ schreiben, wobei \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 die Ortsvektoren der beiden Elektronen darstellen. Für geschlossenschalige Zustände kann die über die Spins aufsummierte Einzelteilchen-Übergangsdichte am Donor ($X=D$) bzw. am Akzeptor ($X=A$) als

$$\gamma^X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = 2 \int \psi_X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)^* \psi_{X^*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_3 \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (2.19)$$

geschrieben werden. Für die Coulomb-Wechselwirkung wird nun

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Coul}} &= \langle \psi_{\text{D}} \psi_{\text{A}}^* | \hat{V}_{\text{Coul}} | \psi_{\text{D}}^* \psi_{\text{A}} \rangle \\
 &= \int \gamma^{\text{D}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma^{\text{A}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)^* d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int \gamma^{\text{D}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \gamma^{\text{A}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^* d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

erhalten, wobei der zweite Term (Austausch-Term) infolge des Pauli-Prinzips berücksichtigt werden muss. Diese Gleichung ist die Basis der in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten quantenchemischen Berechnungen zum elektronischen Energietransfer.

Als nächstes sollen die Franck-Condon-Faktoren, die in Gl. (2.18) auftreten, betrachtet werden. Die Linienformfunktionen des Fluoreszenzspektrums des Donors $F_{\text{D}}(\tilde{\nu})$ und des Absorptionsspektrums des Akzeptors $A_{\text{A}}(\tilde{\nu})$, die jeweils auf einer Energieskala auf eine Fläche von 1 normiert sind, werden durch diese Terme bestimmt [14]. So kann die Resonanzbedingung in Gl. (2.17) durch den Überlapp der spektralen Linienformfunktionen

$$J' = \int_0^{\infty} F_{\text{D}}(\tilde{\nu}) A_{\text{A}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \tag{2.21}$$

ersetzt werden. J' kann dabei als eine Zustandsdichte verstanden werden, die über die Franck-Condon-Faktoren der Übergänge von Donor und Akzeptor gewichtet ist. Sie unterscheidet sich zum spektralen Überlapp J nach Förster in Gleichung (2.29) dadurch, dass sie keinen Anteil der Coulomb-Wechselwirkung enthält. Die Gl. (2.17) kann nun einfach als

$$k_{\text{T}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\text{Coul}}|^2 J' \tag{2.22}$$

geschrieben werden.

2.2.3 Einfluss einer molekularen Brücke

In den in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffen sind die Chromophore über molekulare Brücken verknüpft (vgl. Abschnitt 4.1). Um brückenvermittelten Energietransfer zu betrachten, der auch „Superaustausch-Kopplung“ genannt wird [14], kann die Störung der Donor-Wellenfunktion durch die Zustände der Brücke betrachtet werden. Ein

störungstheoretischer Ansatz erster Ordnung liefert [92]:

$$V_{D-A, \text{eff}} = V_{DA} + V_{D-B-A} , \quad (2.23)$$

wobei

$$V_{D-B-A} = \sum_i \frac{V_{D-B^i} V_{A-B^i}}{(\Delta E_D - \Delta E_{B^i})} . \quad (2.24)$$

Hierbei bezeichnet V_{X-B^i} die Kopplung zwischen dem elektronischen Übergang am Donor ($X=D$) bzw. Akzeptor ($X=A$) mit dem i ten Brückenübergang. ΔE_{B^i} ist die vertikale Übergangsenergie des Brückenübergangs und ΔE_D entsprechend die des Donors.

Der Mechanismus der Kopplung an die Brücke ist also nicht auf Terme beschränkt, die vom Überlapp der Wellenfunktionen abhängen, sondern kann langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen beinhalten. Im Gegensatz dazu verkleinert sich die Rate von Elektronentransferprozessen exponentiell mit dem Donor-Akzeptor-Abstand [58]. Daher kann der Ausdruck „Superaustausch-Kopplung“ im Fall von Anregungsenergie-Transfer irreführend sein. Weiterhin stellt Gl. (2.24) keinen zusätzlichen Transferkanal dar, sondern beschreibt die modifizierte elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor in Gegenwart der Brücke. Daher werden die Kopplungen in Gl. (2.23) aufsummiert. Je nach Vorzeichen des zusätzlichen Terms kann die Brücke die Kopplung verstärken oder verringern.

Gl. (2.24) wird erhalten, wenn eine Störung der Zustände an Donor und Akzeptor durch die Zustände der Brücke betrachtet wird. Dieser Ausdruck ist im Nenner nicht symmetrisch bezüglich Donor und Akzeptor, da bei der Störungsentwicklung vom elektronisch angeregten Donor als Grundzustand ausgegangen wurde [92]. Formal kann der selbe Ausdruck erhalten werden, wenn die Wechselwirkung eines gestörten Donor-Zustandes mit einem ungestörten Akzeptor-Zustand betrachtet wird. In diesem alternativen Ansatz werden die Übergänge des Subsystems Donor–Brücke berücksichtigt und dann die Kopplung zum Akzeptor betrachtet. Die effektive Kopplung berechnet sich zu

$$V_{D-A, \text{eff}} = V_{DB,A} = \langle \psi_{(DB)^*} \psi_A | \hat{V}_{\text{Coul}} | \psi_{DB} \psi_{A^*} \rangle . \quad (2.25)$$

Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass automatisch alle Brückenzustände mitberücksichtigt werden, die in Gl. (2.24) einzeln berechnet werden müssen. Beide Ansätze werden

in Abschnitt 4.2.3 verwendet, um den Einfluss von molekularen Brücken und ihren Bestandteilen auf die elektronische Kopplung zwischen zwei Chromophoren zu ermitteln.

Es ist wichtig, den obigen Mechanismus von sequentiell Brückentransfer [93] zu unterscheiden. Bei letzterem werden intermediär Brückenzustände besetzt [94], daher sind niedrigliegende Brückenzustände notwendig. Diese niedrigliegenden Zustände müssen nicht notwendigerweise im Absorptionsspektrum sichtbar sein. Über eine Gleichgewichtsnäherung für die Population der Brückenzustände wird für die effektive Rate

$$k_{\text{DA,eff}} = k_{\text{DA}} + \frac{k_{\text{DB}}k_{\text{BD}}}{k_{\text{BD}} + k_{\text{BA}}} \quad (2.26)$$

erhalten, wobei k_{DB} die Energietransferrate vom Donor zur Brücke ist und k_{BD} die Rate für den entgegengesetzten Transfer bezeichnet. Entsprechend ist k_{BA} die Rate für den Transfer von der Brücke zum Akzeptor und k_{DA} die direkte Energietransferrate von Donor zu Akzeptor. Beim sequentiellen Brückentransfer werden also die Raten aufaddiert, während in Gl. (2.23) die Kopplungsbeiträge aufaddiert werden. Darüber hinaus ist die Rate des sequentiellen Transfers exponentiell abhängig vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor [95].

2.2.4 Förster-Theorie

Das Förster-Modell [16–18] stellt im Zusammenhang mit elektronischem Energietransfer zwischen Molekülen das am häufigsten angewandte theoretische Konzept dar. Der große Erfolg der Förster-Theorie ist darauf zurückzuführen, dass Förster die Transfer-Rate mit experimentell einfach zugänglichen Größen ausgedrückt hat [13, 14, 19]. Sie wird typischerweise als Standard-Modell für Donor-Akzeptor-Abstände im Bereich von 1 bis 10 nm angewendet. Die in der Förster-Theorie verwendeten Näherungen werden im Folgenden diskutiert.

Förster betrachtete den in Abschnitt 2.2.1 als EET bezeichneten Prozess, bei dem Anregungsenergie von einem einfach angeregten Donor zu einem Akzeptor im Grundzustand übergeht [16–18]. Grundsätzlich ist die Theorie aber nicht auf EET beschränkt, sondern kann bspw. auch für SSA und STA angewendet werden [37]. Förster näherte die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die an Donor und Akzeptor lokalisiert sind, über die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente von Donor und

Akzeptor [16–18]. Um zur Förster-Gleichung zu gelangen, wird also der Coulomb-Operator durch den führenden Term seiner Multipol-Entwicklung ersetzt, d.h. es wird nur die Dipol-Dipol-Kopplung berücksichtigt [58, 91]:

$$\langle \psi_D \psi_{A^*} | \hat{V}_{\text{Coul}} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle \approx \kappa \frac{|\mathbf{d}_D| |\mathbf{d}_A|}{|\mathbf{R}_{DA}|^3} = V_{\text{Coul}}^{\mathbf{d}\mathbf{d}} \quad (2.27)$$

mit dem Übergangsdipolmoment $\mathbf{d}_X = \langle \psi_X | \hat{\mu} | \psi_{X^*} \rangle$ des Chromophors und dem Orientierungsfaktor κ , der aus der Multipolentwicklung resultiert. Die Dipol-Dipol-Näherung gilt allerdings nur, wenn die räumliche Ausdehnung der Übergangsdichten klein gegenüber dem Donor-Akzeptor-Abstand ist [14, 47, 58, 91].

Förster erkannte, dass der Energietransfer-Prozess *formal* als gleichzeitige Fluoreszenz am Donor und Absorption am Akzeptor betrachtet werden kann. Er nutzte das Fluoreszenz-Spektrum des Donors $f_D(\tilde{\nu})$ und das Absorptionsspektrum des Akzeptors $\alpha_A(\tilde{\nu})$, um die Resonanzbedingung aus Gl. (2.17) auszudrücken [16, 47, 62]. Darüber hinaus verwendete er die Dipol-Dipol-Näherung für \hat{V}_{Coul} sowie die Fluoreszenzlebensdauer für die Emissionsdipolstärke des Donors bzw. den Extinktionskoeffizienten für die Absorptionsdipolstärke des Akzeptors. Wie in der Literatur beschrieben [62], kürzt sich so der Brechungsindex n der Umgebung, der in den Termen auftaucht, heraus. Um die elektronische Abschirmung der Übergangsdipole durch die Umgebung zu berücksichtigen, führte Förster nachträglich den Faktor n^{-4} in die Transfer-Rate ein [16, 62].

Für die Transfer-Rate k_T erhielt Förster so eine Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand R_{DA} mit der sechsten Potenz [13, 16]:

$$k_T^{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6. \quad (2.28)$$

Dabei ist τ_D die Fluoreszenzlebenszeit des Donor-Chromophors (im betrachteten Medium) und R_0 bezeichnet den Förster-Radius für das Chromophor-Paar. R_0 hängt von der Fluoreszenzquantenausbeute des Donors ϕ_D , dem Orientierungsfaktor κ^2 , sowie dem spektralen Überlappintegral J (vgl. Abb. 2.5(a)) aus normiertem Donor-Fluoreszenzspektrum $f_D(\tilde{\nu})$ und Akzeptor-Absorptionsspektrum $\epsilon_A(\tilde{\nu})$ (in cm^2/mol) in Abhängig-

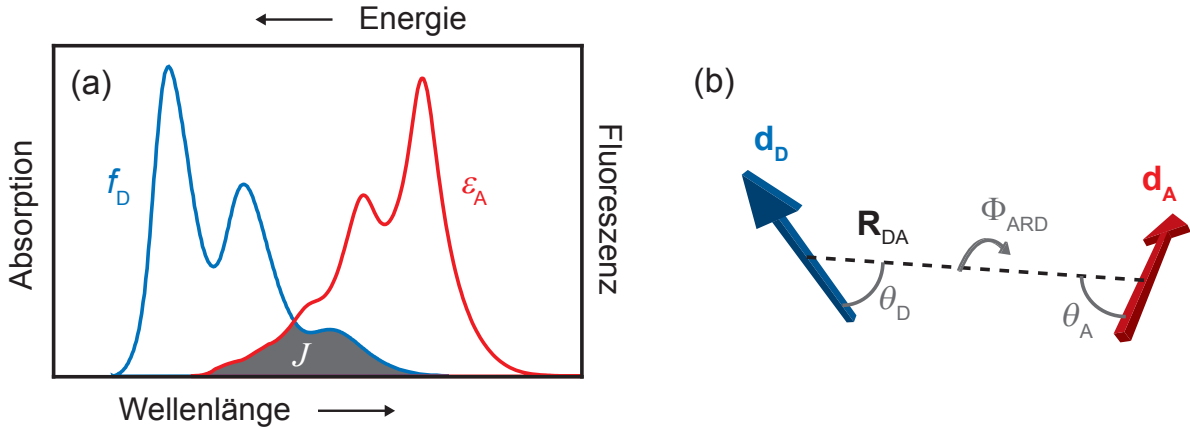


Abbildung 2.5: (a) Veranschaulichung des spektralen Überlappungsintegrals J (grauer Bereich), das vom Überlapp des Akzeptor-Absorptionsspektrums ε_A mit dem Donor-Fluoreszenzspektrum f_D abhängt (Gl. (2.29)). (b) Der Orientierungsfaktor κ^2 aus Gl. (2.30) beschreibt die relative Lage der Übergangsdipolmomente \mathbf{d}_X ($X = D, A$).

keit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) ab,

$$R_0^6 = \frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 N_A} \phi_D \kappa^2 s^2 \underbrace{\int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}}_J. \quad (2.29)$$

Hierbei bezeichnet N_A die Avogadro-Zahl und s den Abschirmungsfaktor des Mediums, der bei Förster $s = n^{-2}$ ist (s.o.). Der Orientierungsfaktor

$$\kappa^2 = (\sin \theta_D \sin \theta_A \cos \Phi_{ARD} + 2 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (2.30)$$

beschreibt die relative Lage der Übergangsdipolmomente in Bezug zum Verbindungsvektor \mathbf{R}_{DA} . \mathbf{R}_{DA} verbindet die Mittelpunkte der Chromophore, wobei θ_D und θ_A die Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten und \mathbf{R}_{DA} bezeichnen. Φ_{ARD} ist der Diederwinkel zwischen den Übergangsdipolmomenten und dem Verbindungsvektor (vgl. Abb. 2.5(b)).

κ^2 kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen und hat damit entscheidenden Einfluss auf die Rate (und Effizienz) des Förster-Transfers. Für kollinear ausgerichtete Übergangsdipolmomente gilt $\kappa^2 = 4$, bei parallel gegenüberliegenden Übergangsdipolmomenten $\kappa^2 = 1$. Eine Veranschaulichung des Einflusses der Orientierung ist möglich, wenn man sich die Oszillation eines (klassischen) Dipols im Feld des anderen vorstellt. Werden

die Dipole so angeordnet, dass die Feldlinien am Ort der Oszillation orthogonal zur Oszillationsrichtung ausgerichtet sind, wird $\kappa^2 = 0$.

Die wichtigsten Einschränkungen der Förster-Theorie werden im Folgenden nochmals zusammengefasst: Die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren wird mit der Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente angenähert und damit die höheren Multipolterme vernachlässigt. Dadurch können die optischen Spektren der Chromophore verwendet werden, allerdings wird möglicher Transfer zu übergangsdipolverbotenen Zuständen (also optisch dunklen Zuständen) des Akzeptors vernachlässigt [14, 47]. Üblicherweise werden die homogen verbreiterten Fluoreszenz- bzw. Absorptionsspektren eines Ensembles von Donor- bzw. Akzeptor-Molekülen verwendet. Allerdings liegen in vielen kondensierten Phasen (Gläser, Kristalle, Proteine, Oberflächen etc.) die Chromophore in individuell unterschiedlichen Umgebungen vor, die zu einer elektrostatischen Verschiebung der jeweiligen Übergangsfrequenz führen. Wenn solche Inhomogenitäten signifikante Beiträge zu den Spektrenformen liefern, müssen diese beim spektralen Überlapp berücksichtigt werden [31, 32, 96]. Weiterhin geht die Förster-Theorie von räumlich und chemisch separierten Chromophoren aus, die von einem homogenen Medium umgeben sind. Mit dem Faktor $s = n^{-2}$ [16] wird die lokale Abschirmung der Übergangsdipolmomente durch die Umgebung berücksichtigt. Darüber hinaus werden keine Energietransfer-Beiträge von molekularen Brücken zwischen den Chromophoren erfasst.

Entsprechend gibt es verschiedene Ansätze, den elektronischen Energietransfer über die Förster-Theorie hinaus zu beschreiben [14, 41, 47, 50, 91, 95–111]. Wie schon von Dexter diskutiert wurde [91], können höhere Multipolterme beim Berechnen der elektronischen Kopplung berücksichtigt werden [14, 47, 50, 96–103]. Dafür kann bspw. die räumliche Ausdehnung der Übergangsdichten durch ausgedehnte Übergangsdipole (*extended dipoles*) [101, 102] oder mit einer Beschreibung über atomzentrierte Partiaalladungen (*transition charges*) [14, 101, 103] approximiert werden. Die direkteste Methode ist allerdings die Berücksichtigung der vollständigen Kopplung über die Wechselwirkung der Übergangsdichten [50, 98, 99].

Der Einfluss der lokalen Umgebung auf den Energietransfer ist Gegenstand einiger kürzlich erschienenen Arbeiten [14, 108–111]. Je nach Modell und System wurden starke Abweichungen [108, 110], aber auch gute Übereinstimmungen [111] mit der Dipol-Abschirmung nach Förster gefunden. Zusätzliche Beiträge einer die Chromophore verknüpfenden Brücke [14, 95, 104–106] wurden bisher hauptsächlich im Rahmen

eines Modells untersucht, das ursprünglich für Elektronentransfer entwickelt wurde [58, 107]. Die experimentell gefundenen Abweichungen zur Förster-Theorie wurden dabei über einen Superaustausch-Mechanismus erklärt [95, 104–106].

Grundsätzlich können alle oben erwähnten Ansätze durch quantenchemische Rechnungen am Supersystem bestehend aus den Chromophoren, deren Umgebung und eventuellen verbrückenden Gruppen berechnet werden [41, 100]. Allerdings sind solche Rechnungen extrem aufwendig und für die meisten Systeme, die experimentell relevant sind, infolge deren Größe noch nicht realisierbar [41]. Darüber hinaus erlauben separate Betrachtungen der einzelnen Näherungen der Förster-Theorie gegenüber genaueren Ansätzen eine physikalische Interpretation der Effekte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen zur elektronischen Kopplung durchgeführt, mit dem Ziel, experimentell gefundene Abweichungen vom Förster-Modell zu erklären. Im nächsten Abschnitt wird auf die physikalischen Grundlagen des elektronischen Energietransfers eingegangen. Diese Beschreibung ist die Grundlage der quantenchemischen Rechnungen, die in den Abschnitten 3.4.2 und 4.2.3 beschrieben sind.

2.3 Konfokale Einzelmolekülmikroskopie

Um ein einzelnes Molekül mittels optischer Spektroskopie zu untersuchen, muss es von anderen Emittlern separiert werden. Bei kryogenen Temperaturen ist eine spektrale Isolierung möglich, sofern die Moleküle schmale Nullphononenlinien zeigen [23]. Dann können mittels schmalbandiger Anregung gezielt einzelne Chromophore adressiert werden, obwohl sich mehrere Moleküle im Anregungsfokus befinden. Beim Übergang zur Raumtemperatur kommt es durch Kopplung an Phononen der Wirtsmatrix zu einer spektralen Verbreiterung der Übergänge. Bei Raumtemperatur-Einzelmolekülexperimenten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist daher eine spektrale Selektion nicht möglich. Stattdessen können Proben mit sehr kleiner Emitterdichte hergestellt werden, hier durch Spin-Coating einer hochverdünnten Farbstoff-Polymer-Lösung (Abschnitt 3.2.4), die eine räumliche Selektion der Moleküle mittels eines konfokalen Mikroskops erlauben [24, 112].

Auf der anderen Seite muss auch das einzelne, zu untersuchende Molekül bestimmte Anforderungen erfüllen. Diese sind starke Absorption, hohe Fluoreszenzquantenausbeute, vernachlässigbare Population von Dunkelzuständen und/oder kurze Lebenszei-

ten dieser Dunkelzustände. Darüber hinaus ist eine kleine Photobleichwahrscheinlichkeit notwendig, um eine ausreichende Anzahl von Fluoreszenzphotonen pro Molekül zu detektieren [113].

2.3.1 Prinzip

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur räumlichen Selektion einzelner Moleküle ist die konfokale Mikroskopie. Hierbei wird der Anregungsstrahl in die Probe fokussiert, so dass ein beugungslimitierter Bereich ausgeleuchtet wird. Gleichfalls wird nur Emission aus diesem Bereich detektiert. Durch sukzessives Abrastern (in alle drei Raumrichtungen) kann dann ein dreidimensionales Fluoreszenzbild der Probe erhalten werden [114, 115]. Das verwendete Abbildungsprinzip ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt.

Der Aufbau basiert auf einer Epifluoreszenz-Geometrie, bei der das selbe Objektiv zur Fokussierung des Anregungslichts und zum Einsammeln der Fluoreszenz verwendet wird. Ein dichroitischer Strahlteiler, dessen Transmissionseigenschaften wellenlängenabhängig sind, reflektiert dabei das Anregungslicht auf das Objektiv. Für die rotverschobene Fluoreszenz ist er dagegen durchlässig, so dass an dieser Stelle das von der Probe reflektierte Anregungslicht von der zu detektierenden Emission abgetrennt wird. Diese Abtrennung ist entscheidend für das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, das insbesondere für die Einzelmoleküldetektion ausschlaggebend ist. Daher wird üblicherweise ein zusätzlicher Filter im Detektionsstrahlengang verwendet, der das von der Probe reflektierte Anregungslicht mit hoher optischer Dichte abblockt.

Zur Beleuchtung des beugungslimitierten Ausschnitts der Probe wird eine Punktlichtquelle verwendet, bspw. ein auf eine Lochblende (Anregungspinhole) fokussierter Laserstrahl. In dieser Arbeit wurde ein Aufbau verwendet, bei dem eine Glasfaser als Anregungspinhole fungiert (vgl. Abschnitt 3.2). Ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur ($N.A. = n \sin \alpha$, mit Brechungsindex n und dem halben Öffnungswinkel α) fokussiert das Anregungslicht in die Probe. Im hier verwendeten Raumtemperatur-Einzelmolekülmikroskop wurde ein Ölimmersions-Objektiv verwendet, bei dem das Immersionsöl ($n = 1.518$) den Zwischenraum zwischen Objektiv und Proben-Deckgläschen ausfüllt. So kann die Brechzahl von Luft ($n = 1.00$) umgangen und eine $N.A. = 1.4$ erreicht werden.

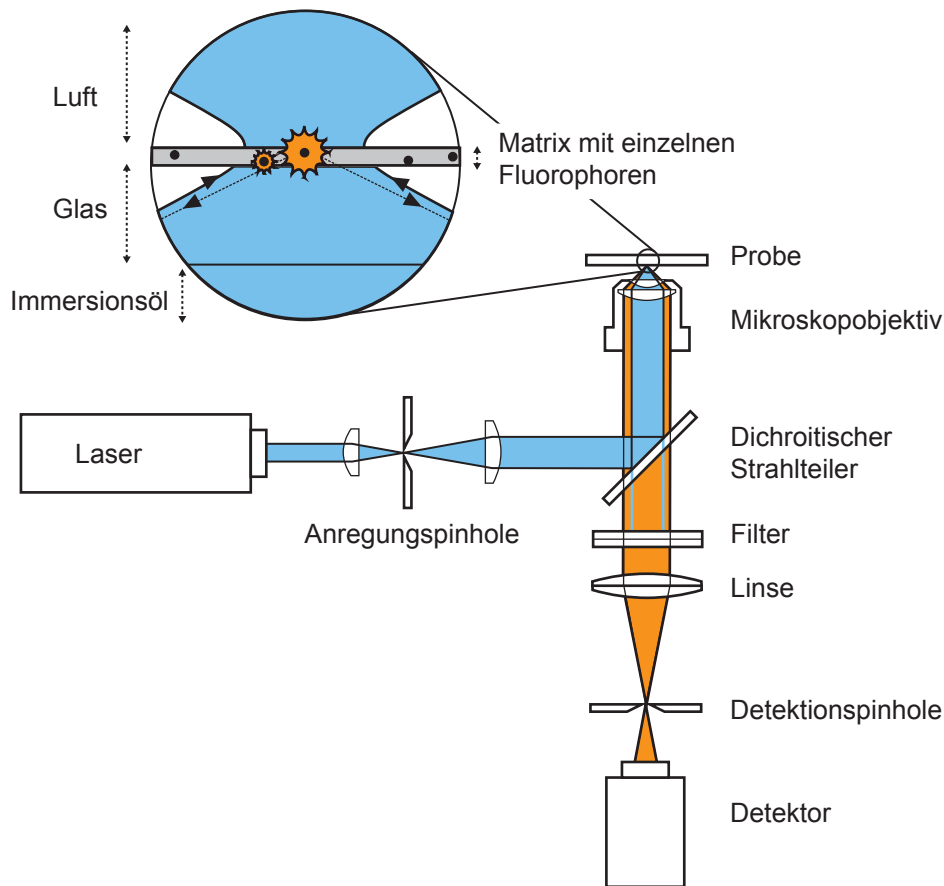


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops in ∞ -Optik nach [116]. In der Vergrößerung ist die Strahltaile des fokussierten Anregungslichtes in der Probe gezeigt. In dem in dieser Arbeit verwendeten Mikroskop wurden ein Objektiv mit Immersionsöl sowie dünne, Farbstoff-dotierte Polymerfilme auf Deckgläschen als Proben verwendet. Zur räumlichen Selektion im konfokalen Aufbau vergleiche Abb. 2.7.

In der Zwischenbildebene wird nun ein zweites Pinhole verwendet. Durch Fokussieren des Emissionslichts auf dieses Pinhole wird Hintergrund-Fluoreszenz aus Bereichen, die nicht unmittelbar im Anregungsfokus liegen, effektiv unterdrückt. Dieses Prinzip ist in Abb. 2.7 veranschaulicht. Zum einen werden Fluorophore, die nicht genau im Anregungsfokus sitzen, schwächer angeregt. Weiterhin wird die Emission räumlich versetzter Fluorophore neben das Detektionsspinhole abgebildet und damit unterdrückt [114, 115]. Im verwendeten Aufbau wurde die Detektorfläche der Avalanche-Photodioden bzw. der Eingangsspalt des Spektrographen als Detektionsspinhole verwendet (vgl. Abschnitt 3.2).

Das in den Abb. 2.6 und 2.7 dargestellte Abbildungsprinzip besitzt einen Bereich mit kollimiertem Anregungs- und Emissionsstrahl, der eine unendliche Bildweite besitzt.

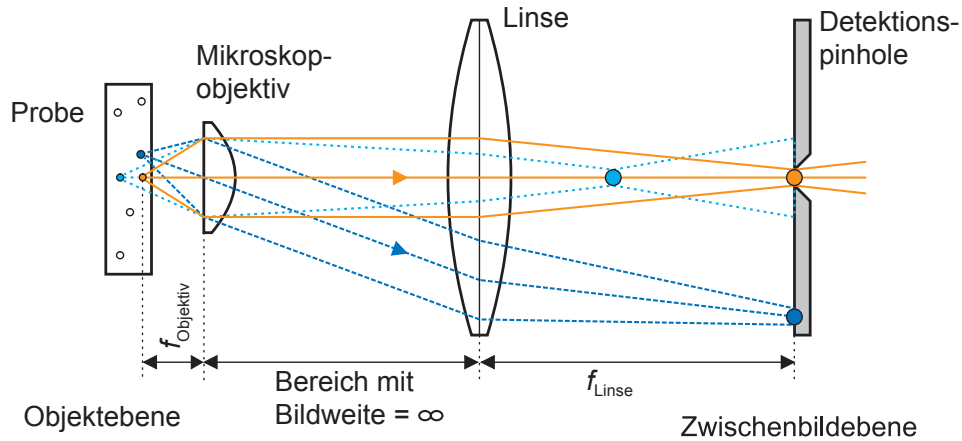


Abbildung 2.7: Räumliche Filterung des eingesammelten Fluoreszenzlichtes im konfokalen Mikroskop nach [116]. Eine Linse bildet die Fluoreszenz des orange eingezeichneten Farbstoffes, der auf der optischen Achse in der Objektebene liegt, in das Detektionspinhole ab. Die Emission räumlich versetzter Fluorophore (blau) wird dagegen nicht in das Zentrum des Detektionspinholes abgebildet, sondern effektiv unterdrückt [114, 115].

Deshalb wird dieses spezielle Abbildungsprinzip als ∞ -Optik bezeichnet. Der kollimierte Strahl kann idealerweise über beliebig lange Strecken geführt werden, so dass der Aufbau je nach Experiment sehr flexibel umgebaut werden kann.

2.3.2 Auflösungsvermögen und Detektionseffizienz

Wird eine ebene Welle mittels einer Linse oder einem Objektiv fokussiert, erhält man eine lateral radialsymmetrische Intensitätsverteilung mit dem Airy-Muster [61]. Da diese Beschreibung infolge der enthaltenen Bessel-Funktion keine einfache analytische Darstellung besitzt, ist es bequem, die Airy-Funktion durch eine Gauß-Funktion zu ersetzen. Der Fehler dieser praktikablen Näherung ist normalerweise vernachlässigbar klein [61, 117]. Die Gauß-förmige laterale Intensitätsverteilung I lässt sich dann in Abhängigkeit des Abstandes vom Mittelpunkt r schreiben als

$$I(r) = I(r=0) \exp\left(-4 \ln(2) \frac{r^2}{w^2}\right), \quad (2.31)$$

wobei $I(r=0)$ die maximale Intensität im Zentrum ist. Die Halbwertsbreite w der Gauß-Funktion hat ihr Minimum w_0 in der Fokalebene und es kann gezeigt werden [61], dass dieses Minimum wie folgt mit der eingestrahelten Wellenlänge λ und der

N.A. zusammenhängt:

$$w_0 = 0.496 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} . \quad (2.32)$$

Dagegen ist die Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse deutlich weniger auf den Bereich der Strahltaile lokalisiert. Für eine genauere Beschreibung sei auf die Literatur [114, 118] verwiesen.

Infolge der unterschiedlichen Intensitätsverteilungen ist das räumliche Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops in lateraler Richtung besser als in axialer Richtung. Nach dem Rayleigh-Kriterium gelten zwei Lichtpunkte als aufgelöst, sofern der Abstand der beiden Hauptmaxima nicht geringer ist als der vom Maximum einer Beugungsfigur zu ihrem ersten Minimum. Im betrachteten Fall ist die Beugungsfigur das Airy-Muster, das wieder mit einer Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite w_0 angenähert werden soll. Betrachtet man nur den Anregungsfokus, dann gilt für den minimal auflösbaren lateralen Abstand Δr_{\min} der beiden Intensitätsmaxima [115]:

$$\Delta r_{\min, \text{foc}} = 1.22 w_0 = 0.61 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} . \quad (2.33)$$

Im konfokalen Aufbau steigert zusätzlich das Detektionsspinhole in der Zwischenbildebene das Auflösungsvermögen. Es dient als räumlicher Filter für die Abbildung des Fluoreszenzlichtes. Eine Punktlichtquelle, die sich in der Objektebene befindet, wird in der Zwischenbildebene genauso als Airy-Funktion abgebildet, wie der Anregungsstrahl in der Probe. Wird die Größe des Detektionsspinholes nun so gewählt, dass sie dem Zentralpeak dieses Airy-Musters entspricht, verbessert sich die laterale Auflösung um den Faktor $\sqrt{2}$ [115, 116]. Man erhält folglich für die laterale Auflösung des konfokalen Mikroskops:

$$\Delta r_{\text{konf}} \approx 0.86 w_0 = 0.43 \frac{\lambda}{\text{N.A.}} . \quad (2.34)$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden nur in lateraler Richtung gescannt. Da die Probendicke mit ca. 100 nm deutlich unter dem axialen Auflösungsvermögen von etwa 1 μm [74] lag (vgl. Abschnitt 3.2.4), erübrigte sich eine Betrachtung in axialer Richtung. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass mit dem konfokalen Mikroskop ein echtes axiales Auflösungsvermögen erhalten wird, dass das Abrastern von dickeren Proben ermöglicht [114, 115].

Für die Detektionseffizienz müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Zuerst soll die Einsammeleffizienz des Objektivs betrachtet werden. Das Licht eines punktförmigen, isotrop abstrahlenden Emitters verteilt sich trivialerweise über den ganzen Raum (Raumwinkel $\Omega_0 = 4\pi$). Ein Objektiv mit dem halben Öffnungswinkel α sammelt einen Lichtkegel im Bereich des Raumwinkels $\Omega_{\text{geo}} = 2\pi(1 - \cos \alpha)$ ein. Die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} ergibt sich dann einfach aus dem Verhältnis der Raumwinkel

$$\eta_{\text{geo}} = \frac{\Omega_{\text{geo}}}{\Omega_0} = \frac{1 - \cos \alpha}{2}. \quad (2.35)$$

Für das in dieser Arbeit verwendete Ölimmersions-Objektiv mit N.A.= 1.4 und $n_{\text{Öl}} = 1.518$ ergibt sich $\alpha = 67^\circ$ und daraus $\eta_{\text{geo}} = 31\%$. Ein einzelner Fluorophor strahlt allerdings seine Fluoreszenz nicht isotrop, sondern entsprechend einem Hertz'schen Dipol ab; zusätzlich kann die geometrische Näherung überwunden werden. Für eine genauere Beschreibung sei auf die Literatur [119] verwiesen.

Um die vollständige Detektionseffizienz abzuschätzen, müssen im nächsten Schritt die Transmissionskurven der optischen Bauteile für den relevanten Wellenlängenbereich berücksichtigt werden. Darüber hinaus sind die Quanteneffizienzen der Detektoren wellenlängenabhängig. Schließlich setzt sich die Detektionseffizienz des Aufbaus aus den einzelnen Effizienzen zusammen:

$$\eta_{\text{det}} = \prod_i \eta_i. \quad (2.36)$$

Ein entscheidendes Kriterium zur Durchführung von Experimenten, die die Fluoreszenz einzelner Moleküle betrachten, ist das Verhältnis von Signal zu Rauschen (*signal-to-noise ratio*, SNR). Das Rauschen oder Hintergrundsignal setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Neben der meist kleinen Dunkelzählrate der Detektoren trägt vor allem das durch den Anregungslaser hervorgerufene Hintergrundsignal zum Rauschen bei. Zum einen wird Anregungslicht zurückgestreut und nicht vollständig vom Filtersystem geblockt. Zum anderen kann Fluoreszenz von Verunreinigungen beitragen. Das Signal des untersuchten Emitters selbst ist darüber hinaus Poisson-verteilt, ebenso wie die Anzahl der Anregungsphotonen, die den Emitter pro Zeiteinheit anregen können. Eine mittlere Zählrate von $\overline{N_{\text{ph}}}$ Ereignissen pro Zeiteinheit ist daher intrinsisch mit der Standardabweichung $\sqrt{\overline{N_{\text{ph}}}}$ verbunden. Das SNR der detektierten

Photonen ergibt sich somit aus dem Verhältnis der Zählrate des Signals zu der Quadratwurzel der Summe aus Signalzählrate und den Untergrundzählraten [112, 120]:

$$\text{SNR} = \frac{\eta_{det} I_{em}(P) \Delta t}{\sqrt{(\eta_{det} I_{em}(P) + C_b P + N_{dunkel}) \Delta t}} . \quad (2.37)$$

Dabei ergibt sich die detektierte Fluoreszenzrate in einem Zeitintervall Δt aus der Detektionseffizienz η_{det} und der Emissionsrate $I_{em}(P)$. Die Dunkelzählrate N_{dunkel} des Detektors wird hier konstant angenommen, kann aber auch von der Anzahl der Detektionsereignisse abhängen. Das durch Raman- und Rayleighstreuung hervorgerufene Hintergrundsignal C_b skaliert i.A. linear mit der Anregungsleistung P .

3

Verwendete Methoden

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen experimentellen Aufbauten und Ansätze besprochen werden, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Zuerst werden die Probenpräparation und Spektrometer für die Ensemblesmessungen vorgestellt. Die Experimente wurden größtenteils an einem modularen Einzelmolekülmikroskop, dessen Funktionsprinzip in Abschnitt 2.3 beschrieben ist, durchgeführt. Es wurden verschiedene Laser und Detektoren verwendet, die je nach Experiment ausgetauscht werden konnten. Auf die Realisierung spezieller Aufbauten wird im Anschluss gesondert eingegangen. Schließlich werden kurz die verwendeten quantenchemischen Methoden vorgestellt.

3.1 Ensemblespektroskopie

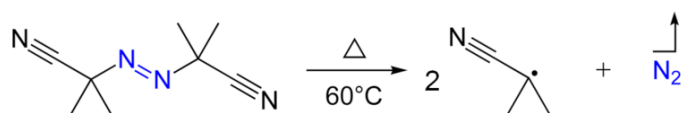
Die spektralen Eigenschaften der untersuchten Farbstoffe wurden zuerst im Ensemble betrachtet. Der erste Schritt war üblicherweise die Herstellung einer stark verdünnten Lösung der Farbstoffe. Dafür wurden vorwiegend Toluol-Lösungen der Farb-

stoffe (10^{-5} - 10^{-7} mol/L) verwendet. Die Absorptionsmessungen wurden an einem Zweistrahl-UV-Spektrometer (Omega 20, Bruins Instruments) durchgeführt. Die Fluoreszenzmessungen wurden an einem FluoroMax-2 bzw. an einem FluoroLog-3 Spektrometer (beide Horiba Jobin Yvon) durchgeführt. Bei allen Geräten konnten die Probenhalter entsprechend ummontiert werden, um auch die PMMA-Festkörperproben (s.u.) messen zu können.

Da die Einzelmoleküluntersuchungen üblicherweise an Molekülen in einer PMMA-Matrix durchgeführt wurden, wurden zur besseren Vergleichbarkeit Ensembleuntersuchungen an Farbstoffen in PMMA durchgeführt. Grundsätzlich wurde gefunden, dass die Linienformen der Emissions- und Absorptionsspektren der Farbstoffe im Vergleich zu Spektren in Toluol-Lösungen erhalten bleiben [74]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch der Einfluss von PMMA auf Prozesse wie Elektronentransfer (Abschnitt 4.1.3) und Triplettlebensdauern (Abschnitt 4.5.1) untersucht. Es wurden dabei zwei Arten von PMMA-Ensemble-Proben hergestellt: PMMA-Filme (Schichtdicke etwa 0.3 mm) auf Objektträgern und zylindrische PMMA-Proben. Die Präparation dieser Proben wurde größtenteils von M. Wagner durchgeführt.

Für die Herstellung der Ausgangslösung für Polymer-Filme [121] wurden 10 g PMMA im Ultraschallbad in 50 mL THF gelöst. Der zu untersuchende Farbstoff wurde in Toluol gelöst (Konzentration 10^{-7} – 10^{-8} mol/L) und mit der Polymer-Lösung gemischt (3.3 mL PMMA-Lösung + 25 bis 300 μ L Farbstoff-Lösung). In einem Exsikkator wurde die PMMA/Farbstoff-Lösung schnell auf gereinigte Objektträger aufgebracht, um die Bildung von Rissen im Polymerfilm zu vermeiden. Zusätzlich wurde ein Bechergläschen mit etwas THF und einem Filterpapier in den Exsikkator gestellt, um einen Sättigungsdampfdruck zu erzeugen, der beim Aufquellen der Filme glatte Oberflächen ermöglichte. Dieser Schritt dauerte ca. 24 Stunden. Danach wurde das THF-Becherglas entfernt, so dass die Filme langsam eintrockneten. Sobald die Filme auf ca. ein Viertel ihrer Dicke geschrumpft waren, wurden sie bei 50 °C über 24 Stunden getrocknet. Nach dieser ersten Trockenphase wurden die Filme in einem Vakuumschrank bei 50 °C weitere 72 Stunden bei einem Druck < 20 mbar getrocknet. Nach dem Abkühlen konnten die Filme vorsichtig von den Objektträgern abgelöst werden. Dafür wurden sie mit einem spitzen Gegenstand an den Seitenrändern angeritzt. Die Objektträger wurden in den Nebel von verdampfendem Stickstoff gehalten, damit sich die Polymer-Filme langsam zusammen ziehen. So ließen sich die Filme zerstörungsfrei von der Glasoberfläche ablösen.

Die Triplet-Lebenszeit von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (Abschnitt 4.5.1) wurde an einer zylindrischen PMMA-Probe gemessen. Diese Proben wurden durch Polymerisation einer Farbstoff/Monomer-Lösung hergestellt [122]. Es wurde eine möglichst kleine Menge des Farbstoffes (ca. 50 μg) in ein Reagenzröhrchen (Innendurchmesser entscheidend für spätere Probengröße) gegeben. Zu dem Farbstoff wurde Methacrylsäuremethylester (MMA) gegeben und der Farbstoff gelöst (erforderte Behandlung im Ultraschallbad). Es wurde eine Verdünnungsreihe angesetzt, indem ein Tropfen der Ausgangslösung in ein weiteres Reagenzglas gegeben wurde und dieses wieder mit MMA aufgefüllt wurde.¹ Nach Zugabe einer Spatelspitze Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalstarter für die Polymerisationsreaktion wurden die Röhrchen mit Alufolie und Haushaltsgummi verschlossen. Die Alufolie wurde eingestochen, um den beim Zerfall von AIBN entstehenden Stickstoff entweichen zu lassen:



Für die Reaktionsführung wurden die Röhrchen in ein Wasserbad gestellt. Hierfür wurde ein mit Wasser gefülltes Becherglas mit Magnetrührer mit Alufolie abgedeckt. In diese Alufolie wurden wiederum Löcher gestochen, in die die Reagenzröhrchen gesteckt wurden. Die Proben blieben je nach Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion 6 - 24 Stunden bei etwa 80 °C im Wasserbad. Sobald die Proben durchpolymerisiert und damit ausgehärtet waren, konnten die Glasröhrchen vorsichtig zerstört und die PMMA-Festkörperproben verwendet werden. Als Referenz wurde jeweils eine PMMA-Probe ohne Farbstoff hergestellt.

3.2 Einzelmolekülspektroskopie

In diesem Abschnitt wird der Aufbau des zur Einzelmoleküldetektion verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskops beschrieben. Das ursprünglich von C. Hübner aufgebaute Mikroskop wurde je nach Experiment umgebaut und angepasst. Deshalb

¹Die jeweils geeignetste Probe dieses groben Verfahrens wurde im Nachhinein über das Fluoreszenzsignal ermittelt.

wird nochmals gesondert auf die verwendeten Anregungslichtquellen und Detektoren, sowie auf einige spezielle Aufbauten eingegangen.

3.2.1 Aufbau des konfokalen Mikroskops

Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip eines Raumtemperatur-Konfokalmikroskops sind in Abschnitt 2.3 beschrieben. In Abb. 3.1 ist der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Konfokalmikroskops dargestellt, der im Folgenden näher erläutert wird. Als Probe dienten dünne, mit dem zu untersuchenden Farbstoff dotierte Polymerfilme, die auf Deckgläschen ($\varnothing = 20$ mm, Dicke = 0.17 mm) aufgebracht waren (vgl. Abschnitt 3.2.4). Diese wurden mittels eines x,y-Piezo-Verschiebetischs abgerastert. Das Objektiv fokussiert dabei nicht nur das Anregungslicht auf die Probenfläche, sondern sammelt auch die Fluoreszenz der Farbstoffmoleküle ein. Als Anregungsquelle wurden verschiedene Lasertypen verwendet, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden. Die Fluoreszenz wurde mit verschiedenen Detektoren aufgezeichnet, die je nach Experiment variiert werden konnten und in Abschnitt 3.2.3 beschrieben sind. Die Konstruktion in ∞ -Optik – sowohl im Anregungs- als auch im Detektionsstrahlengang wird ein kollimierter Lichtstrahl verwendet – ermöglichte eine sehr flexible Anordnung der optischen Elemente und eine verhältnismäßig einfache Justage.

Die Proben selbst wurden mittels einer magnetischen Folie auf einem piezoelektrischen Verschiebetisch (P-731.8C, Physik Instrumente) befestigt. Um Sauerstoff-induziertes Photobleichen [70, 71] der zu untersuchenden Farbstoffmoleküle zu verringern, konnten die Polymerfilme während der Messung mit Argon gespült werden [74]. Für sämtliche Einzelmoleküluntersuchungen wurde ein Ölimmersions-Objektiv mit einer N.A. = 1.4 (Plan-Apochromat 440780, Zeiss) verwendet. Zur Fokussierung des Anregungsstrahls auf der Probe wurde die Reflexion des Anregungslichtes auf einer zuschaltbaren CCD-Kamera (oder einem Okular) beobachtet, während das Objektiv mittels eines z-Piezos (PIFOC P-721, Physik Instrumente) positioniert wurde. Direkt vor dem Objektiv konnten ein $\lambda/4$ -Wellenplättchen, ein Polarisationsfilter (linear) und ein Leistungsmessgerät (13PDH001, Melles Griot) eingeklappt werden. So konnten Polarisationszustand und Leistung des Anregungslichtes vor dem Objektiv abgefragt werden. Üblicherweise wird das Anregungslicht über einen Strahlteiler von der Fluoreszenz getrennt. Dieses Bauteil kann z.B. ein dichroitischer Strahlteiler sein, der wellenlängen-

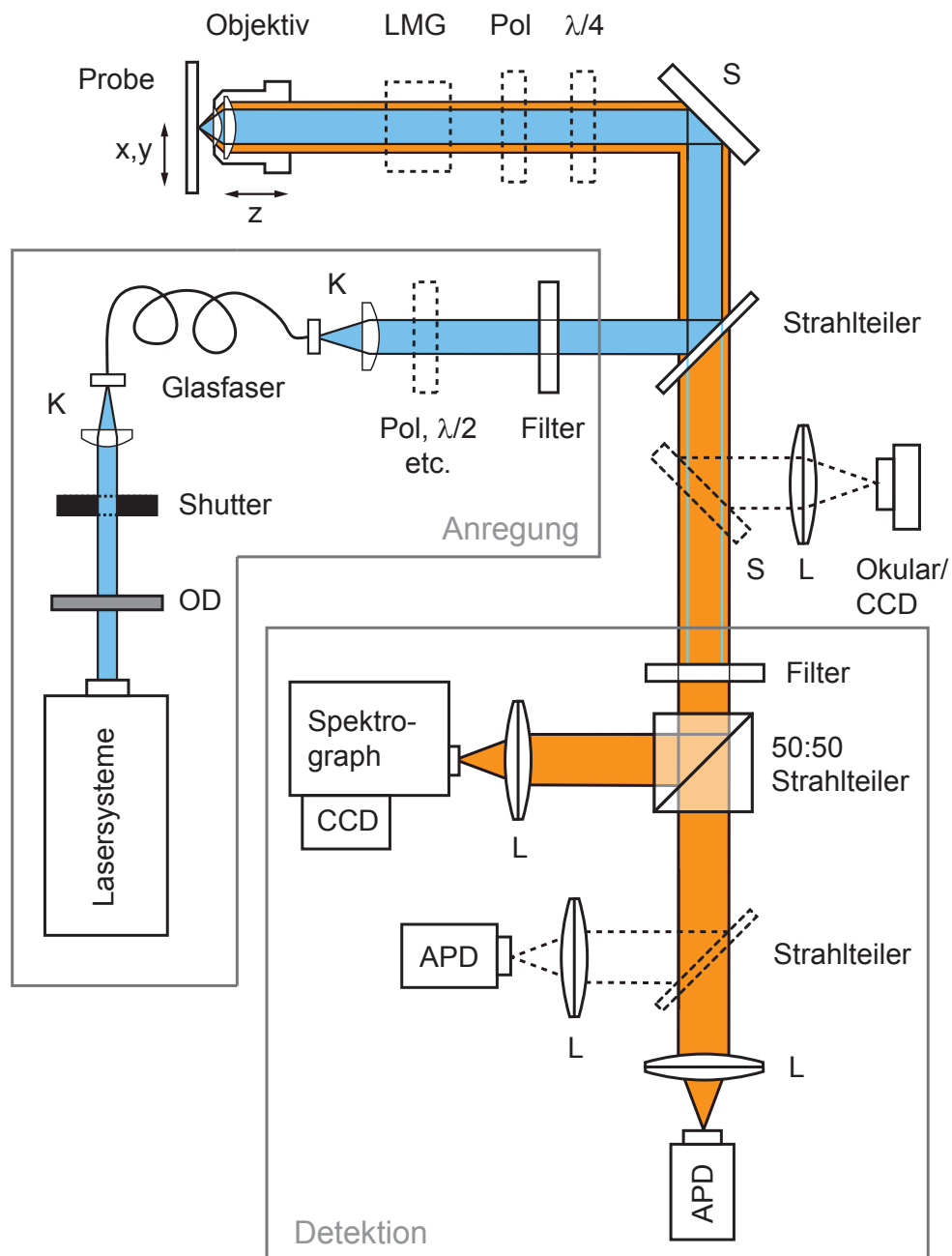


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskops zur Detektion einzelner Moleküle. LMG: Leistungsmessgerät, K: Faserkoppler, L: Linse, S: Spiegel, Pol: Polarisator, OD: Abschwächungsfilter, CCD: *Charged Coupled Device*-Kamera, APD: Lawinendiode. Die gestrichelten Komponenten und Strahlengänge sind modular verfügbar, in den grau umrandeten Bereichen wurden je nach Experiment unterschiedliche Bauteile verwendet. Darüber hinaus wurden verschiedene Strahlteiler benutzt.

abhängig Licht reflektiert oder transmittiert. Das Anregungslicht wird so zum Objektiv geleitet, während die rotverschobene Fluoreszenz durchgelassen wird. Inzwischen sind auch Dichroiten erhältlich, die für mehrere Anregungswellenlängen konzipiert wurden und entsprechende Reflexions- und Transmissionseigenschaften aufweisen. Alternativ können neutrale Strahlteiler (Glasplättchen) verwendet werden, die wellenlängenunabhängig Licht in einem gewissen Verhältnis reflektieren bzw. durchlassen.

Um das von der Probenoberfläche zurückgeworfene Anregungslicht nicht im Detektionsstrahlengang als störendes Hintergrundsignal zu detektieren, wurde ein optischer Filter nach dem Strahlteiler eingebaut.² Dieser Filter war üblicherweise ein Langpass-Filter, der die rotverschobene Fluoreszenz durchlässt, aber das reflektierte Anregungslicht abblockt. Stattdessen kann auch ein Notch-Filter verwendet werden, der nur für Licht eines bestimmten, engen Wellenlängenbereichs undurchlässig ist. Zur wellenlängenabhängigen Detektion des Fluoreszenzlichtes wurde eine CCD-Kamera eingesetzt, die das in einem Spektrographen dispergierte Licht abbildet. Höhere zeitliche Auflösungen werden mit einer Lawinenphotodiode (APD) erreicht, bei der der gesamte Fluoreszenzphotonenstrom auf eine kleine Detektorfläche fokussiert wird (vgl. Abschnitt 3.2.3). Typischerweise wurde über einen 50:50-Strahlteiler die Fluoreszenz zwischen dem Spektrographen und der APD aufgeteilt, um sowohl die spektrale als auch die zeitliche Information zu detektieren. Je nach Experiment konnte eine weitere APD über einen zusätzlichen Strahlteiler verwendet werden (s. Abb. 3.1).

Auch im Anregungsstrahlengang wurde ein optischer Filter eingesetzt, um das Anregungslicht spektral aufzureinigen. Diodenlaser emittieren bspw. relativ breitbandig, so dass Anregungslicht im Wellenlängenbereich der Fluoreszenz die Detektion erheblich stören könnte. Weiterhin wurde das Laserlicht in eine Glasfaser eingekoppelt. Je nach Wellenlänge, Anregungsleistung und Glasfaser kann dabei Faserfluoreszenz entstehen. Darüber hinaus können auch in schmalbandigen Gas- oder Festkörperlasern eventuell weitere Linien mit geringer Intensität anschwingen. Als Anregungsfilter wurde im Allgemeinen ein spektral schmaler Bandpassfilter verwendet, der nur Licht in einem kleinen Wellenlängenbereich durchlässt. An dieser Stelle kann aber auch ein Kurzpassfilter verwendet werden. Generell haben die Filterkombinationen einen großen Einfluss auf das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis und wurden entsprechend sorgfältig ausgewählt. Die im Einzelnen verwendeten Bauteile finden sich bei der Beschreibung

²Ein dichroitischer Strahlteiler übernimmt grundsätzlich die Separation von Anregungslicht und Fluoreszenz, die optische Dichte des Strahlteilers im Bereich der Anregungswellenlänge ist aber typischerweise für die Einzelmoleküldetektion nicht ausreichend.

der jeweiligen Experimente.

Die in Abb. 3.1 eingezeichnete Glasfaser hat mehrere Vorteile: Sie dient zur räumlichen Stabilisierung des Lasers, der eventuellen thermischen Ausdehnungen des Resonators unterworfen ist. Je nach Art der Faser (*single mode* / *multi mode*) kann sie auch die Beschränkung auf eine Mode (TEM_{00}) erlauben und damit ein gaußförmiges Intensitätsprofil liefern, das besonders im Vergleich zu den Intensitätsmustern von Diodenlasern eine deutliche Verbesserung darstellt. Das Auskopplungsende der Faser diente als Punktlichtquelle für den konfokalen Aufbau. Im hier verwendeten Konfokalmikroskop wurde der Laserstrahl nach dem Faserende mit einer Linse kollimiert. Das Einkoppeln in eine Faser ist allerdings auch immer mit einem gewissen Intensitätsverlust des Anregungslichtes verbunden. Typischerweise lagen die Einkoppeleffizienzen bei den verwendeten single-mode Fasern (hauptsächlich PM-S460-HP, Nufern) bei etwa 20-30%.

In Abb. 3.2 sind Beispiele für eine typische Einzelmolekülmessung dargestellt. Abb. 3.2 (a) zeigt ein Fluoreszenzbild eines Ausschnittes eines mit der Donor-Akzeptor-Diade PDI-7Ph-TDI (vgl. Abschnitt 4.1.2) dotierten PMMA-Films. Die Probe wurde schrittweise verschoben und dabei die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der örtlichen Koordinaten aufgenommen. Die detektierten Fluoreszenzzentren stellen einzelne Moleküle dar und können selektiv angefahren und angeregt werden. Üblicherweise wurde die Fluoreszenzintensität eines Moleküls im Verlauf der Zeit verfolgt (Zeitspur, (b)) und/oder ein Emissionsspektrum (c) aufgenommen. Die Spektren wurden dabei über einen zeitlichen Bereich von wenigen Sekunden (hier 1 s) integriert.

Als zentrale Schnittstelle des Aufbaus wurde ein ADWIN-Pro-System der Firma Jäger verwendet, das durch ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Programm basierend auf der Software-Umgebung LabVIEW (National Instruments) gesteuert wird. Über das ADWIN-System wird der piezoelektrische Verschiebetisch angesteuert sowie Signale der Einzelphotonendetektoren (s. Abschnitt 3.2.3) verarbeitet. Auf diese Weise können Fluoreszenzbilder sowie Zeitspuren (zeitliche Auflösung bis etwa $10 \mu\text{s}$) aufgenommen werden.

Das räumliche Auflösungsvermögen wurde aus den Fluoreszenzbildern bestimmt und war insbesondere zur Berechnung der eingestrahelten Laserleistung pro Fläche (Bestrahlungsstärke I_0) wichtig. Für die untersuchten dünnen Polymerfilme (Dicke bis zu 100 nm) interessiert nur das laterale Auflösungsvermögen (x,y-Ebene), da das Probenvolumen in axialer Richtung in jedem Fall vollständig ausgeleuchtet war. Die räumliche

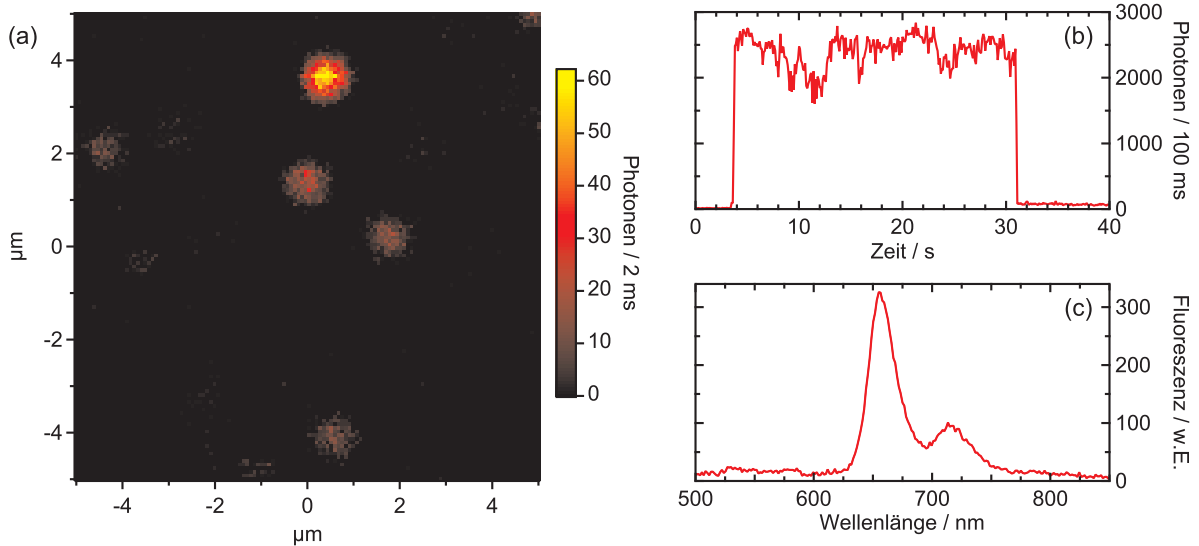


Abbildung 3.2: Beispiele für (a) ein Fluoreszenzbild, (b) eine Fluoreszenzintensitätszeitspur und (c) ein Fluoreszenzspektrum einzelner Moleküle. In diesem Beispiel wurde PDI-7Ph-TDI in PMMA unter Argon-Atmosphäre untersucht (Anregungswellenlänge: 488 nm, Bestrahlungsstärke $I_0 = 6 \text{ kW/cm}^{-1}$ (linear polarisiert), Integrationszeit des Spektrums: 1 s).

Ausdehnung der in dieser Arbeit untersuchten Emitter war deutlich kleiner als der beugungslimitierte Anregungsfokus, so dass die detektierte zweidimensionale Verteilung der Fluoreszenz die Intensitätsverteilung des Anregungslichtes widerspiegelt.

Aus der Halbwertsbreite ω_0 dieser Gauß-Funktion ergibt sich dann das laterale Auflösungsvermögen nach Gl. 2.34. Aus der Intensitätsverteilung des Anregungslichtes lässt sich die Bestrahlungsstärke I_0 im Maximum über

$$I_0 = \frac{4 \ln(2) P_0 \eta_t(\lambda_{ex})}{\pi \omega_0^2} \quad (3.1)$$

bestimmen [117, 123]. Dabei entspricht P_0 der vor dem Objektiv gemessenen Leistung und $\eta_t(\lambda_{ex})$ der Transmission des Objektivs bei der Anregungswellenlänge λ_{ex} . Der Einfluss der dielektrischen Abschirmung des Mediums auf die Bestrahlungsstärke wird in Gl. (3.1) vernachlässigt. Alle in dieser Arbeit angegebenen Bestrahlungsstärken wurden nach diesem Zusammenhang berechnet.

3.2.2 Anregungslichtquellen

In diesem Abschnitt sind die verschiedenen Lasersysteme, die als Anregungslichtquellen dienen, aufgeführt. Tabelle 3.1 gibt darüber einen Überblick. Die verschiedenen Laser sind nach den verwendeten Anregungswellenlängen sortiert. Es ist weiterhin angegeben, ob sie gepulst (p) oder im Dauerstrich-Modus (cw) betrieben wurden.

Tabelle 3.1: Tabellarische Übersicht der verwendeten Anregungslichtquellen für die Einzelmolekülspektroskopie.

λ / nm	Modus	Typ	Hersteller und Bezeichnung
405	cw	Diode	Photonic Products 300-0650-00
488	cw	Gas	Melles-Griot 643-AP-A01
520	p	Gas	Coherent Innova 70C Spectrum
523	p	SESAM	Time-Bandwith GE-100
635	cw	Diode	Conrad Electronic Laser Modul LAS63/01L
635	p	Diode	PicoQuant LDH-P-C 635B + PDL 800B

Für die Anregung im Blauen wurde ein cw-Diodenlaser der Firma Photonic Products verwendet. Der Wellenlängenbereich des Lasers ist recht breit um 405 nm (± 10 nm) verteilt. Das unsymmetrische Strahlprofil (4.4 mm x 1.4 mm) des Lasers erlaubt keine besonders effiziente Einkopplung in die single-mode-Glasfaser, was infolge der Ausgangsleistung von bis zu 4 mW allerdings unerheblich war. Durch seine aktive Kühlung ist der Laser im Betrieb leistungsstabil.

Als cw-Anregungslichtquelle bei 488 nm diente ein luftgekühlter Argon/Krypton-Mischgas-Ionenlaser (Melles-Griot 643-AP-A01). Dieser Laser stellt prinzipiell auch weitere Wellenlängen im Bereich 476-676 nm zur Verfügung, die durch ein Prisma im Laserresonator selektierbar sind. Der Laser wurde durchgängig im *light control*-Modus betrieben, bei dem die Lichtintensität über einen Feedback-Kreis gesteuert wird, so dass die Ausgangsleistung stabil ist. Das Intensitätsprofil des Laserlichts ist nahezu gaußförmig. Bei 488 nm wurde ein Strahldurchmesser von $d_{13.5\%} = 0.63$ mm gemessen.

Der dritte verwendete cw-Laser war ein Diodenlaser von Conrad Electronic mit der Wellenlänge 635 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 0.8 mW bei einem Strahldurchmesser von etwa $d_{13.5\%} = 2$ mm. Dieser Laser wurde nur bei den polarisationsabhängigen Messungen (s. Abschnitte 3.3.1 und 4.3) eingesetzt.

Gepulstes Anregungslicht bei 523 nm wurde von einem frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser mit passiver Modenkopplung (Time-Bandwith GE-100) erzeugt. Die Pulse haben

eine zeitliche Halbwertsbreite von etwa 5 ps bei einer Wiederholrate von 40 MHz. Der Nd:YLF-Kristall wird dabei mit einem Diodenlaser gepumpt und erzeugt Licht der Wellenlänge 1047 nm. Die kurzen Pulse werden über einen sättigbaren Absorber aus InGaAs (SESAM [124]) generiert, der als Güteschalter fungiert. Die Pulse werden schließlich durch einen Kalium-Titanyl-Arsenat-Kristall geleitet, wo die Frequenzverdopplung stattfindet.³ Es werden bis zu 29 mW Ausgangsleistung erhalten.

Da die Pumpdiode des eben beschriebenen Lasers über die Dauer der durchgeführten Experimente schwächer wurde, konnte dieser Laser nicht weiter betrieben werden. Er wurde durch einen Argon/Krypton-Mischgas-Ionenlaser (Coherent Innova 70C Spectrum) ersetzt, der von T. Müller auf gepulsten Modus umgebaut wurde. Dafür wurde ein akustooptischer Stehwellenmodulator (APE PulseDrive Modelocker) in den Laserresonator eingebaut. Über einen Hochfrequenzgenerator wird in dem Modulator mittels eines Ultraschallfeldes ein optisches Gitter erzeugt. So wurde eine aktive Modenkopplung erreicht, die bei einer Wellenlänge von 520 nm zu Pulsen mit einer Halbwertsbreite von etwa 120 ps führte.

Der modengekoppelte Gaslaser arbeitete bei einer Wiederholrate von etwa 76 MHz. Über einen Pulsselektor (APE PulseSelect) wurde jeder fünfte Puls für die Messung ausgewählt, was einer Wiederholrate von etwa 15 MHz entsprach. Der Pulsselektor arbeitet ebenfalls mit einem akustooptischen Stehwellenmodulator. Das Laserlicht wird beim Durchlaufen des Modulatorkristalls zeitabhängig gebeugt, so dass nur bestimmte Pulse ausgewählt werden.

Für die gepulste Anregung bei 635 nm wurde eine Laserdiode von PicoQuant verwendet, die über ein Treibermodul (PDL 800B) angesteuert wurde. Es konnten Pulsfrequenzen von 2.5 bis 40 MHz eingestellt werden. Darüber hinaus war es möglich, den Laser über eine externe Trigger-Quelle anzusteuern. So wurden die verschiedenen Pulssequenzen für die in den Abschnitten 3.3.3 und 4.4 beschriebenen Experimenten realisiert. Je nach Pulsfrequenz hat der Dioden-Laser unterschiedliche Leistungen, bei einer maximalen Energie von etwa 0.25 nJ pro Puls. Dabei muss beachtet werden, dass sich bei Anpassung der Laserleistung die zeitlichen und spektralen Eigenschaften der Pulse verändern. Für hohe Leistungen werden die Pulse zeitlich breiter (von einer Halbwertsbreite von etwa 50 ps bis zu mehreren 100 ps). Das elliptische Intensitätsprofil (1.5 mm x 3.5 mm) ließ weiterhin keine effektive Einkopplung (üblicherweise $\sim 10\%$) zu.

³Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus findet sich in [74].

3.2.3 Detektoren

Im Detektionsstrahlengang wird das Fluoreszenzlicht zeitlich und spektral analysiert. Dafür wurden verschiedene Detektoren verwendet, die im vorliegenden Abschnitt vorgestellt werden. Über einen 50:50-Strahlteiler-Würfel (s. Abb. 3.1 auf S. 39) wurde das Fluoreszenzlicht weiter aufgeteilt, um die verschiedenen Detektoren gleichzeitig einzusetzen. Für die speziellen Anordnungen sei auf die jeweiligen Aufbauten in Abschnitt 3.3 verwiesen.

Avalanche-Photodioden

Zur zeitaufgelösten Messung der Einzelmolekül-Fluoreszenz wurden Avalanche-Photodioden (APDs) verwendet. In dem Halbleiterchip der APD erzeugt ein einfallendes Photon mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein freies Elektron. Diese Wahrscheinlichkeit ein Photon zu registrieren (Quanteneffizienz) hängt von dessen Energie ab. Beschleunigt durch ein äußeres Feld erzeugt das freie Elektron weitere freie Elektronen, was ein lawinenartiges (exponentielles) Anwachsen der Zahl der freien Elektronen nach sich zieht.⁴ Der erzeugte Stromimpuls kann gemessen werden und so Einzelphotonendetektion mit einer Zeitauflösung unter 100 ps erreicht werden. Nachdem ein Photon registriert wurde, kann über einen bestimmten Zeitraum, der Totzeit, kein weiteres Ereignis detektiert werden. Die Totzeit ist üblicherweise um Größenordnungen länger als das zeitliche Auflösungsvermögen des Detektors.

Für die meisten Experimente wurden APDs der Firma MPD (PDM-50) verwendet. Deren aktive Fläche hat einen Durchmesser von 50 μm , die im verwendeten konfokalen Aufbau mit ∞ -Optik als Detektionsspinhole fungiert. Der kollimierte Fluoreszenzstrahl wird über eine Linse mit 75 mm Brennweite auf der aktiven Fläche fokussiert (vgl. Abb. 3.1 auf S. 39). Die Dunkelzählrate der MPD-APDs ist etwa 75 cts/s. Das zeitliche Auflösungsvermögen wurde von M. Haase in Übereinstimmung mit den Herstellerdaten zu ca. 40 ps bestimmt [74]. Die Totzeit dieser Detektoren beträgt typischerweise um die 65 ns.

Als Alternative zu den MPD-APDs standen APDs von EG&G zur Verfügung. Der offensichtliche Vorteil dieser Detektoren ist die deutlich höhere Detektionswahrschein-

⁴Die APDs werden zur Detektion einzelner Photonen über der Durchbruchsspannung betrieben, so dass eine Verstärkung im Bereich von $1:10^5$ erreicht wird.

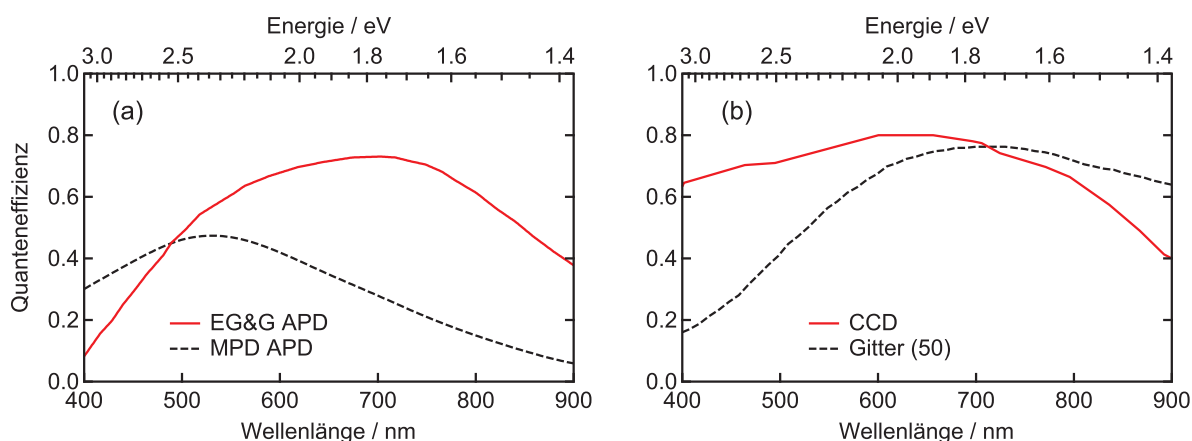


Abbildung 3.3: Quanteneffizienzen der verwendeten Detektoren. Die Kenndaten der APDs sind in (a) abgebildet, in (b) sind die Daten für die CCD-Kamera und das Gitter mit 50 Furchen pro mm aufgetragen.

lichkeit im roten Bereich. Die wellenlängenabhängigen Quanteneffizienzen der beiden APD-Typen sind in Abb. 3.3(a) dargestellt. Die EG&G-APDs haben eine größere aktive Fläche (Durchmesser: $170 \mu\text{m}$), die entsprechend mit einer Linse mit längerer Brennweite (400 mm) ausgeleuchtet wurde. Die größere aktive Fläche zieht generell eine höhere Dunkelzählrate nach sich, die je nach APD variierte, aber grundsätzlich über 100 cts/s lag. Die Totzeit dieser Detektoren beträgt typischerweise um die 50 ns. Die Zeitauflösung ist allerdings deutlich schlechter als bei den MPD-APDs und wurde im verwendeten Aufbau zu 690 ps bestimmt [74]. Aus diesem Grund wurden für zeitaufgelöste Messungen die MPD-APDs verwendet und nur bei den polarisationsabhängigen Messungen (Abschnitt 4.3) auf die EG&G-Detektoren zurückgegriffen.

Die TTL-Signale der APDs wurden üblicherweise mit dem ADWIN-Pro-System registriert, dessen Zeitauflösung allerdings auf den μs -Bereich limitiert ist. Für Messungen von Fluoreszenzabklingzeiten oder Photonen-Koinzidenzhistogrammen der untersuchten Farbstoffe ist eine Zeitauflösung $< 1 \text{ ns}$ erforderlich. Dafür wurden die NIM-Signale der MPD-APDs von einem TCSPC-Modul (time-correlated single photon counting, PicoHarp 300, PicoQuant) verarbeitet. Die PicoHarp hat im Gegensatz zu den bisher üblichen Zeit-zu-Amplituden-Wandler zwei *unabhängige* Eingänge, deren Zeit-zu-Digital-Wandler nur über die Systemuhr verbunden sind. Die Eingänge haben unabhängige Totzeiten (jeweils $< 95 \text{ ns}$) und können daher Signale zur selben Zeit registrieren. Die Zeitauflösung der Eingänge liegt bei 4 ps. Im *time-tagged-time-resolved*-Modus (TTTR) der PicoHarp werden die Ankunftszeiten der Signale gespeichert, aus denen die komplette zeitliche Information zugänglich ist.

Die PicoHarp stellt zwei TTTR-Modi bereit, um je nach Messaufbau die beiden Eingänge unterschiedlich zu nutzen. Im TTTR-T2-Modus sind beide Eingänge funktionell identisch und jeweils mit einem Detektor verbunden. Es werden die Ankunftszeiten (mit 4 ps Auflösung) sowie der Eingangskanal der Detektorsignale registriert. So ist es möglich, Kreuzkorrelationen der beiden Kanäle ohne Signalverzögerung, wie sie beim klassischen Hanbury Brown & Twiss-Aufbau verwendet wird [79], zu erstellen. Dieser Modus wurde zur Messung von Photonen-Koinzidenzhistogrammen verwendet (s. Abschnitte 3.3.5 und 4.6.2).

Um Fluoreszenzabklingzeiten zu bestimmen, wurde im TCSPC-Experiment eine gepulste Anregungsquelle verwendet. Es werden die Abstände zwischen den Pulsen und den Photonen gemessen. Für einen solchen Start-Stop-Aufbau wird im PicoHarp T3-Modus ein Eingang für das Trigger-Signal der Anregungsquelle und ein Eingang für die Photonen-zählung verwendet. Über einen Router (PHR 403, PicoQuant) können mehrere Detektoren angeschlossen werden.⁵ Die PicoHarp speichert alle Photonen-Ankunftszeiten, sowie deren zeitlichen Abstand zum letzten Trigger-Signal. Eine wichtige Beschränkung dieses Modus' ist, dass für die Wartezeit vom Trigger-Signal zum Detektor-Signal nur ein Bereich von $4096 \times R$ zur Verfügung steht, wobei R die zeitliche Auflösung ist. Dieser Zeitbereich muss aber mindestens den Abstand zweier Pulse abdecken, so dass R je nach Anregungsrate größer als 4 ps gewählt werden muss. Der T3-Modus wurde für die Bestimmung der Fluoreszenzabklingzeiten in Abschnitt 4.4.3 verwendet.

Spektroskopie

Zur spektralen Analyse der Einzelmolekülemission wurde das Licht in einem Spektrographen (SpektraPro 300i, Acton Research) an einem Gitter dispergiert und mittels einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera (LN/CCD 512-TKB/VISAR, Roper Scientific) ortsaufgelöst detektiert. Das kollimierte Fluoreszenzlicht wurde dafür auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert. Es wurde üblicherweise ein Reflexionsgitter mit 50 Linien/mm und einer Mittenwellenlänge von 600 nm verwendet, dass die Untersuchung des vollständigen Emissionsbereichs der untersuchten Multichromophore auf Rylenbasis erlaubte (vgl. Abb. 4.5). Die Quanteneffizienzen der CCD-Kamera und des Gitters sind in Abb. 3.3(b) abgebildet.

⁵Um die Totzeit des PicoHarp-Eingangs zu umgehen, müssen diese gegeneinander zeitlich verzögert sein.

Der verwendete CCD-Chip (Tektronix) mit der Größe von $12.3 \times 12.3 \text{ mm}^2$ ist in 512×512 Pixel unterteilt. Für die Spektroskopie wurde in vertikaler Richtung der beleuchtete Bereich (*region of interest*) ausgewählt, der etwa 12 Pixelreihen umfasste. Durch die Stickstoffkühlung wird der Detektor bei -120°C betrieben. Die Dunkelzählrate lässt sich so auf etwa $0.1 \text{ cts}/(\text{Pixel h})$ beschränken. Spektrograph und CCD werden über einen externen PC mit der Software WinSpec/32 (Roper Scientific) bedient, wobei die interne Ansteuerung und Datenverarbeitung von einem CCD-Controller (ST-138, Princeton Instruments) übernommen wird. Vor jeder Messreihe wurde der Aufbau auf die Emissionslinien einer Quecksilberdampfampe geeicht. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug typischerweise 1 oder 2 Sekunden.

3.2.4 Probenpräparation

Für die Einzelmolekülexperimente wurden dünne, mit Farbstoffen dotierte Polymerfilme mittels Spin-Coating hergestellt. Dabei wurden mit einer Eppendorf-Pipette $30 \mu\text{L}$ Farbstoff/Polymer-Lösung auf ein schnell rotierendes Deckgläschen ($3000 \text{ U}/\text{min}$) aufgebracht. Als Filmbildner wurden die beiden optisch durchlässigen Polymere Zeonex 330R (Zeon Chemicals) und PMMA (Good Fellow) verwendet (Strukturen s. Abb. 3.4). Die Polymer/Toluol-Lösung (Zeonex: $6 \text{ g}/\text{L}$, PMMA: $20 \text{ g}/\text{L}$) wurde mit wenig Farbstoff/Toluol-Lösung vermischt, so dass sich Konzentrationen von etwa $10^{-10} \text{ mol}/\text{L}$ ergaben. Aus den Fluoreszenzbildern ergaben sich Belegungsdichten im Bereich von $0.2 \text{ Farbstoffmolekülen}/\mu\text{m}^{-2}$, die die räumliche Selektion einzelner Moleküle erlaubte.

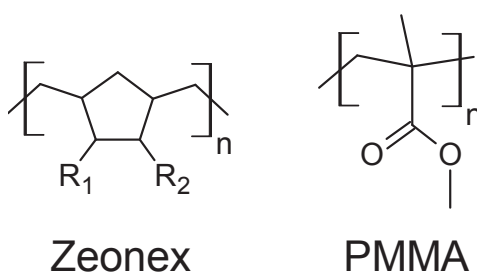


Abbildung 3.4: Die Strukturformeln der Polymere, die für die Einzelmolekülproben verwendet wurden. Zeonex wird durch ring-öffnende Metathese von Norbornenen polymerisiert [125]. Es wurde davon ausgegangen, dass die Gruppen R_1 und R_2 unpolare Alkylreste sind, allerdings behält sich der Hersteller die genaue Struktur vor.

Für die Einzelmolekülexperimente wurden hauptsächlich PMMA-Filme verwendet. Mit

dem oben beschriebenen Vorgehen wurden PMMA-Filmdicken von ca. 70 - 100 nm erhalten [74]. Um möglichst wenige fluoreszierende Verunreinigungen in den Proben zu erhalten, wurden die Deckgläschen in einem Ofen für etwa 3 h bei 530 °C ausgeglüht. Die besten Ergebnisse lieferten Deckgläschen, die über Nacht im Ofen langsam abkühlten und sofort verwendet wurden. Vor dem Ausheizen wurden die Gläschen mit einer Reinigungslösung (Hellmanex II, Hellma) behandelt, wobei durch diese Prozedur nur eine geringfügige Verbesserung des Fluoreszenzbildes erreicht wurde. Bestrahlen der Polymerlösung und/oder Proben mit einer UV-Lampe schien keinen Effekt auf die Qualität der Proben zu haben und wurde deshalb üblicherweise nicht angewendet.

Für die Justage des Einzelmolekülaufbaus wurden Proben mit stark fluoreszierenden Polymerkugeln (Durchmesser etwa 0.1 μm , TetraSpeck, Molecular Probes) verwendet. Diese wurden durch Aufbringen eines Tropfen der Ausgangslösung auf ein gereinigtes Deckgläschen hergestellt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eigneten sich diese Proben besonders für die Feinausrichtung des Detektionsstrahlengangs.

3.3 Spezielle experimentelle Aufbauten

In diesem Abschnitt wird auf spezielle Details der experimentellen Aufbauten eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit realisiert wurden. Dabei wird von dem Aufbau, der in Abb. 3.1 auf S. 39 dargestellt ist, ausgegangen. Es werden die für die jeweiligen Experimente entscheidenden Komponenten im Anregungs- bzw. Detektionsstrahlengang erläutert.

3.3.1 Modulation der Anregungspolarisation

In dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Experiment wurde die Polarisation des Anregungslichtes kontinuierlich gedreht. Gleichzeitig wurde alternierend mit zwei Wellenlängen angeregt. Das zeitabhängige Fluoreszenzsignal gab dann Auskunft über die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente in den untersuchten Molekülen.

Als cw-Anregungslichtquellen wurden der Ar/Kr-Mischgaslaser (Melles Griot) bei 488 nm und ein Diodenlaser (Conrad) bei 635 nm verwendet. Die alternierende Anregung wurde über einen Frequenzgenerator realisiert, der einen schnellen mechanischen Shutter nach dem Gaslaser sowie die Elektronik des Diodenlasers schaltete. Die

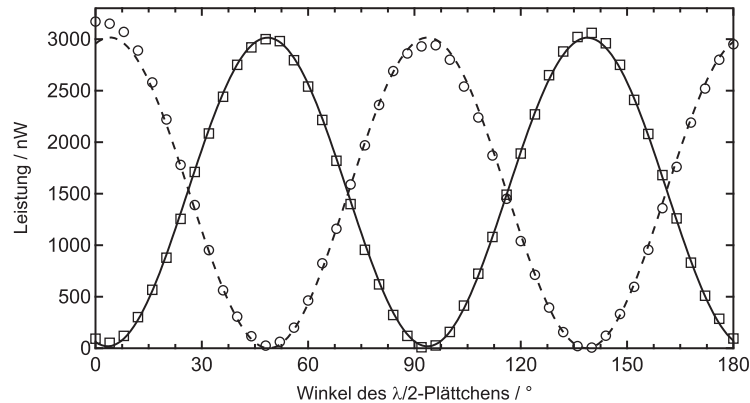


Abbildung 3.5: Auftragung der vor dem Objektiv gemessenen Lichtleistung (488 nm) gegen den Rotationswinkel des $\lambda/2$ -Plättchens. Vor dem Leistungsmessgerät befand sich ein Analysator. Für die Analysator-Stellung 0° sind die Messpunkte als Quadrate dargestellt, für 90° als Kreise. Die Linien entsprechen Anpassungen mit Sinus-Funktionen.

Linienfilter (Z488/10 X und HQ 630/20, AHF) wurden in diesem Aufbau vor der Faser eingebaut. Der Linienfilter für den roten Laser (HQ 630/20) wurde etwas verkippt, um dessen Emissionswellenlänge besser zu treffen. Die Polarisation beider Anregungswellenlängen wurde über einen Polarisator (10 LP VIS, Newport) und ein rotierendes $\lambda/2$ -Breitband-Verzögerungsplättchen ($\lambda = 450 - 800$ nm, ThorLabs) moduliert. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde über einen Schrittmotor eingestellt. Für die Analyse hat sich eine schnelle Polarisationsdrehung (etwa $1440^\circ/\text{s}$) mit einer langsamen Laser-Umschaltfrequenz bewährt (ca. 0.4 Hz).

Ein zentrales Bauteil des Aufbaus war der Strahlteiler vor dem Objektiv. Es wurde ein Zwei-Farben-Dichroit (AHF, FitCy/Cy5) verwendet, der die beiden Laserwellenlängen polarisationsunabhängig reflektiert. Der Grad der Anregungspolarisation wurde mit einem Analysator und einem Leistungsmessgerät direkt vor dem Objektiv überprüft. Die Auftragung der Lichtleistung gegen den Rotationswinkel des $\lambda/2$ -Plättchens ist in Abb. 3.5 dargestellt. Für beide Analysator-Einstellungen (0° , 90°) ergaben sich Intensitätsminima nahe Null, der Grad der Polarisation war in beiden Fällen besser als 100:1.

Da die hohe numerische Apertur eines Objektivs (im diesem Fall N.A. = 1.4) zur Depolarisation des Anregungslichts führt [51], wurde der Strahldurchmesser mittels einer Irisblende auf 1 mm verkleinert. So wurde die effektive N.A. des Anregungspfades auf ≈ 0.6 und die Depolarisationseffekte damit um mehr als einen Faktor 5 verkleinert.

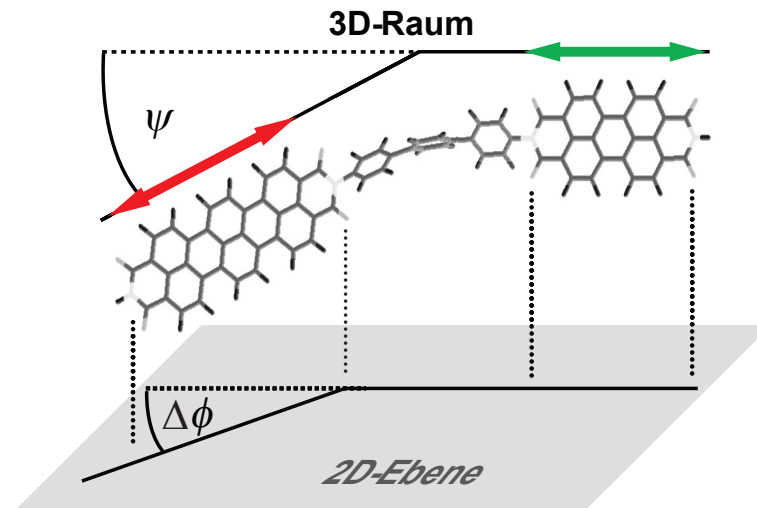


Abbildung 3.6: Projektion des 3D-Winkels ψ zwischen den Übergangsdipolmomenten der Chromophore (Pfeile) von PDI-7Ph-TDI in die Probenebene. Mit der hier vorgestellten Methode wird der 2D-Winkel $\Delta\phi$ gemessen.

Im Detektionspfad wurden alle Photonen unabhängig von der Polarisation gezählt. Infolge des effektiven Energietransfers von PDI zu TDI wurde nahezu ausschließlich TDI-Fluoreszenz erhalten. Diese wurde über zwei Langpass-Filter (LP01-488RU, Semrock und HQ 700/75, AHF) von dem reflektierten Laserlicht abgetrennt. Über einen 50:50-Strahlteiler wurden die Photonen auf eine APD (EG&G) und einen Spektrographen mit CCD-Kamera gelenkt (vgl. Abb. 3.1 auf S. 39). Während die APD das für die Auswertung relevante Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der Zeit detektierte, diente das gleichzeitige Aufnehmen der Fluoreszenzspektren der Kontrolle, ob das untersuchte Moleküle (noch) intakt war.

In diesem Experiment wurde über die Anregungspolarisation die Anregungswahrscheinlichkeit (Gl. (2.10)) und damit die Fluoreszenzintensität moduliert. Die Polarisationsrichtung des Lichtes wurde in der Probenebene variiert, während die Moleküle (und ihre Übergangsdipolmomente) dreidimensional verteilt vorlagen. Somit wurde mit diesem Experiment die Projektion der Übergangsdipolmomente in die zweidimensionale Probenebene abgefragt. Zur Veranschaulichung ist der Sachverhalt in Abb. 3.6 dargestellt. Am Beispiel von PDI-7Ph-TDI (vgl. Abschnitt 4.1) sind die Übergangsdipolmomente der Chromophore im 3D-Raum, sowie deren Projektion in die Probenebene eingezeichnet.

Betrachtet man die Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten, also ψ für den 3D-Raum und $\Delta\phi$ für die Probenebene, so sind diese typischerweise nicht identisch.

Im einfachsten Fall der kollinearen Anordnung entsprechen sich die beiden Winkel $\Delta\phi = \psi = 0^\circ$. Abweichungen von diesem Fall sind schwieriger zu interpretieren, da infolge der zufälligen räumlichen Orientierung der Moleküle in der Probenmatrix auch für einen festen 3D-Winkel ψ eine Verteilung für die Werte von $\Delta\phi$ erhalten wird. Aus diesem Grund wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, mit deren Hilfe ausgehend von den gemessenen Verteilungen von $\Delta\phi$ auf ψ geschlossen werden konnte (s. Abschnitt 4.3.1).

3.3.2 Anregen eines einzelnen Moleküls mit zwei Wellenlängen

In mehreren der durchgeführten Experimenten wurden zwei Wellenlängen zur Anregung einzelner Multichromophore verwendet. Dafür musste gewährleistet sein, dass mit beiden Wellenlängen der gleiche Probenraum ausgeleuchtet wurde. Im Falle der im vorigen Abschnitt beschriebenen polarisationsmodulierten Experimente war dies gewährleistet, in dem einfach beide Laserstrahlen in die gleiche Faser eingekoppelt wurden. Bei diesen Experimenten wurde weiterhin der Strahldurchmesser vor dem Objektiv mit einer Blende auf 1 mm verkleinert. Daraus resultierte ein niedrigeres Auflösungsvermögen (Gl. (2.34)) und damit ein größeres Anregungsvolumen.

Für die Experimente aus den Abschnitten 4.4 und 4.5 wurde dagegen die volle N.A. des Objektivs ausgenutzt. Darüber hinaus ergaben sich durch Umbauten kleinere Abweichungen von der Justage des früher durchgeführten polarisationsmodulierten Experimentes. Der einfache Aufbau mittels der Einkopplung beider Wellenlängen in die gleiche Faser führte nun zu Verschiebungen der Anregungsbrennpunkte in der Probenebene. Insbesondere für die gepulsten Experimente aus dem Abschnitt 4.4 war eine bestmögliche Überlappung der Anregungsvolumina erforderlich, um wohl definierte Anregungsbedingungen zu erhalten.

Die experimentelle Realisation war für die beiden Experimente leicht unterschiedlich. Schemata der Aufbauten sind in Abb. 3.7 dargestellt. Bei den gepulsten Experimenten aus Abschnitt 4.4 wurde der Aufbau aus Abb. 3.7(a) verwendet. Die beiden Laserstrahlen wurden in die selbe Faser eingekoppelt und nach der Faser über zwei dichroitische Strahlteiler (510 DCXRU und 510 DCRUV, AHF) getrennt und wieder zusammengeführt. Die Feinjustage wurde über zwei Spiegel vorgenommen, die nur den Strahlengang des grünen Laserstrahls beeinflussten. Bei den Experimenten an HBC-6PMI (Abschnitt 4.5) wurden die Laserstrahlen über zwei getrennte Fasern zum Aufbau geführt

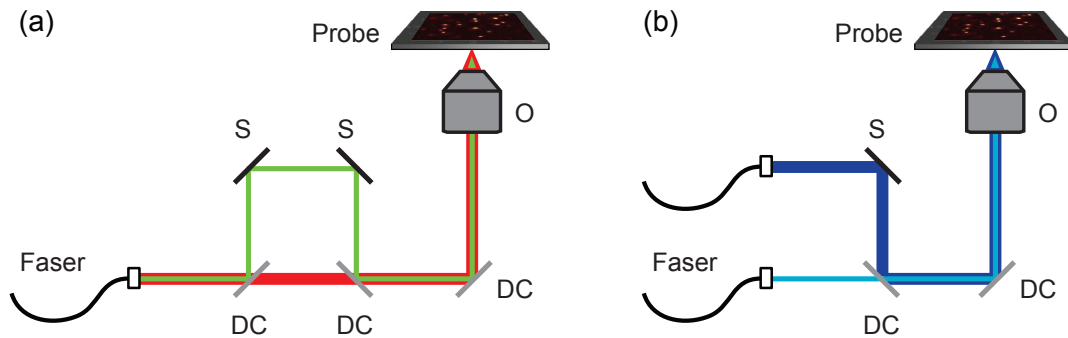


Abbildung 3.7: Schemata von Aufbauten, um zwei Laserstrahlen zu überlagern. In (a) werden beide Strahlen durch die selbe Faser geleitet. Nach der Faser werden die Strahlen über dichroitische Strahlteiler (DC) wellenlängenselektiv getrennt und wieder zusammengeführt. Die Feinjustage geschieht über zwei Spiegel (S). In (b) werden zwei Fasern verwendet. Die Überlappung geschieht über einen Spiegel und einen dichroitischen Strahlteiler.

(Abb. 3.7(b)). So waren ein dichroitischer Strahlteiler (610 DRLP, Omega) und ein Spiegel ausreichend, um die beiden Anregungsstrahlen zu überlagern.

Für die Feinjustage wurden die entscheidenden Spiegel bzw. Dichroiten auf Haltern mit Präzisionsmechaniken angebracht. In einem ersten Schritt wurden die beiden Laserstrahlen nach Augenmaß übereinandergelegt. Danach wurde ein fluoreszierendes Teilchen möglichst genau in den Anregungsfokus der Referenzwellenlänge gelegt. Schließlich wurde die zweite Wellenlänge eingestrahlt und die Fluoreszenzintensität durch Justage der Optiken maximiert. Diese Prozedur wurde bei jedem Probenwechsel bzw. nach jeweils 2–3 Stunden Messzeit wiederholt.

3.3.3 Verzögerung von Anregungspulsen verschiedener Wellenlängen

Bei den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Experimenten wurden zwei gepulste Laser zur Anregung verwendet. Die beiden Pulszüge hatten dabei einen definierten zeitlichen Abstand zueinander, der variiert werden konnte. So konnten die unterschiedlichen Anregungssequenzen aus Abb. 4.30 aus S. 121 realisiert werden. Um zwischen den Pulsabständen zu wechseln, wurde eine Verzögerungselektronik von G. Hinze und U. Wannek entworfen und gebaut. Die Funktion dieses Bauteils ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

In dem in Abb. 3.8 dargestellten Aufbau diente der grüne Laser als Trigger-Quelle für

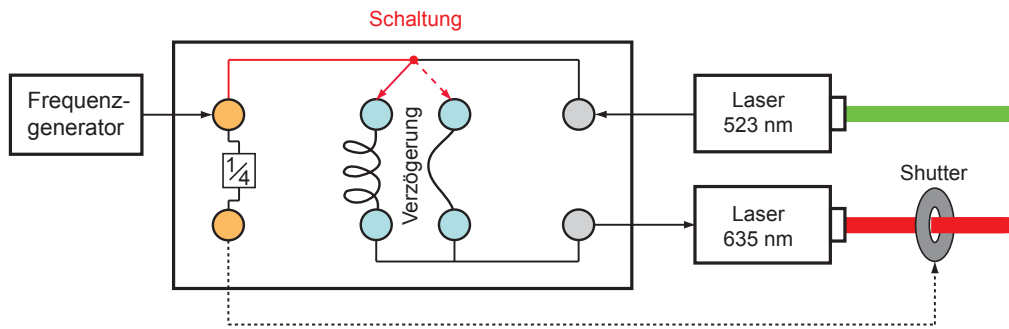


Abbildung 3.8: Verzögerungslinie zum Schalten des Pulsabstandes von grünem (523 nm) und rotem (635 nm) Laser. Der grüne Laser diente als Trigger-Quelle für den roten Laser. Die Trigger-Signale konnten über zwei verschieden lange Kabel geleitet werden. Zwischen den Kabellängen wurde mit einer festen Frequenz umgeschaltet, die über einen externen Frequenzgenerator eingestellt wurde. Das gleiche Frequenzsignal wurde außerdem durch vier geteilt und für die Ansteuerung eines Shutters verwendet, der im Strahlengang der roten Anregung montiert war.

die roten Pulse. Der Pulsabstand wurde durch Verzögerung dieses Trigger-Signals eingestellt. Dafür konnte das Trigger-Signal über zwei verschieden lange Kabel geleitet werden. Zwischen den Kabellängen wurde mit einer festen Frequenz umgeschaltet, die über einen externen Frequenzgenerator eingestellt wurde. Diese Frequenz wurde weiterhin durch vier geteilt und zur Ansteuerung eines Shutters verwendet, der selektiv die rote Anregung blockieren konnte.

Für die Detektion wurde die PicoHarp 300 im TTTR-T3-Modus (Abschnitt 3.2.3) verwendet. Das Laser-Trigger-Signal wurde vom roten Laser kommend in den Trigger-Kanal der PicoHarp eingespeist. Der zweite Kanal des TCSPC-Moduls wurde mit den APD-Signalen belegt, die über einen Router angeschlossen waren.

3.3.4 Fluoreszenzintensitätsabhängiges Schalten der Anregungsquellen

In Abschnitt 4.5.2 werden Einzelmolekülexperimente beschrieben, bei denen u.a. die Anregungswellenlänge in Abhängigkeit der aktuellen Fluoreszenzintensität verändert wurde. Bei diesen Experimenten wurden nach Abb. 3.7(b) zwei Laserstrahlen zur Probe geführt. Es wurden mechanische Shutter in die Strahlengänge der beiden Laser eingesetzt, die elektronisch angesteuert wurden.

Im Detektionsstrahlengang wurde die Fluoreszenz über zwei 50:50-Strahlteiler aufge-

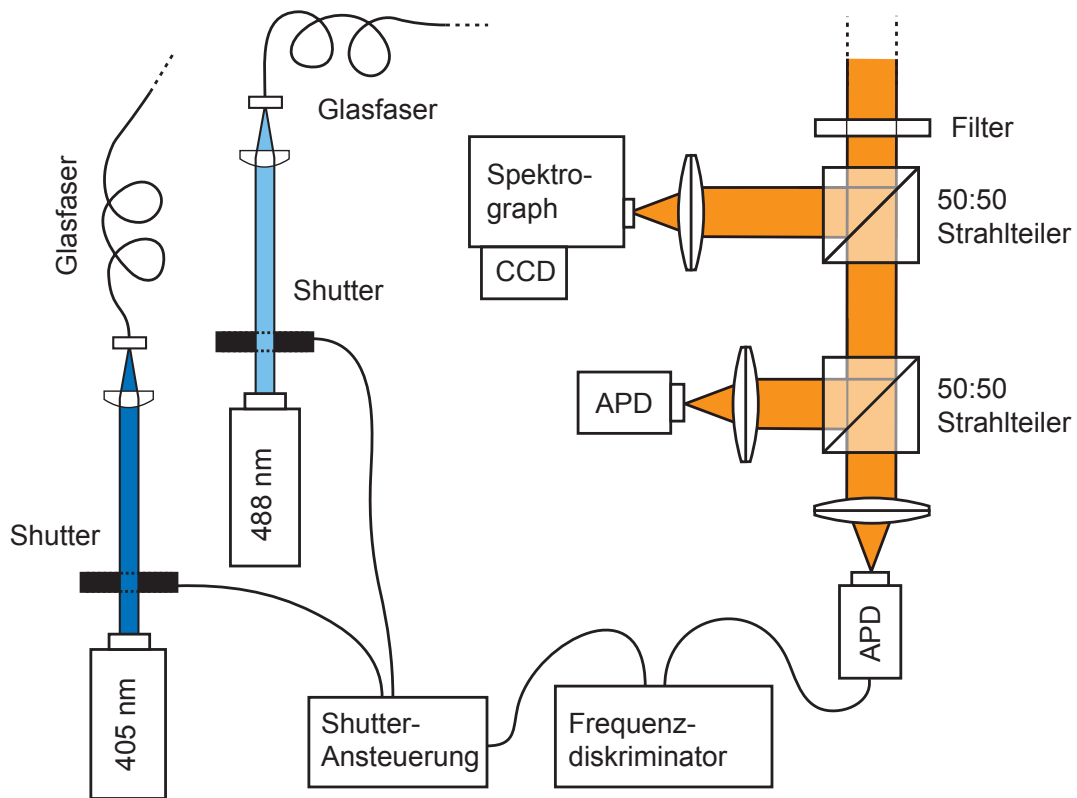


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum fluoreszenzintensitätsabhängigen Schalten zwischen den Anregungsquellen (vgl. Abb. 3.1 und 3.7). Das Signal einer APD wurde von einem Frequenzdiskriminator in ein Spannungssignal umgewandelt, mit dem die Laser-Shutter angesteuert wurden. Überschreitet das APD-Signal einen voreingestellten Grenzwert, wurde mit 405 nm angeregt; unterschreitet es den Grenzwert, schaltete die Ansteuerung auf 488 nm um.

teilt, so dass die Hälfte der Fluoreszenzphotonen von dem Spektrographen mit CCD und jeweils 25% von APDs detektiert wurden, wie in Abb. 3.9 dargestellt. Das Detektorsignal einer APD wurde zusätzlich mit einem Frequenzdiskriminator verknüpft. Der Frequenzdiskriminator wandelte dabei die Fluoreszenzzählrate in ein Spannungssignal um, das an die elektronische Ansteuerung der Laser-Shutter weitergeleitet wurde. Dort konnte ein Grenzwert für das eingehende Spannungssignal gesetzt werden. Je nachdem, ob das eingehende Spannungssignal über oder unter diesem Grenzwert war, wurde zwischen den beiden Anregungswellenlängen umgeschaltet.

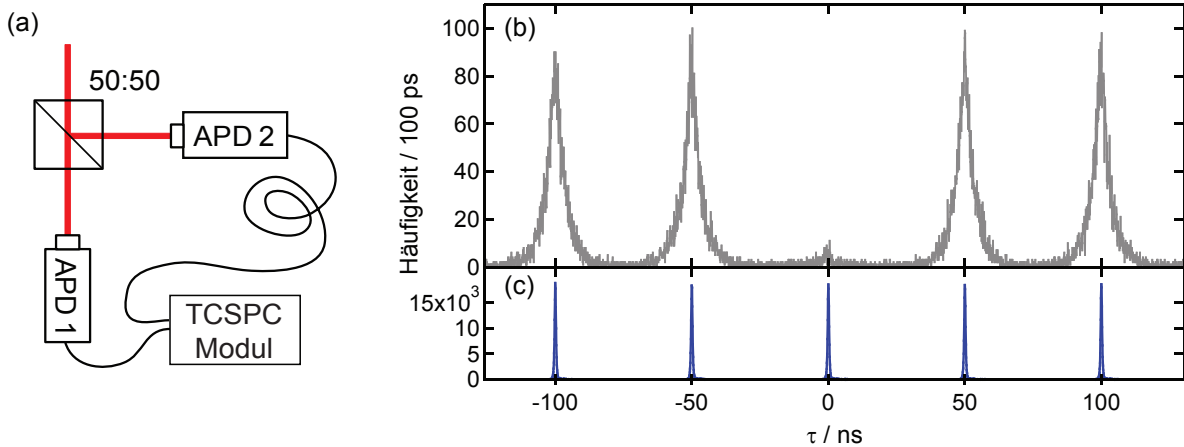


Abbildung 3.10: (a) Hanbury Brown & Twiss-Aufbau [79] zum Umgehen von Detektortotzeiten. (b) Antibunching eines einzelnen Terrylendiimid-Moleküls unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 635 \text{ nm}$) und (c) die zugehörige Instrumentenfunktion.

3.3.5 Photonen-Koinzidenzmessungen

Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, kann ein einzelner Emittor infolge seiner endlichen Fluoreszenzlebenszeit nur ein Photon zu einem bestimmten Zeitpunkt emittieren (Antibunching). Antibunching konnte an einzelnen Atomen [77] sowie an einzelnen Fluorophoren [76] nachgewiesen werden. Dafür wurden Photonen-Koinzidenzmessungen durchgeführt, also die Zeitabstände zwischen den emittierten Photonen gemessen. Ein einzelner Detektor ist für solche Messungen ungeeignet, da dessen Totzeit die Detektion von zwei Ereignissen mit sehr kurzem Zeitabstand ($< 50 \text{ ns}$) nicht zulässt. Deshalb wird für solche Messungen im Allgemeinen auf den von Hanbury Brown und Twiss vorgeschlagenen Aufbau mit zwei Detektoren [79] zurückgegriffen.

Der klassische Hanbury Brown & Twiss-Aufbau ist in Abb. 3.10(a) dargestellt. Das emittierte Licht wird über einen 50:50-Strahlteiler auf zwei Detektoren aufgeteilt. Die Signale der beiden Detektoren sind (hier über unterschiedliche Kabellängen) gegeneinander verzögert. Das TCSPC-Modul verarbeitet die Detektorsignale zu Zeitabständen, die in einem Histogramm aufgetragen werden. Die Zeitverzögerung dient dabei der Umgehung der Totzeit des TCSPC-Moduls und wird im Nachhinein von allen gemessenen Zeitabständen abgezogen. So sind prinzipiell Zeitabstände bis zur zeitlichen Auflösungsgrenze der Detektoren messbar.

Ein Beispiel für das Resultat einer Photonen-Koinzidenzmessung an einem einzelnen Emittor ist in Abb. 3.10(b) abgebildet. Es wurde die Fluoreszenz eines einzelnen Terrylendiimid-Moleküls (s. Abschnitt 4.1) unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 635 \text{ nm}$,

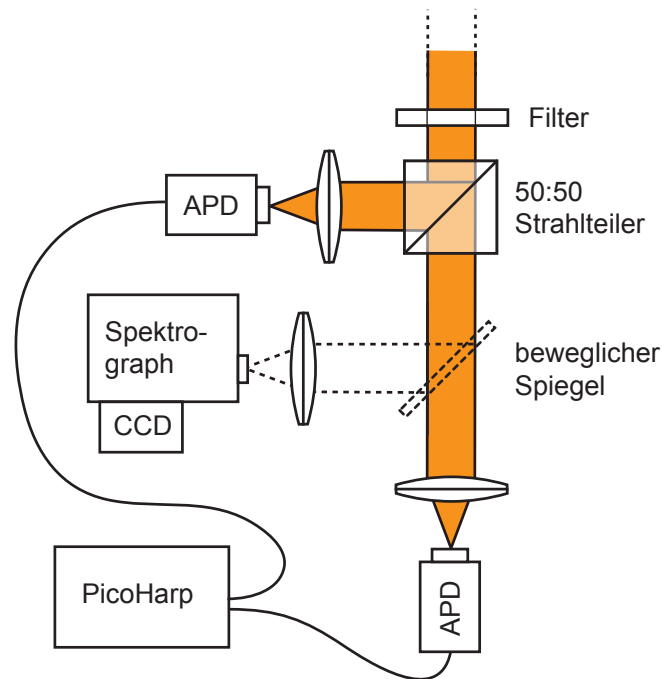


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau für die Photonen-Koinzidenzmessungen (vgl. Abb. 3.1 und 3.10(a)). Über einen beweglichen Spiegel konnte kurzzeitig eine Hälfte der Fluoreszenzphotonen zur spektralen Charakterisierung verwendet werden.

20 MHz Pulsfrequenz) aufgenommen. In der Abbildung ist die Anzahl der detektierten Fluoreszenzphotonen gegen deren zeitlichen Abstand im ns-Bereich aufgetragen. Abb. 3.10(c) stellt die zugehörige Instrumentenfunktion dar, aus der die zeitlichen Abstände der Laserpulse zu erkennen sind. Beim Zeitabstand um 0 ns ist die Anzahl der Detektionsereignisse, die vom gleichen Anregungspuls herrühren, aufgetragen. Diese ist deutlich geringer als die Zahl der Ereignisse bei zwei hintereinanderfolgenden Pulsen und ist im Idealfall gleich null. Der nicht verschwindende Anteil ist auf Signal-Hintergrund- und Hintergrund-Hintergrund-Koinzidenzen zurückzuführen (vgl. auch Abschnitt 4.6.2).

Im abgebildeten Beispiel wurden als Detektoren MPD-APDs verwendet, die an das TCSPC-Modul PicoHarp 300 angeschlossen waren. Die Eingänge der PicoHarp mit zwei unabhängigen Zeit-Digital-Wandlern und Totzeiten erlauben es, ohne Zeitverzögerung zwischen den Signalen auszukommen. Im Allgemeinen ergibt sich aber aus den experimentellen Details eine inhärente Zeitverzögerung, die über Messungen des Antibunching-Signals eines einzelnen Emitters (hier: Terryendiimid) ermittelt werden kann.

Für die in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen Messungen wurden Fluoreszenz-Zeitspuren der einzelnen Moleküle im PicoHarp TTTR-T2-Modus (s. Abschnitt 3.2.3) aufgenommen, der jede einzelne Photonenankunftszeit speichert. Die Photonen-Koinzidenzhistogramme wurden nach der Messung berechnet. Darüber hinaus wurde der Diodenlaser ($\lambda_{ex} = 635$ nm) im unteren Leistungsbereich ($I_0 = 10$ kW/cm²) betrieben. So konnte eine detektorlimitierte Zeitauflösung von ca. 50 ps erreicht werden. Als Strahlteiler wurde ein dichroitischer Strahlteiler (AHF, FitCy/Cy5) verwendet. Im Emissionsstrahlengang wurde Fluoreszenzlicht oberhalb von ca. 655 nm detektiert (Langpassfilter: HQ 655 LP, AHF). Ein Spiegel auf einer beweglichen Halterung, die extern gesteuert wurde, erlaubte es, kurzzeitig die Hälfte der Fluoreszenzphotonen auf den Spektrographen mit CCD-Kamera umzuleiten, um Emissionsspektren aufzunehmen.

3.4 Quantenchemische Rechnungen

Für die quantenchemischen Rechnungen wurde das Programmpaket TURBOMOLE [126–129] verwendet. Es wurden Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit den Funktionalen BP [130, 131] und B3LYP [132] und der Coupled-Cluster-Methode CC2 [133] durchgeführt. Für größere Moleküle wurden die Geometrieoptimierungen zum Teil mit Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) erhalten, deren Ergebnisse für den elektronischen Grundzustand von ähnlicher Genauigkeit sind wie CC2-Rechnungen [134]. In einem Fall (Abschnitt 4.2.2) wurde die semiempirische AM1-Methode [135] im Programmpaket Spartan [136] verwendet, um den Rechenaufwand für Geometrieberechnungen an der Diade PDI-3Ph-TDI zu reduzieren. Die Molekülgeometrien wurden oftmals mit gängigen Kraftfeldmethoden wie z.B. MM2 [137], die in Programmen wie ChemDraw (CambridgeSoft) und ChemSketch (ACD/Labs) implementiert sind, voroptimiert.

Die Coupled-Cluster-Theorie ist eine Möglichkeit, die Elektronenkorrelation in *ab initio*-Rechnungen zu berücksichtigen. Sie basiert auf einer exponentiellen Parametrisierung der Hartree-Fock-Grundzustandswellenfunktion Ψ_{HF} für ein System mit N Elektronen [45, 138]

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_{HF}\rangle \quad (3.2)$$

mit dem Clusteroperator \hat{T}

$$\hat{T} = \sum_i^N \hat{T}_i = \sum_i^N \sum_{\mu_i} t_{\mu_i} \hat{\tau}_{\mu_i}, \quad (3.3)$$

der wiederum aus den Amplituden t_{μ_i} und den Anregungsoperatoren $\hat{\tau}_{\mu_i}$ besteht. Dabei erzeugen die Anregungsoperatoren nach

$$\hat{\tau}_{\mu_i} |\Psi_{HF}\rangle = |\Psi_{\mu_i}\rangle \quad (3.4)$$

i -fach angeregte Determinanten aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion [44]. Die Determinanten werden dabei mit dem Index μ durchnummeriert. Um den Rechenaufwand zu verringern, kann der Clusteroperator durch Beschränkung auf wenige Anregungen genähert werden. Dies wird im Namen der angewandten Methode kenntlich gemacht, z.B. bedeutet CCSD „Coupled-Cluster singles and doubles“ mit dem Operator $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. Auch diese Beschränkungen sind infolge der exponentiellen Parametrisierung größenkonsistent, d.h. die berechneten Energien und Eigenschaften weisen das richtige Verhalten in Bezug auf die Systemgröße auf. Dies ist bei einer linearen Parametrisierung, wie beim Configuration Interaction-Ansatz (CI), nicht der Fall [45, 138].

Der Rechenaufwand der CCSD-Methode skaliert mit N^6 (N : Zahl der wechselwirkenden Teilchen, hier Elektronen bzw. Basisfunktionen) und bietet sich nicht für größere Systeme an. Mit der CC2-Methode ist eine Näherung für CCSD eingeführt worden, die das Skalenverhalten auf N^5 beschränkt [133]. Zusätzlich können die Basisfunktionen mittels der „resolution-of-identity“-Näherung in einer Auxiliärbasis von atomzentrierten Funktionen entwickelt werden [139]. Die resultierende RI-CC2-Methode ist in TURBOMOLE implementiert und erlaubt die Beschreibung mittelgroßer Systeme mit akzeptablem Rechenaufwand [41].

Bei DFT-Ansätzen wird die Energie des Systems als Funktional der direkt messbaren Elektronendichte $\rho(\mathbf{q})$ beschrieben, anstatt die nicht observable Wellenfunktion Ψ des Systems zu verwenden: $E = E[\rho(\mathbf{q})]$, wobei \mathbf{q} die Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen bezeichnet. Dadurch ist die Methode in etwa so rechenintensiv wie Hartree-Fock, aber deutlich genauer, da die Elektronenkorrelation mitberücksichtigt werden kann [138]. Prinzipiell ist es möglich, durch Minimieren von $E[\mathbf{q}]$ die exakte Grundzustandsenergie zu erhalten, allerdings ist das genaue Funktional $E[\mathbf{q}]$ unbekannt und muss deshalb vorgegeben werden [45].

Gängige Funktionale sind die oben erwähnten BP [130, 131] und B3LYP [132]. Bei der Entwicklung der Funktionale werden üblicherweise Parameter verwendet, so dass DFT-Methoden einen empirischen Charakter erhalten. Diese Parameter werden i.A. für bestimmte Eigenschaften optimiert, allerdings können dann bei der Berechnung anderer Eigenschaften Fehler auftreten. So werden für ladungstrennte Zustände häufig zu niedrige Energien erhalten [140–142].

Die quantenchemischen Methoden wurden in Verbindung mit den Basissätzen SVP [143] und TZVPP [144], sowie den für die RI-Näherung für CC2 und MP2 angepassten Basisfunktionen [145] durchgeführt. Die Basissätze stellen dabei Linearkombinationen von Funktionen dar, aus denen die Molekülorbitale in der Rechnung gebildet werden. Da vollständige Basissätze, die die im Rahmen der verwendeten Methode exakte Lösung ergeben würden, rechentechnisch nicht realisierbar sind, werden Basissätze verwendet, die möglichst genaue Rechnungen bei überschaubarem Aufwand ermöglichen. Die verwendeten, mittelgroßen Basissätze SVP und TZVPP haben sich für die hier betrachteten Probleme bewährt. Zusätzlich wurden in den Rechnungen die vernachlässigbaren Beiträge der kernnahen 1s-Elektronen von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zur Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt (*frozen core*-Näherung).

3.4.1 Berechnung von Eigenschaften

Die Geometrie ist entscheidend für viele weitere Eigenschaften eines Moleküls. Deshalb war eine optimierte Geometrie Ausgangspunkt für alle weiteren Rechnungen. Zur Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien wird das Minimum der Born-Oppenheimer-Hyperfläche gesucht. Dafür wurde im Allgemeinen von einer mit empirischen Methoden voroptimierten Struktur ausgegangen. Durch partielles Ableiten der Energie nach den räumlichen Freiheitsgraden der Atome wird ein Gradient berechnet. Sobald dieser Gradient verschwindet (in der Praxis: eine vorgegebene Grenze unterschreitet), erhält man einen stationären Punkt, also ein lokales Minimum, Maximum oder einen Sattelpunkt. Die Zuordnung zu einem globalen Energieminimum ist prinzipiell nur mit der vollständigen Hyperfläche möglich. In der Praxis wird, besonders für größere Systeme, aufgrund des Rechenaufwandes eine Beschränkung auf wahrscheinliche Strukturen notwendig.

Die vertikalen Übergangsenergien und die Ein-Elektronen-Übergangsmatrix-Elemente zwischen den elektronischen Zuständen wurden mittels linearer Antworttheorie be-

rechnet, die in TURBOMOLE sowohl für DFT (TDDFT) [146] als auch CC2 [147] implementiert ist. Für die Berechnung der elektronischen Übergangsenergien wurden die mit der jeweiligen Methode optimierten Gleichgewichtsgeometrien verwendet. Ausgangspunkt für die vertikalen Absorptionsübergänge waren die Geometrien des elektronischen Grundzustandes, für Emissionsübergänge wurde eine Geometrieoptimierung im ersten angeregten Zustand durchgeführt.

3.4.2 Elektronische Kopplung

Die elektronische Kopplung zwischen betrachteten Übergängen wurden mittels des Programms `intact` berechnet, das von A. Köhn (AG Prof. J. Gauß, Universität Mainz) in TURBOMOLE implementiert wurde. Die Elemente der elektronischen Kopplungsmatrix wurden dabei aus den Übergangsdichten der Chromophore errechnet. Es wurde ein Förster-Dexter-Formalismus angewendet, der auch schon in semi-empirischen [47, 98, 99] und auf DFT basierenden Ansätzen [108] verwendet wurde. Wie dort beschrieben, kann die elektronische Kopplung aus den Ein-Teilchen-Übergangsdichten der isolierten Chromophore berechnet werden, sofern der interchromophore Abstand groß genug ist.

Durch Verwendung von atomzentrierten Ein-Elektronen-Basisfunktionen $\phi_\alpha(\mathbf{r})$ für jedes Molekül und unter der Annahme geschlossener Schalen wird Gl. (2.20) zu

$$\langle \psi_{D^0} \psi_{A^*} | \hat{V}_{\text{Coul}} | \psi_{D^*} \psi_{A^0} \rangle = \gamma_{\kappa\lambda}^D \gamma_{\mu\nu}^A [2(\kappa\lambda|\mu\nu) - (\kappa\nu|\mu\lambda)] \quad (3.5)$$

mit den Zwei-Elektronen-Integralen in Mulliken Schreibweise

$$(\kappa\lambda|\mu\nu) := \int \int \phi_\kappa(\mathbf{r}_1)^* \phi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\mu(\mathbf{r}_2)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (3.6)$$

wobei die Indices κ und λ die Basisfunktionen am Energie-Donor bezeichnen und die Indices μ und ν entsprechend die Basisfunktionen am Akzeptor.

In Gleichung (3.5) wurde der Austauschbeitrag, der aus dem antisymmetrischen Produkt der Wellenfunktion herrührt, beibehalten. Die Austauschwechselwirkung nimmt allerdings exponentiell mit dem Abstand der Chromophore ab. Trotzdem wurde diese Größe zur Kontrolle immer berechnet, ebenso wie der Überlapp der Übergangsdichten. In der Anwendung auf die elektronische Kopplung in den untersuchten Molekülen

(vgl. Abschnitte 4.1.2 und 4.2.3) wurden keine signifikanten Austauschbeiträge erhalten. Typischerweise steuerten die Austauschbeiträge weniger als 10^{-4} % zur gesamten Wechselwirkung V_{Coul} bei.

Grundsätzlich ist Gleichung (3.5) für alle auf Wellenfunktionen basierenden quantenchemischen Modelle gültig, die es erlauben, Übergangsdichten zu berechnen. Die Implementierung in TURBOMOLE verwendet einen Integral-direkten Ansatz mit einer Vorselektion der Integralbeiträge (*pre-screening*). Dadurch ist die Rechenzeit für ein Kopplungselement kürzer als eine Iteration einer Hartree-Fock- oder DFT-Rechnung für das Supersystem bestehend aus beiden Chromophoren. Für die Berechnung von EET-Raten wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Coupled-Cluster-Rechnungen durchgeführt.

Im Zuge der Implementierung von *intact* wurden Vorarbeiten an kleineren Systemen wie z.B. Naphthalin-Dimeren durchgeführt, um die Methode zu testen. Bei diesen Berechnungen stellte es sich heraus, dass es Probleme mit der Separierbarkeit der Zwei-Teilchen-Dichtematrizen in der Coupled-Cluster-Theorie gibt. Diese grundsätzliche Problematik ist zwar im Prinzip schon länger bekannt, aber bisher für konkrete quantenchemische Untersuchungen als wenig relevant angesehen worden. Die Problematik tritt nur für die Berechnungen an den Supersystemen bestehend aus Donor und Akzeptor auf. Im hier angewendeten, störungstheoretischen Ansatz zur Berechnung der Kopplung aus den Übergangsdichten der einzelnen Chromophore wird die richtige Asymptotik erhalten [148].

4

Resultate

In diesem Kapitel werden die Resultate der experimentellen Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer in den molekularen Modellsystemen besprochen. Zunächst werden kurz die bekannten Eigenschaften der Farbstoffe und Multichromophore, sowie deren Ensemblespektren vorgestellt. Im zweiten Abschnitt werden quantenchemische Rechnungen an diesen Systemen präsentiert, die die experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation stützen. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Berechnung der elektronischen Kopplung zwischen den Chromophoren, die es ermöglicht, die Abweichungen zwischen den in der AG Basché gemessenen und nach der Förster-Theorie berechneten EET-Raten [30–32] zu erklären. Der dritte Abschnitt behandelt Experimente mit modulierter Anregungspolarisation, über die die relative Orientierung der Chromophore in zwei Modellsystemen ermittelt wurde. Darauf folgend werden die Experimente zur Kontrolle des elektronischen Energietransfers beschrieben. Dafür wurde gezielt ein Zustand präpariert, der den Energiefluss in den Multichromophoren umkehrt. Dies kann durch gleichzeitige Anregung der Chromophore erreicht werden (Abschnitt 4.4) oder über selektive Population eines Triplett-Zustandes (Abschnitt 4.5). Schließlich werden noch Untersuchungen zum Energiefluss

in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung vorgestellt, bei denen der Schwerpunkt auf der Quantifizierung der Rate des Singulett-Singulett-Annihilations-Prozess' nach Anregung der beiden Akzeptor-Chromophore lag.

4.1 Untersuchte Systeme

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Systeme vorgestellt und auf Ensembleebene charakterisiert. Alle untersuchten Farbstoffe wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen am MPI für Polymerforschung in Mainz zur Verfügung gestellt. Der größte Teil der Untersuchungen wurde an auf Rylentetracarbonsäurediimiden (kurz: *Rylendiimide*) basierenden Multichromophoren durchgeführt. Die Chromophore waren dabei durch molekulare Brücken (*Spacer*) kovalent verknüpft. Ein großer Vorteil dieser Multichromophore liegt darin, dass die Spacer keinen Einfluss auf die energetische Lage der elektronischen Übergänge der Farbstoffe haben [31], so dass Chromophore vorliegen, deren photophysikalische Eigenschaften mit denen der isolierten Rylendiimide verglichen werden können. Darüber hinaus wurde ein Dendrimer mit Hexa-*peri*-hexabenzocoronon-Kern und Perylenmonoimid-Peripherie untersucht.

Für zwei EET-Donor-Akzeptor-Diaden wurden in früheren Arbeiten der AG Basché signifikante Abweichungen zwischen gemessenen und nach Förster berechneten EET-Raten festgestellt [30–32]. Da diese Ergebnisse maßgeblich für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen waren, werden sie in Abschnitt 4.1.3 kurz vorgestellt. Darüber hinaus finden sich dort Ensemblesmessungen, die untersuchen sollten, ob Ladungstransfer in den Diaden auftreten kann.

4.1.1 Die isolierten Chromophore

Die Eigenschaften der isolierten Chromophore bilden die Grundlage der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen zum Energietransfer in den multichromophoren Modellsystemen. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit häufig als Referenz für die Multichromophore verwendet, um bestimmte Aussagen zu untermauern.

In Abb. 4.1 sind die chemischen Strukturen der Rylene-Farbstoffe Perylenmonoimid (PMI), dessen Derivat GO-PMI, Perylendiimid (PDI) und Terrylendiimid (TDI) dargestellt. Die Grundkörper der Rylene bestehen aus in *peri*-Position kondensierten Naph-

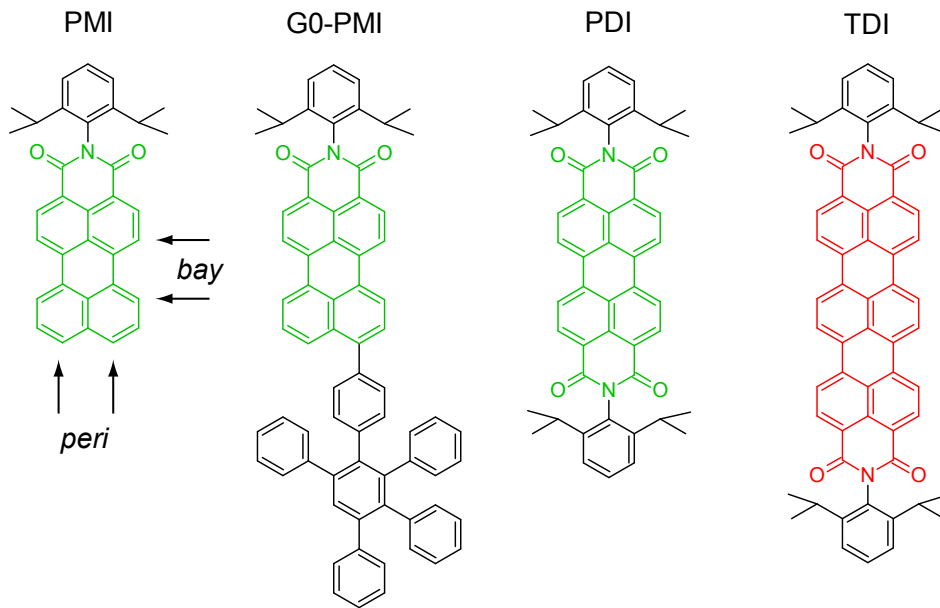


Abbildung 4.1: Die chemischen Strukturen der Rylene-Farbstoffe Perylenmonoimid (PMI), dessen Derivat G0-PMI, Perylendiimid (PDI) und Terrylendiimid (TDI).

thalinen. Mit zunehmender Größe des π -Elektronensystems verschieben sich die Absorptions- und Emissionseigenschaften ins Rote. Durch Imidisierung in *peri*-Position (vgl. Abb. 4.1) kann neben einer leichten Rotverschiebung die Photostabilität deutlich erhöht werden [149, 150]. Substitution in *bay*-Position führt zur Verdrillung des sonst starren Grundkörpers [151, 152].

Rylene-Farbstoffe nehmen aufgrund ihrer hohen Photostabilität, der Abstimmbarekeit ihrer spektralen Lage, sowie der Möglichkeiten zur Selbstorganisation eine herausragende Stellung in der Farbstoffchemie ein. Für einen Überblick über die unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten wird auf kürzlich erschienene Übersichtsartikel [22, 150, 153] verwiesen. Diese Chromophore eignen sich aufgrund ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und Photostabilität [74, 113] besonders gut für die Einzelmolekülspektroskopie.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe PMI, G0-PMI, PDI und TDI im Lösungsmittel Toluol sind in Abb. 4.2 aufgetragen. Die Spektren der Rylenemonoimide sind weniger strukturiert als die der Rylendiimide. Für PDI und TDI dominieren die 0-0-Übergänge die Spektren, während bei den PMI-Derivaten der zweite vibronische Übergang von ähnlicher Intensität ist wie der erste. Obwohl die Absorptionsübergänge von PMI (Übergangsdipolmoment 8.1 D) und PDI (9.0 D) etwa gleich stark sind, unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Spektrenform die maximalen Extink-

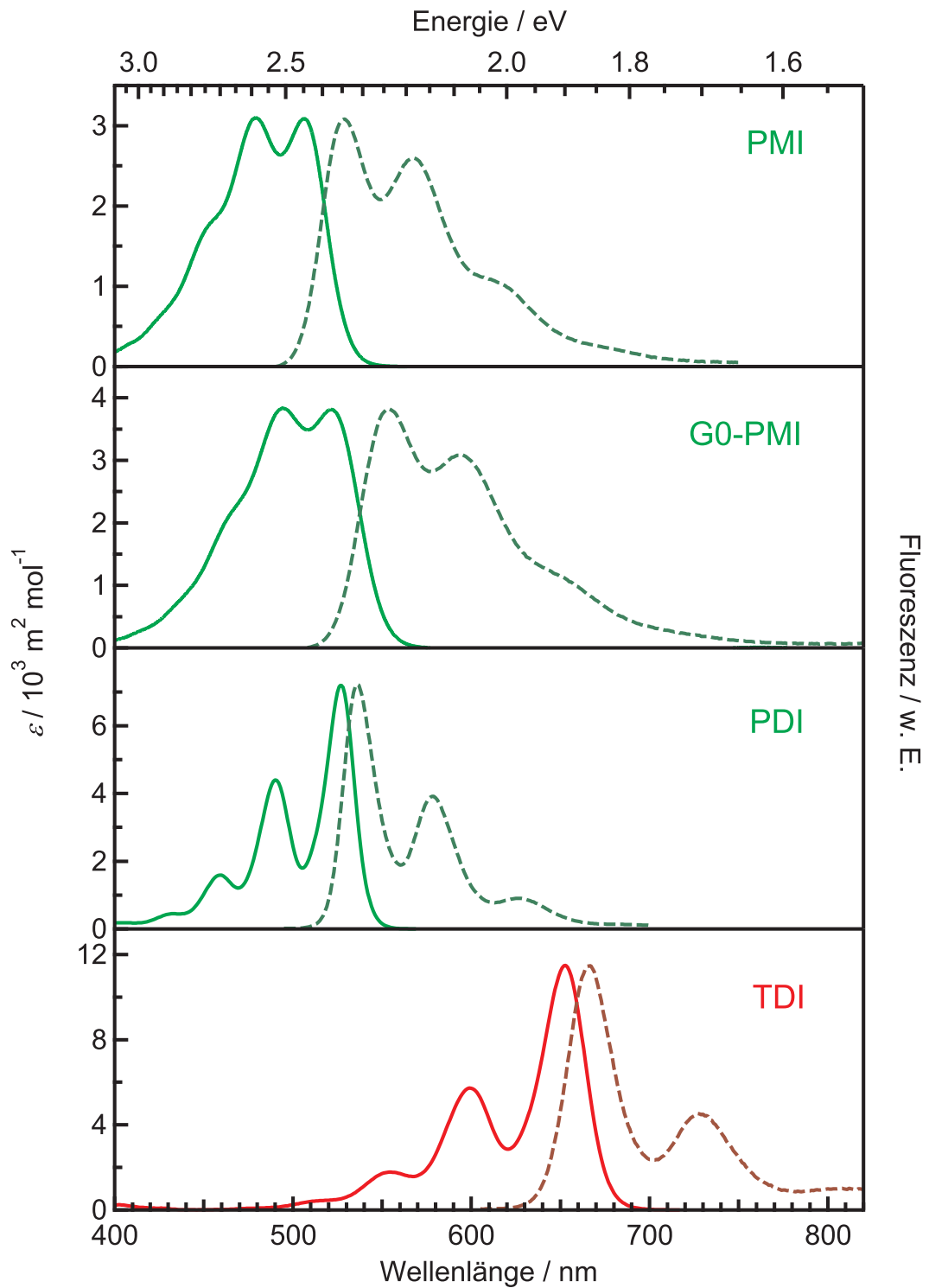


Abbildung 4.2: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Chromophore PMI, G0-PMI, PDI und TDI in Toluol.

tionskoeffizienten der Substanzen deutlich voneinander. Eine genauere Betrachtung der Unterschiede der vibronischen Übergänge wurde von Florian Diehl vorgenommen [154]. Darüber hinaus wurden die photophysikalischen Eigenschaften der Rylendiimide ausgiebig von M. Haase untersucht [74]. Auf diese Resultate wird bei Bedarf in den folgenden Abschnitten zurückgegriffen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass sich die photophysikalischen Eigenschaften von PDI und TDI in Toluol im Vergleich zu Ensemblemessungen in einem PMMA-Film kaum unterscheiden [74].

Ein weiterer untersuchter Chromophor war Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC, Abb. 4.3). HBC-Derivate haben in letzter Zeit große Aufmerksamkeit aufgrund ihrer hohen Tendenz zur Selbstorganisation und der hohen Ladungsträgermobilität in Aggregaten erhalten [22, 155–157]. In einer NMR-Studie wurde nachgewiesen, dass HBC-Kerne mit Polyphenylen-Substituenten in Lösung eine Tendenz zur Dimerisierung bis ca. $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ zeigen [158]. Hinweise auf Aggregation von HBCs bei noch kleineren Konzentrationen wurden von Fleming et al. [159] berichtet.

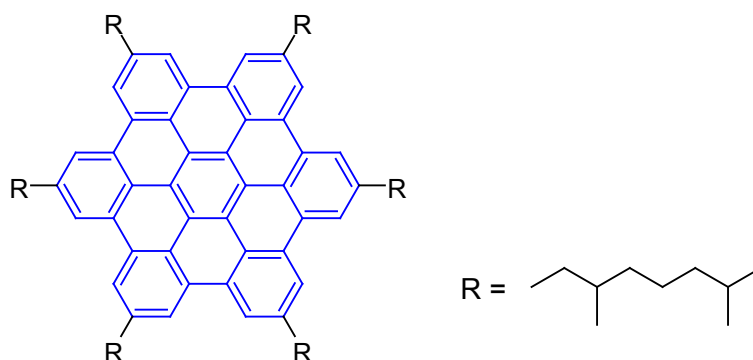


Abbildung 4.3: Die chemische Struktur des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, alkylsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronens (HBC).

Die photophysikalischen Eigenschaften von HBC-Derivaten unterscheiden sich stark von denen der Rylen-Farbstoffe. Für hexa(dodekyl)-HBC wurde in *n*-Hexan eine sehr niedrige Fluoreszenz-Quantenausbeute von 0.06 gefunden [57]. Gleichzeitig weisen HBC-Derivate extrem lange Triplett-Lebensdauer im Sekunden-Bereich auf [55, 56, 160]. Somit kann die Fluoreszenz von einzelnen HBC-Molekülen normalerweise nicht detektiert werden. In dem unten vorgestellten Multichromophor HBC-6PMI fungiert HBC als Energiedonor. Da die photophysikalischen Eigenschaften von HBC im Ensemble von zentraler Bedeutung für die Einzelmolekülexperimente an HBC-6PMI waren, wird darauf in Abschnitt 4.5 gesondert eingegangen.

4.1.2 Die Multichromophore

Die Strukturformeln der auf den Rylendiimiden PDI und TDI basierenden Multichromophore PDI-3Ph-TDI, PDI-7Ph-TDI und TDI-PDI-TDI sind in Abb. 4.4 zu sehen. In diesen Molekülen fungiert PDI im Sinne von EET als Energiedonor und TDI als Akzeptor. Die Chromophore sind über Polyphenylen-Brücken verknüpft, die aus Gründen der Löslichkeit mit *n*-Oktyl-Gruppen versehen sind. Die aufwendige Synthese dieser Multichromophore wurde von F. Nolde in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt [20].

Ein herausstechendes Merkmal dieser Verbindungen ist, dass die photophysikalischen Eigenschaften der isolierten Chromophore in den Multichromophoren (abgesehen von inkohärenten Energietransferprozessen) erhalten bleiben. Dies wurde in der Literatur sogar an N,N-verknüpften PDI-Di- und -Trimeren beobachtet [161]. Die elektronischen Systeme der Rylendiimide sind durch Knoten in den Molekülorbitalen an den Stickstoffatomen, die sowohl im HOMO wie im LUMO vorkommen, abgeschlossen [162]. Entsprechend setzen sich die Ensemblespektren der Multichromophore aus den Spektren der isolierten Chromophore zusammen (vgl. Abb. 4.5). Dabei ist die PDI-Fluoreszenz auf Grund des effektiven EETs gelöscht.

Wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, lässt es die Kombination aus niedriger Fluoreszenzquantenausbeute, hoher Intersystem-Crossing-Quantenausbeute [57] und hoher Triplettlebenszeit [56] nicht zu, die Fluoreszenz einzelner HBC-Moleküle zu detektieren. Stattdessen kann der S_1 -Zustand des HBC durch schnellen EET (in Konkurrenz zum ISC-Prozess) entvölkert werden. Durch die Synthese von HBC-6PMI [21] ist dies gelungen. In diesem Multichromophor sind 6 G0-PMI-Einheiten kovalent mit dem HBC verknüpft (vgl. Abb. 4.6). Nach Energie-selektiver Anregung des HBC-Kerns erfolgt schneller EET zur PMI-Peripherie, deren Fluoreszenz auch auf Einzelmolekülebene detektiert werden konnte.

Im Gegensatz zu den auf Rylendiimiden basierenden Multichromophoren verschieben sich die Spektren von HBC und PMI in HBC-6PMI etwas ins Rote. Eine genauere Beschreibung der spektralen Eigenschaften findet sich in Abschnitt 4.5.

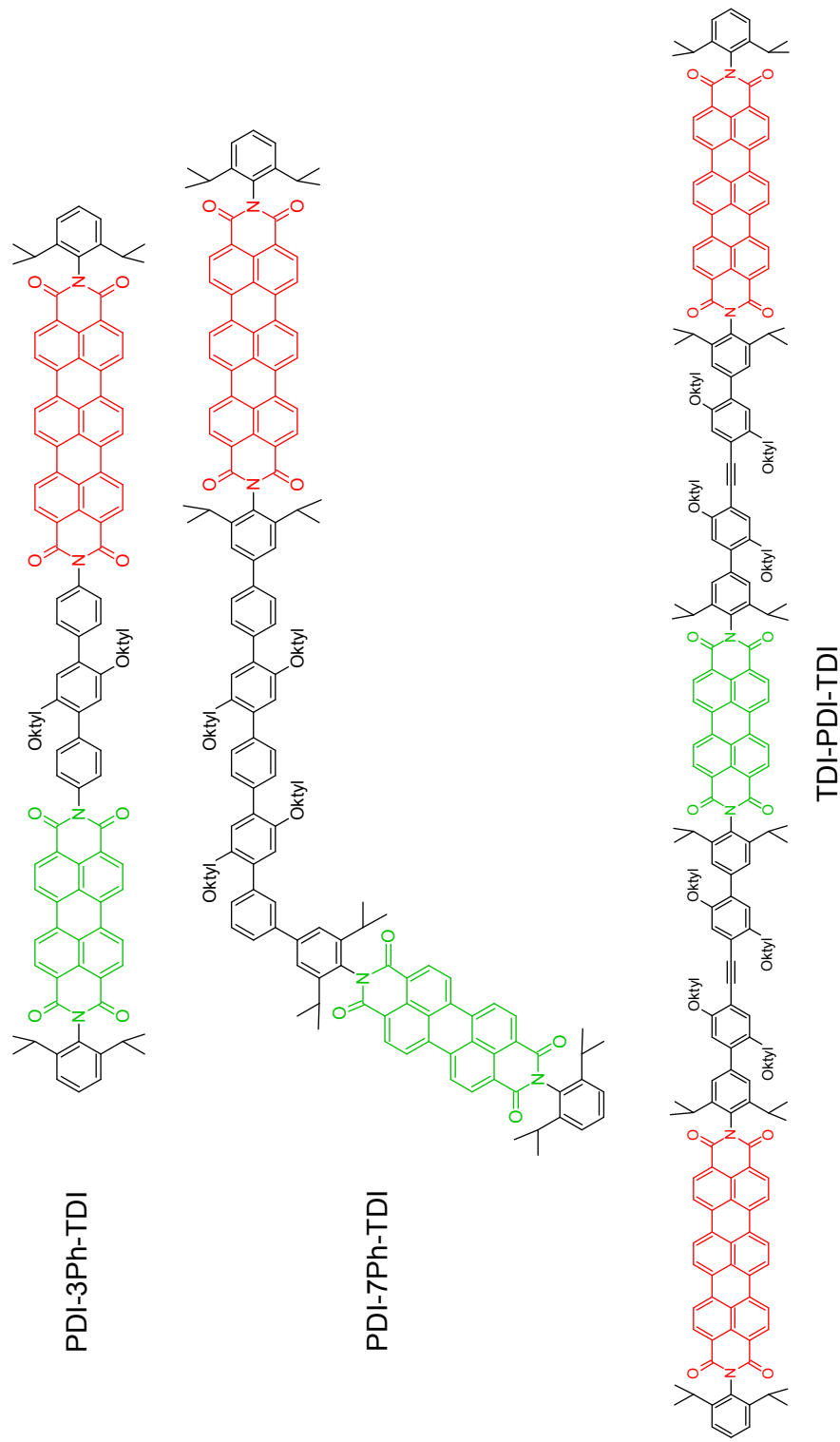


Abbildung 4.4: Die auf Rylenlimiden basierenden Multichromophore PDI-3Ph-TDI, PDI-7Ph-TDI und TDI-PDI-TDI. Die Synthese dieser Strukturen ist in [20] beschrieben.

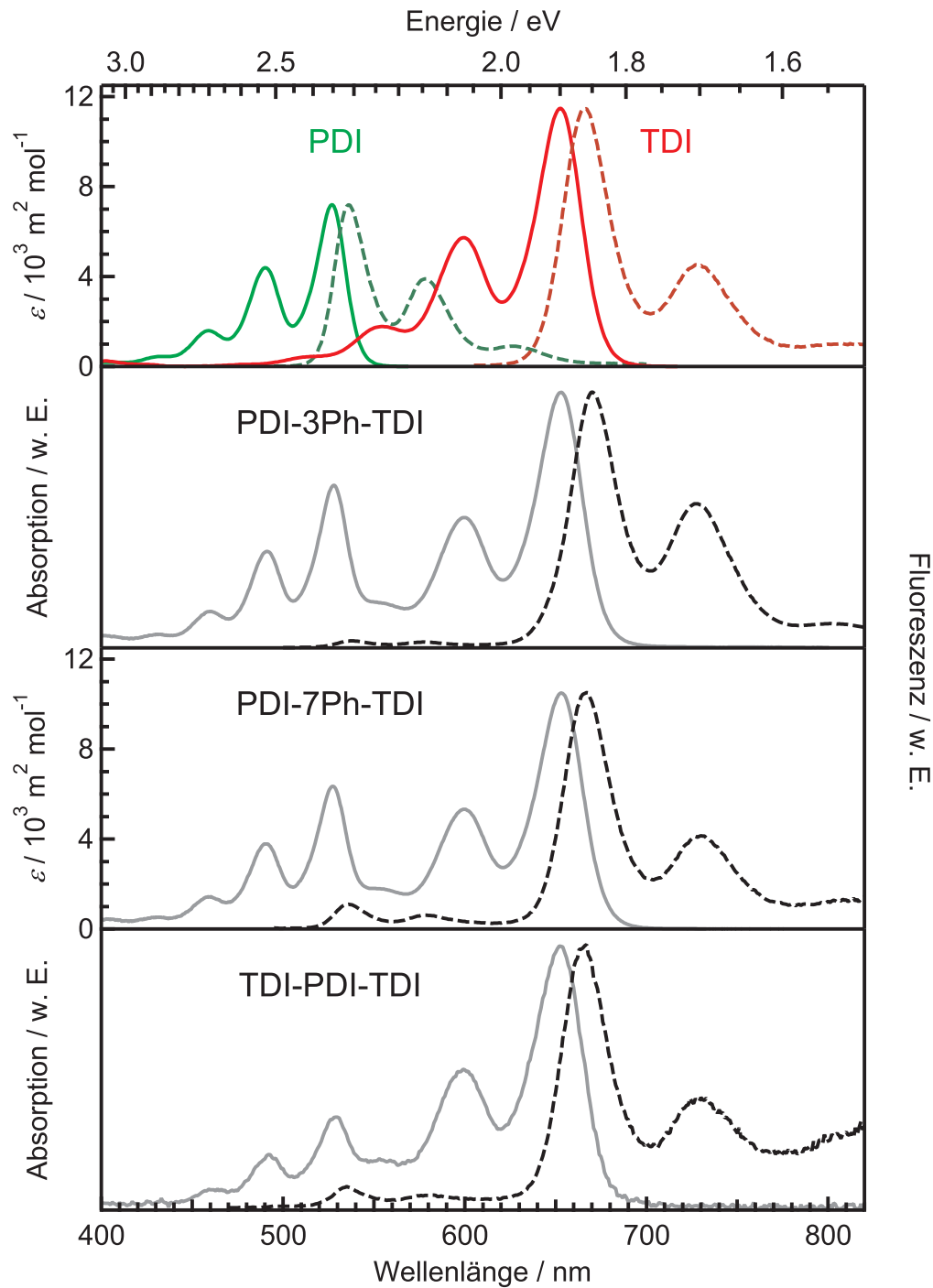


Abbildung 4.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PDI und TDI, sowie den Multichromophoren, die auf den beiden Fluorophoren basieren. Die spektralen Eigenschaften der Chromophore blieben (abgesehen von Energietransferprozessen) in den Multichromophoren erhalten. Von den Substanzen PDI-3Ph-TDI und TDI-PDI-TDI war nicht genug Ausgangsmaterial vorhanden, um den Extinktionskoeffizienten ϵ zu bestimmen. Infolge der niedrigen Konzentration von TDI-PDI-TDI ist das Fluoreszenzspektrum im Bereich über 750 nm zu stark von der internen Korrekturdatei beeinflusst worden.

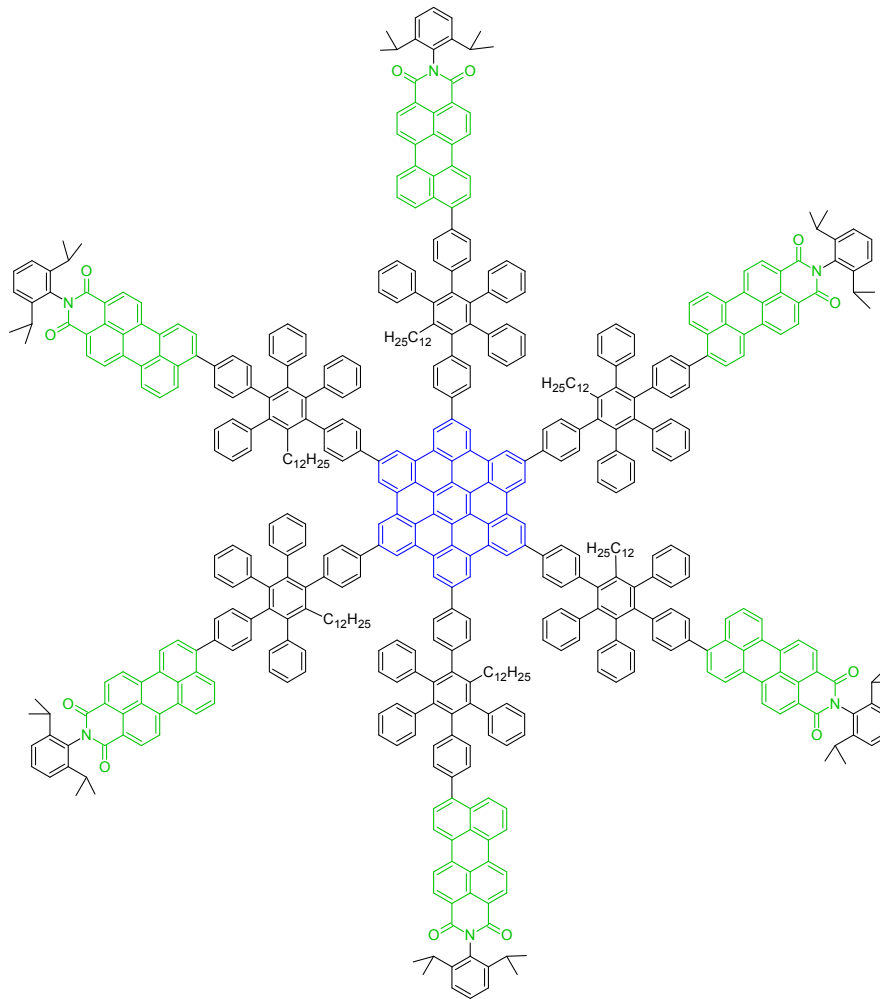


Abbildung 4.6: Die chemische Struktur des Multichromophors HBC-6PMI.

4.1.3 Die EET-Dynamik in den Diaden im Vergleich zur Förster-Näherung

Für die Diaden PDI-3Ph-TDI [32] und PDI-7Ph-TDI [30, 31] wurden signifikante Abweichungen von gemessenen EET-Raten im Vergleich zu den Förster-Raten gefunden. Bei diesen Experimenten wurden die EET-Raten einzelner Moleküle gemessen, sowie die Lage der Chromophor-Spektren ermittelt. Für beide Diaden wurden breite Verteilungen von EET-Ratekonstanten gefunden, die sich nicht mit den aus den Spektren ermittelten Verteilungen von Förster-Raten deckten. Die Abweichungen der direkt gemessenen Raten im Vergleich zur Förster-Theorie werden in Abschnitt 4.2.3 mittels quantenchemischer Rechnungen näher beleuchtet. Für diesen Vergleich wurden mittlere Transfer-Raten herangezogen. Im Folgenden wird kurz darauf eingegangen, wie

diese bestimmt wurden.

Im Fall von PDI-3Ph-TDI wurden die Messungen bei kryogenen Temperaturen (1.2 K) durchgeführt. Bei diesen Temperaturen kann aus der Linienbreite der Nullphononenlinie des Donor-Anregungsspektrums direkt die Lebenszeit des elektronisch angeregten Donor-Zustandes ermittelt werden [163]. Die Einzelmolekülexperimente erlaubten weiterhin eine Auftragung der gemessenen EET-Raten gegen den spektralen Überlapp, dessen Linearität auf einen Förster-Beitrag zum EET schließen ließ [32]. Aus der gemessenen Linienbreitenverteilung können generell verschiedene Mittelwerte bestimmt werden. Es kann die mittlere EET-Rate $\langle k_{\text{EET}} \rangle$ aus der mittleren Linienbreite bestimmt werden (Ratenmittel). Gleichfalls kann die mittlere EET-Zeit aus den reziproken Linienbreiten ermittelt werden. Mit der zweiten Methode (Zeitmittel) wird $\langle k_{\text{EET}}^{-1} \rangle^{-1}$ als mittlere EET-Rate erhalten.

Diese beiden Mittelwerte können sich – je nach Breite und Symmetrie der Verteilung – stark unterscheiden [164]. Es ergaben sich folgende Werte für PDI-3Ph-TDI für das Ratenmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle = 3.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und das Zeitmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}-1} \rangle^{-1} = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, d.h. die Mittelwerte wichen um etwa 15% voneinander ab. Die zugehörige Verteilung von Förster-Raten lieferte für das Ratenmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{Förster}} \rangle = 5.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und für das Zeitmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{Förster}} \rangle = 3.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Infolge der großen Breite der Förster-Verteilung war die Abweichung der Mittelwerte hier sogar 50%. Wichtiger war allerdings, dass sich die gemessenen EET-Raten um nahezu eine Größenordnung von den mittels der Förster-Theorie berechneten Raten unterschieden. In Abschnitt 4.2.3 werden beide Mittelwerte angegeben und mittels \bar{k}_{EET} notiert.

Im Fall von PDI-7Ph-TDI wurden Raumtemperatur-Einzelmolekülexperimente durchgeführt, die zeitaufgelöst den Anstieg und den Zerfall der Fluoreszenz vor und nach dem Photobleichen des Donors PDI detektierten [30, 31]. Für die gemessenen EET-Raten ergab sich ein Unterschied von 20% zwischen dem Ratenmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle = 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und dem Zeitmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}-1} \rangle^{-1} = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Die Förster-Raten wichen gegenüber den gemessenen Raten um etwa den Faktor 2 ab und ergaben nahezu den gleichen Mittelwert für das Ratenmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{Förster}} \rangle = 5.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ und das Zeitmittel $\langle k_{\text{EET}}^{\text{Förster}-1} \rangle^{-1} = 4.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Eine Elektronentransferreaktion, die in Konkurrenz zum EET stünde, könnte prinzipiell die Unterschiede von gemessenen Raten und nach Förster berechneten Raten erklären. Eine solche Reaktion würde die Donoranregung über den Ladungstransfer löschen

und damit im Tieftemperaturexperiment für eine kürzere Donor-Lebenszeit bzw. im Raumtemperaturexperiment für eine kürzere Fluoreszenzanstiegszeit des Akzeptors sorgen. Von Holman et al. wurde intramolekularer Elektronentransfer in PDI-Dimeren [165, 166], sowie PDI-Biphenyl-Derivaten [167] untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Polarität der Umgebung einen großen Einfluss auf die Effizienz des Elektronentransfers hat. Im unpolaren Medium (relative Permittivität $\epsilon_r < 3$) wurde nur für ein *N*-Fluoren-PDI eine durch Elektronentransfer verringerte Fluoreszenzquantenausbeute gefunden. In polarer Umgebung ($\epsilon_r > 10$) wurde starke Fluoreszenzlöschung gefunden, nur bei einem sterisch an der Planarisierung gehinderten *N*-Biphenyl-PDI [167] blieb dieser Effekt aus.

Um zu überprüfen, ob Elektronentransfer eine Rolle in PDI-3Ph-TDI bzw. PDI-7Ph-TDI spielt, wurden in Ensemble-Messungen die Fluoreszenzquantenausbeuten der Diaden in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen relativen Permittivitäten verglichen. Dabei wurde bei gleicher Extinktion die Fluoreszenz bei Anregung am Donorchromophor $I_{\text{fl}}^{\text{PDI}}$ mit der Fluoreszenz bei Anregung am Akzeptorchromophor $I_{\text{fl}}^{\text{TDI}}$ verglichen. Bei Anregung des EET-Donors PDI stünde Elektronentransfer in Konkurrenz zum EET und sollte einen Teil der Fluoreszenz löschen. Der Vergleich mit der TDI-Fluoreszenz bei direkter (energetisch niedrigerer) Anregung des TDI, also das Verhältnis $I_{\text{fl}}^{\text{TDI}}/I_{\text{fl}}^{\text{PDI}}$, lieferte eine Aussage über die Effizienz eines solchen Löschprozesses. Zusätzlich wurden noch Ensemblemessungen im PMMA-Film vorgenommen, um auch den Einfluss der Polymerumgebung, die in den einzelemolekülspektroskopischen Untersuchungen [30–32] vorlag, zu berücksichtigen.

Als Lösungsmittel wurden Toluol $\epsilon_r = 2.38$, Chloroform $\epsilon_r = 4.81$ und Aceton $\epsilon_r = 20.72$ verwendet. In Abb. 4.7 sind Beispiele für die Messungen an den Diaden in einer Toluol/Aceton-Lösung (Mischverhältnis 1:2) dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Quantenausbeute auch in polarer Umgebung unabhängig davon war, welcher Chro-

Tabelle 4.1: Die Verhältnisse $I_{\text{fl}}^{\text{TDI}}/I_{\text{fl}}^{\text{PDI}}$ der integrierten Fluoreszenz nach selektiver Anregung des TDI- ($I_{\text{fl}}^{\text{TDI}}$) bzw. PDI-Teils ($I_{\text{fl}}^{\text{PDI}}$) der Diaden bei gleicher optischer Dichte. Es wurde der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel (Tol: Toluol, Act: Aceton, Chlf: Chloroform) untersucht, um Hinweise auf Elektronentransfer zu finden. Im PMMA-Film wurden zwei Messungen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen durchgeführt.

Diade	Tol	Tol:Act 1:2	Chlf	Chlf:Act 1:2	PMMA ¹	PMMA ²
PDI-3Ph-TDI	1.13	1.04	-	-	1.14	0.90
PDI-7Ph-TDI	1.06	1.00	0.99	0.92	1.13	0.95

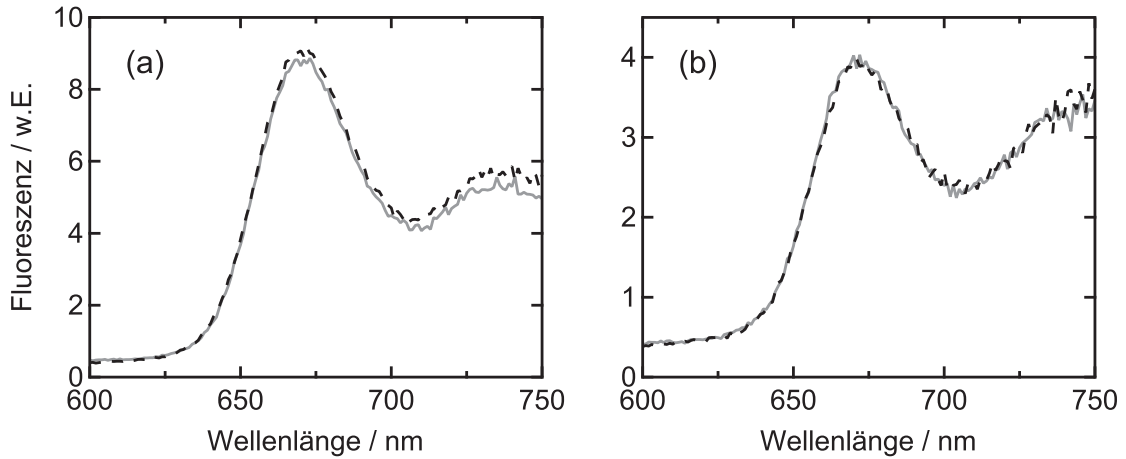


Abbildung 4.7: Fluoreszenz von PDI-3Ph-TDI (a) und PDI-7Ph-TDI (b) in einer 1:2 Toluol:Aceton-Lösung. Es wurden jeweils selektiv PDI (grau durchgezogen) und TDI (schwarz gestrichelt) bei gleicher optischer Dichte angeregt. Die integrierte Fluoreszenz blieb im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

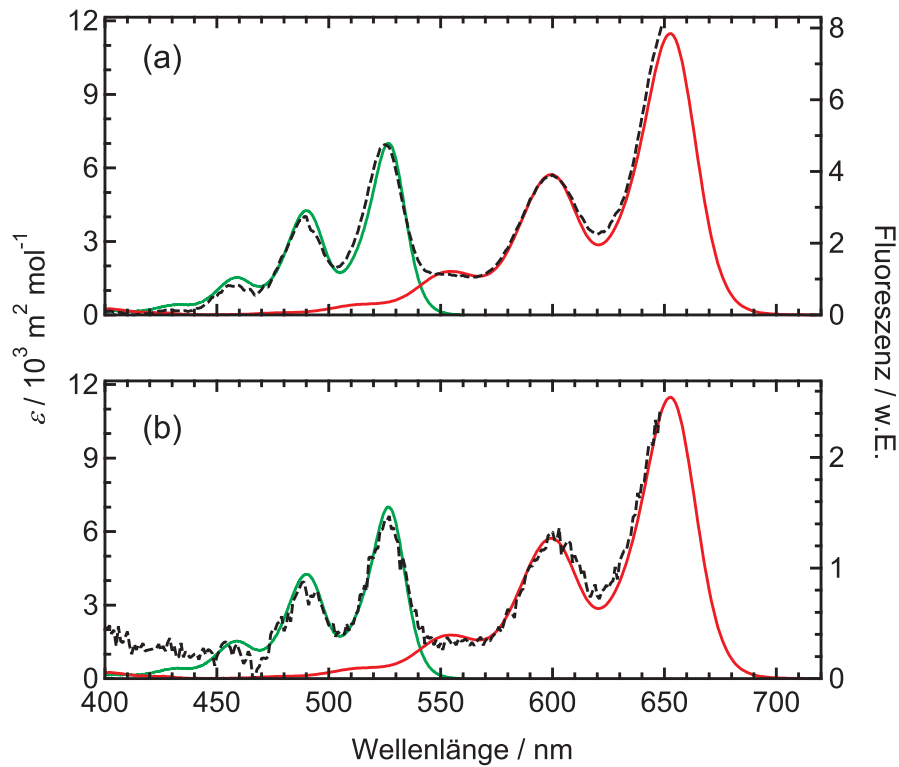


Abbildung 4.8: Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 667 \text{ nm}$) von (a) PDI-3Ph-TDI und (b) PDI-7Ph-TDI im PMMA-Film (schwarz gestrichelt). Zusätzlich sind die Absorptionsspektren von PDI (grün durchgezogen) und TDI (rot durchgezogen) in Toluol aufgetragen.

mophor angeregt wurde. Die gleichen Experimente wurden auch an einem Ensemble im PMMA-Film durchgeführt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Umgebungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Rahmen der Messgenauigkeit, die infolge der niedrigen Konzentrationen und der daraus resultierenden Ungenauigkeiten der Absorptionsmessungen auf etwa 10% geschätzt wurde, fanden sich keine Hinweise auf Elektronentransfer.

Besonders im PMMA-Film war die Fluoreszenz der Proben gering. Deshalb wurden zwei Messungen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen durchgeführt. Zusätzlich wurden Anregungsspektren aufgenommen, bei denen die Intensität der TDI-Emission in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge untersucht wurde. Diese sind in Abb. 4.8 aufgetragen. Es ergaben sich auch hier keine Hinweise auf effektiven Elektronentransfer.

Es ließen sich in den Ensemble-Messungen keine Hinweise auf Elektronentransfer finden. Der Unterschied der gemessenen EET-Raten zu den Förster-Rechnungen kann also nicht über eine konkurrierende Depopulation des Donor- S_1 -Zustandes durch Elektronentransfer erklärt werden. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Holman et al., bei denen gefunden wurde, dass Elektronentransferprozesse stark von der molekularen Brücke abhängig sind [165] und nur stattfinden, wenn sich die (im Fall der zitierten Studie aus zwei Phenyl-Ringen bestehende) Brücke planarisieren kann [167]. Durch die sterisch anspruchsvollen Alkylreste der Brücken der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Diaden ist eine Planarisierung energetisch ungünstig.

4.2 Quantenchemische Rechnungen zu den Modellsystemen

Um die experimentellen Befunde zum EET in den Modellsystemen besser verstehen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. J. Gauß quantenchemische Rechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt. Im ersten Abschnitt werden die Eigenschaften der einzelnen Chromophore vorgestellt, danach deren elektronische Wechselwirkung. Dabei wurden hauptsächlich Dichtefunktional-Methoden (DFT) und ein Coupled-Cluster-Ansatz (CC2) in Kombination mit dem mittelgroßen Basissatz SVP verwendet. Für eine Diskussion der verwendeten quantenchemischen Methoden sei auf Abschnitt 3.4 verwiesen.

Bei den Rechnungen zu den isolierten Chromophoren stand im Vordergrund, zu untersuchen, in welchem Maße Ergebnisse verschiedener quantenchemischer Methoden mit experimentellen Befunden übereinstimmen. Darüber hinaus wurden experimentell schwer zugängliche Eigenschaften betrachtet, wie z.B. die Lage der Übergangsdipole in den Chromophoren unter Einfluss eines externen Feldes. Zur Berechnung der elektronischen Kopplung der Chromophore wurde von A. Köhn das Programm `intact` in TURBOMOLE implementiert (vgl. Abschnitt 3.4.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels `intact` die Diskrepanzen zwischen Förster-Theorie und experimentell berechneter EET-Rate für die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI untersucht. Die molekulare Geometrie der Diaden spielt für deren elektronische Kopplung eine wichtige Rolle und wurde experimentell untersucht. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt, aber zum Teil schon bei der Diskussion der elektronischen Kopplung verwendet.

4.2.1 Die einzelnen Bausteine der Modellverbindungen

Im Folgenden werden die quantenchemischen Rechnungen an den einzelnen Komponenten der untersuchten Multichromophore vorgestellt. Dabei standen die isolierten Chromophore und deren elektronische Spektren im Vordergrund, weiterhin wurde auch das in PDI-3Ph-TDI als molekulare Brücke agierende *p*-Terphenyl untersucht. Neben der Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes wurden auch Gleichgewichtsgeometrien sowie experimentell schwer zugängliche spektrale Eigenschaften, wie z.B. Triplett-Energien und Spektren von Radikationen, berechnet. Viele der Rechnungen wurden nur an Perylendiimid durchgeführt, dessen Eigenschaften sich häufig qualitativ auf Terrylendiimid übertragen lassen.

Bei den quantenchemischen Rechnungen an den Rylendiimid-Farbstoffen wurden üblicherweise die mit den Stickstoffatomen verknüpften Phenylreste durch Wasserstoffatome ersetzt, um den Rechenaufwand zu minimieren. Dies wurde dadurch gerechtfertigt, dass diese Gruppen keinen Einfluss auf die spektrale Lage der Farbstoffe haben (vgl. Abschnitt 4.1). Dieser Punkt wurde nochmals explizit mit den hier vorgestellten quantenchemischen Rechnungen beleuchtet.¹ Im Folgenden wird die Unterscheidung der chemisch unterschiedlichen Moleküle durch Angabe der Reste erreicht: Z.B. wird das in Abb. 4.1 gezeigte PDI-Derivat mit Diisopropylphenyl-Gruppen Ph-PDI-Ph be-

¹Allerdings wurde ein deutlicher Einfluss auf die Schwingungsmoden festgestellt [168].

zeichnet, während das in den quantenchemischen Rechnungen verwendete, wasserstoffsubstituierte Analogon (Abb. 4.9) mit H-PDI-H bezeichnet wird.

Perylendiimid

In Tabelle 4.2 sind die berechneten elektronischen Übergangsenergien und Übergangsdipolmomente von H-PDI-H (s. Abb. 4.9) im Vergleich zu den experimentellen Daten von Ph-PDI-Ph in Toluol angegeben. Die Resultate stimmen gut mit den Werten einer früheren Studie von Engel et al. zu dem *N,N'*-Dimethyl-Derivat von PDI überein, die auf einem semi-empirischen Ansatz basierte [42]. Wie im experimentellen Spektrum sind die höheren elektronischen Zustände gut vom S_1 -Zustand (${}^1B_{3u}$) separiert [31, 32]. Für den ersten angeregten Zustand weichen die Werte der CC2- und der DFT-Methoden um etwa 0.3 eV (CC2 zu B3LYP) bzw. 0.6 eV (CC2 zu BP) voneinander ab (s. Tabelle 4.2). Bei den angeregten Zuständen wird so ein typisches DFT-Problem sichtbar: Die Methode unterschätzt die Übergangsenergien [140, 142], auch bei den höher angeregten Zuständen (bspw. etwa 0.5 eV für die Übergänge in die Zustände ${}^1B_{1u}$ und ${}^1B_{2g}$).

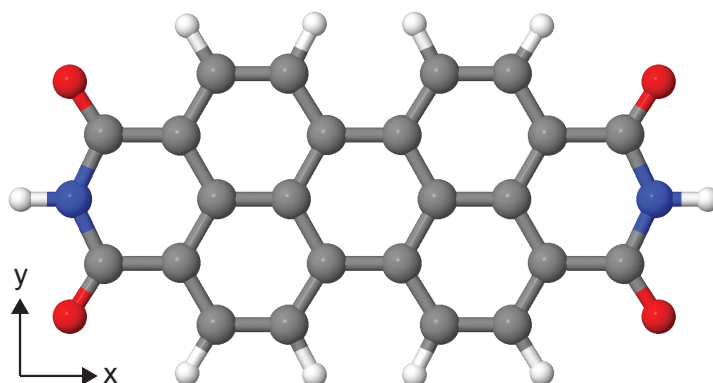


Abbildung 4.9: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von H-PDI-H (D_{2h}) im Vakuum.

Bei dem Vergleich der experimentellen und berechneten Werte in Tabelle 4.2 muss beachtet werden, dass die Spektren in Toluol aufgenommen wurden und Ph-PDI-Ph untersucht wurde. Die Rechnungen hingegen wurden an H-PDI-H im Vakuum durchgeführt. Die Absorptionsspektren in Toluol-Lösung zeigen eine ausgeprägte Progression (vgl. Abb. 4.2), deren Maximum bei 2.36 eV (526 nm) liegt. Der Stokes-Shift von 0.05 eV (400 cm^{-1}) in der Toluol-Lösung ist auf Lösungsmittelrelaxation zurückzuführen. Der Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum kann der mittleren Energie des 0-0-Übergangs zugeordnet werden [168]. Da die Rechnung eine

Tabelle 4.2: Die elektronischen Übergänge von PDI im Vakuum. Es sind die Übergangsenergien (ΔE) sowie die Stärke der Übergangsdipolmomente ($|\mathbf{d}|$) angegeben. Die Absorptionsübergänge wurden ausgehend von der grundzustandsoptimierten Geometrie errechnet, während für den Emissionsübergang die optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustands verwendet wurde. Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Werte von Ensemblespektren von PDI in Toluol angegeben. Als Übergangsenergien ΔE^m sind die Maxima angegeben.

PDI: Absorptionsübergänge												
Zustand	CC2 (SVP)			DFT (B3LYP, SVP)			DFT (BP, SVP)			Experiment		
	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$	$\Delta E^m/\text{eV}$	$\Delta E^m/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$
$^1B_{3u}$	2.74	453	8.65	2.44	509	8.13	2.15	576	7.9	2.36	526	9.00
$^1B_{1g}$	3.58	347	-	3.37	368	-						
$^1B_{1u}$	3.69	336	0.13	3.14	394	0.10						
$^1B_{2g}$	3.69	336	-	3.15	394	-						
$^1B_{2u}$	3.84	323	1.64	3.61	343	1.61						
PDI: Emissionsübergang												
$^1B_{3u}$	2.45	506	9.08	2.21	561	8.41				2.31	536	

intrinsisch über die Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes gemittelte vertikale Übergangsenergie liefert, sollte das experimentell beobachtete Maximum eher mit den Werten für die adiabatische Übergangsenergie verglichen werden, d.h., dem Energieunterschied zwischen den Born-Oppenheimer-Minima von Grund- und angeregtem Zustand. Dieser Wert wurde zu 2.59 eV (CC2/SVP) bzw. 2.32 eV (B3LYP/SVP) berechnet. Die Stärken der Übergangsdipolmomente (8.6 D für CC2 und 8.1 D für B3LYP) stimmten gut mit dem experimentellem Wert (9.0 D, korrigiert mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels (Toluol) nach Gl. (2.9)) überein.

Für die Emissionseigenschaften von PDI, das in den Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI der EET-Donor ist, wurde nur der Übergang aus dem ersten angeregten elektronischen Zustand in den Grundzustand berücksichtigt. Für die in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Rechnungen zur elektronischen Kopplung zwischen PDI und TDI war die Betrachtung dieses Emissionsübergangs ausreichend, da in den Experimenten zum EET in den Diaden [30–32] die Anregungsenergie so gewählt wurde, dass PDI in den S_1 -Zustand ($^1B_{3u}$) überführt wurde. Insofern konnte kein Transfer aus einem anderen Zustand stattfinden. Um die Eigenschaften dieses Emissionsübergangs zu berechnen, wurde eine Geometrieoptimierung im ersten angeregten Zustand durchgeführt. Dabei blieb die Molekülgeometrie von PDI nahezu konstant: Nur die äußeren C-C-Bindungsabstände veränderten sich. Es verkürzten sich die Bindungen parallel zur langen molekularen Achse um 1-3 pm, während die anderen um etwa 2 pm länger wurden (vgl. [154]).

Die Verwendung des (gegenüber SVP) größeren Basissatzes TZVPP für die B3LYP-Rechnungen hatte nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften des ersten elektronischen Übergangs. Die Übergangsenergien erniedrigten sich sowohl für die Absorption als auch die Emission um 0.05 eV auf 2.39 eV (518 nm) für die Absorption und auf 2.16 eV (575 nm) für die Emission. Die Stärken der Übergangsdipolmomente blieben unverändert bei 8.1 D bzw. 8.4 D.

Um den Einfluss der Phenylreste abzuschätzen, wurden zusätzlich Rechnungen an Ph-PDI-Ph (Symmetrie des Konformers: D_2) durchgeführt, wobei die Isopropyl-Reste der Phenylringe durch H-Atome ersetzt wurden. Die Geometrien wurden auf MP2/SVP-Niveau optimiert und die Übergänge auf CC2/SVP-Niveau berechnet. Die berechneten Übergangsenergien blieben unverändert, was bestätigt, dass der Einfluss der Phenylringe auf die Energie des ersten elektronischen Übergangs des Chromophors vernachlässigbar ist. Allerdings wurde eine Verstärkung des Übergangsdipolmomentes um ca.

10% ($|\mathbf{d}| = 9.6 \text{ D}$) festgestellt. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Unterschied in der gemessenen Extinktion, der zwischen Ph-PDI-Ph und einem N,N' -alkyl-Derivat des Perylendiimids festgestellt wurde. Auf Ensembleebene ergab sich für N,N' -bis(1-hexylheptyl)-Perylendiimid in Toluol ein Übergangsdipolmoment von 8.0 D, das etwa 10% schwächer als das Übergangsdipolmoment von Ph-PDI-Ph in Toluol (9.0 D) ist. Dieser Einfluss ist auf die Polarisierbarkeit der N,N' -Substituenten zurückzuführen und wird in Abschnitt 4.2.3 näher beleuchtet.

Es wurden weiterhin Rechnungen zum ersten angeregten Triplett-Zustand ${}^3B_{3u}$ durchgeführt, die Übergangsenergien von 1.68 eV (738 nm, CC2/SVP) bzw. 1.23 eV (1008 nm, B3LYP/SVP) ergaben. Von Ford und Kamat wurde die Energie des T_1 -Zustandes (relativ zum S_0 -Zustand) von N,N' -2,5-di-*tert*-butylphenyl-Perylendiimid zu 1.2 eV bestimmt [169]. Mit der Energie des Triplett-Zustandes sollte abgeschätzt werden, ob die angeregten Farbstoffe Singulett-Sauerstoff erzeugen können. Sauerstoff spielt häufig eine wichtige Rolle beim Photobleichprozess von Fluoreszenzfarbstoffen. Es wird davon ausgegangen, dass Sauerstoff in seinem Singulett-Zustand reagiert, der z.B. durch Sensibilisierung über den Triplett-Zustand des Fluoreszenzfarbstoffs entstehen kann [70, 71]. Der Fragestellung, ob die Rylendiimide Singulett-Sauerstoff erzeugen können, wurde u.a. in der Dissertation von M. Haase nachgegangen [74].

Kürzlich haben M. Pabst und A. Köhn eine Methode entwickelt, um mittels CC2 $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektren zu berechnen [43]. Diese Übergänge sind z.B. für Singulett-Triplett-Annihilation (STA) interessant (vgl. Abschnitt 2.2). In dieser Arbeit sind die Resultate für das $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektrum von H-PDI-H angegeben. Es ergaben sich zwei Dipol-erlaubte Übergänge bei 2.3 eV (540 nm) und 2.8 eV (443 nm) [43]. Dagegen stießen Rechnungen zum $S_1 \rightarrow S_n$ -Spektrum von PDI mit diesem Ansatz an methodische Grenzen, da doppelt angeregte Zustände mit CC2 nicht richtig erfasst werden [43]. Im semiempirischen Ansatz von Engel et al. [42] taucht dieses Problem nicht auf. Tatsächlich wurde dort ein stark erlaubter Übergang im Bereich von 1.9 eV (650 nm) gefunden, der gut mit der TDI-Emission überlappt und somit einen Weg für effektive Singulett-Singulett-Annihilation zwischen den beiden Chromophoren öffnet. In Abschnitt 4.4 wird dieser Prozess nachgewiesen und gezielt induziert.

Für die in Abschnitt 4.3 beschriebenen polarisationsabhängigen Messungen war die Kenntnis der Lage der Übergangsdipolmomente in den Rylendiimiden entscheidend. Während im Vakuum der Übergang in den S_1 -Zustand (${}^1B_{3u}$) entlang der langen molekularen Achse polarisiert war, stellte sich die Frage, ob externe Felder die Orientierung

des Übergangsdipolmomentes beeinflussen können. Es wurde z.B. mit Messungen des Stark-Effekts an einzelnen Terrylen-Molekülen in Polyethylen [170] gezeigt, dass auch in unpolaren Polymerumgebungen starke Wechselwirkungen zwischen Umgebung und Farbstoff auftreten können. Weiterhin ist bekannt, dass interne elektrische Felder in kondensierten Systemen recht stark sein können [171]. Es lässt sich aus den von Orrit et al. [170] gemessenen Änderungen der Übergangsdipolmomente von durchschnittlich 1 D abschätzen [172], dass sich die internen elektrischen Felder im Größenordnungsbereich von $10^7 - 10^8$ V/m befinden. Quantenchemisch sollte deshalb der Einfluss einer umgebenden Polymermatrix auf die Lage des Übergangsdipolmomentes in PDI untersucht werden. Diese Rechnungen wurden von G. Diezemann durchgeführt. Dafür wurde RI-DFT mit dem Funktional BP und dem Basissatz SVP verwendet. Ohne Berücksichtigung externer Felder lieferte die Methode den ersten angeregten Zustand von H-PDI-H bei 2.15 eV (576 nm) mit einem Übergangsdipolmoment von 7.9 D und war somit in ausreichender Übereinstimmung mit den Werten in Tabelle 4.2.

Um den Einfluss von externen elektrischen Feldern abzuschätzen, wurden zwei Arten von Rechnungen durchgeführt. Es wurden Geometrieoptimierungen von H-PDI-H (Symmetrie: C_1) durchgeführt, bei denen externe elektrische Felder in den verschiedenen Raumrichtungen angelegt waren. Weiterhin wurde der Übergang in den ersten angeregten Zustand (bei der im elektrischen Feld relaxierten Grundzustandsgeometrie) unter dem Einfluss der jeweiligen Felder betrachtet. Für Feldstärken bis zu 10^7 V/m veränderten sich die Übergangsenergien um weniger als 10 meV (ca. 2 nm) und die Übergangsdipolmomente um weniger als 0.1 D. Erst für deutlich stärkere Felder (10^9 V/m) wurden Änderungen in den Übergangsenergien im Bereich von 0.1 eV (ca. 20 nm) erhalten. Allerdings blieb die Orientierung der Übergangsdipolmomente für alle untersuchten Fälle unverändert.

Um mögliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Matrix zu simulieren, wurde ein Wassermolekül in der Nähe von PDI platziert und dessen Einfluss auf den ersten elektronischen Übergang untersucht. Auch hier wurde nur eine geringe Verschiebung der Übergangsenergie, aber keine Änderung der Orientierung des Übergangsdipolmoments gefunden. Für den speziellen Fall, bei dem das Wassermolekül in einem Abstand von 0.2 nm über das Chromophorzentrum gesetzt wurde, verschob sich die Übergangsenergie um etwa 20 meV (5 nm).

Es ist weiterhin bekannt, dass PDI verhältnismäßig leicht stabile Ionen bildet, insbesondere das Radikalanion und -kation aber auch das Dianion [173–175]. Es stellte

sich die Frage, ob solche Ionen auch auf Einzelmolekülebene beobachtet werden können, wie z.B. von Hoogenboom et al. [39] vermutet wurde. Dort wurden kollektive Auszeiten in PDI-Trimeren auf die Bildung eines PDI-Radikalkations zurückgeführt. In Abschnitt 4.4.3 werden ebenfalls über Fluoreszenzlöschung Hinweise auf einen geladenen Zwischenzustand diskutiert. Es wurden deshalb erste quantenchemische Rechnungen an H-PDI-H-Radikationen durchgeführt, um neben den elektronischen Übergangsfrequenzen Hinweise auf die Ladungsverteilung sowie die Geometrie der Ionen zu erhalten. Darüber hinaus war die Lage der Übergangsdipolmomente interessant für mögliche Energietransferprozesse.

Da in den Radikationen ein ungepaartes Elektron auftritt, konnten die quantenchemischen Rechnungen nicht mehr auf geschlossenschalige Systeme beschränkt bleiben, wie es üblicherweise für Moleküle im Singulett-Zustand der Fall ist. Für offenschalige Systeme werden dagegen im Allgemeinen die Wellenfunktionen der Elektronen mit α - und β -Spin getrennt berechnet.² Dann kann allerdings das Problem auftreten, dass die Gesamtwellenfunktion nicht mehr Eigenfunktion des Gesamtspins ist ($\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1) = 0.75$ für ein Dublett). Der auftretende Fehler wird als Spinkontamination bezeichnet [176] und kann Auswirkungen auf weitere berechnete Eigenschaften haben. Spinkontamination tritt besonders in auf der Hartree-Fock-Theorie basierenden Methoden auf, wie z.B. CC2. Für DFT-Methoden ist die Spinkontamination meist vernachlässigbar.

Als Startpunkt für die Geometrieoptimierung des PDI-Radikalanions wurde die Geometrie des neutralen H-PDI-H-Moleküls willkürlich an mehreren Atomen verzerrt, so dass die D_{2h} -Symmetrie und die planare Anordnung nicht mehr gegeben waren. Alle Rechnungen wurden ohne vorgegebene Symmetrie durchgeführt. Trotzdem lieferten sowohl die Optimierung mit CC2/SVP als auch B3LYP/SVP eine weitestgehend D_{2h} -symmetrische, planare Gleichgewichtsgeometrie. Im Anion waren die Bindungslängen 1-4 pm kürzer als im neutralen PDI, der N-N-Abstand verkürzte sich dadurch um fast 10 pm. Als Erwartungswert für den Gesamtspin wurde mit B3LYP/SVP $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.76$ erhalten, während die CC2/SVP-Methode mit $\langle \hat{S}^2 \rangle = 3.06$ einen unphysikalischen Wert lieferte. Somit werden im Folgenden nur die B3LYP-Ergebnisse diskutiert.

Das PDI-Radikalkation dehnte sich gegenüber dem neutralen PDI etwas aus. Die Bin-

²Als Alternative zum beschriebenen *unrestricted Hartree-Fock*-Ansatz gibt es z.B. die *restricted open-shell Hartree-Fock*-Methode, die zwar frei vom beschriebenen Problem der Spinkontamination ist, sich aber generell schwerer implementieren lässt [138].

Tabelle 4.3: Die wichtigsten mit B3LYP/SVP berechneten Absorptionsübergänge für das H-PDI-H-Radikalanion und -kation. Der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die ersten vier Dipol-erlaubten Übergänge aufgetragen. Es ist die Polarisation des Übergangs angegeben, wobei x der langen und y der kurzen molekularen Achse entspricht (vgl. Abb. 4.9).

PDI-Anion				PDI-Kation			
$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$	Pol.	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$	Pol.
1.48	839	1.86	x	1.54	804	0.71	x
1.88	658	2.80	y	1.84	673	1.94	y
2.14	580	9.30	x	1.91	649	1.03	y
2.33	533	0.28	y	2.27	545	8.19	x

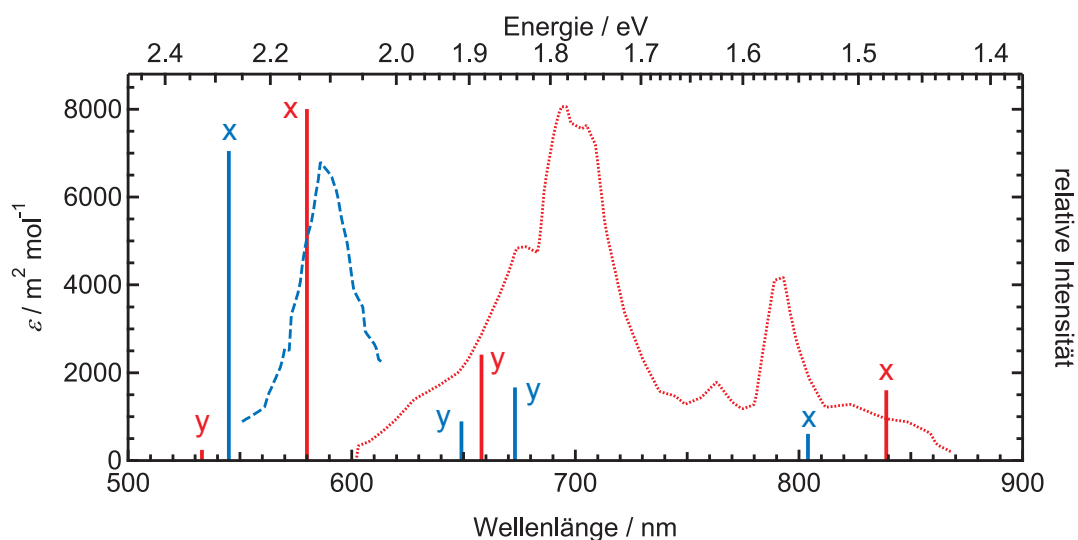


Abbildung 4.10: Absorptionsspektren des PDI-Anions (rot gepunktet) und des PDI-Kations (blau gestrichelt) in Acetonitril aus [173] im Vergleich mit den Resultaten der B3LYP/SVP-Rechnungen (rot: Anion, blau: Kation). Die quantenchemisch ermittelten Übergänge sind relativ zu der Stärke ihres Übergangsdipolmomentes aufgetragen. Die Polarisation der Übergänge ist durch x (lange Molekülachse) bzw. y (kurze Molekülachse) angegeben.

lungslängen vergrößerten sich hier um 1-2 pm, die Geometrie blieb aber wiederum nahe an der D_{2h} -Symmetrie des neutralen PDIs. Für B3LYP/SVP ergab sich wieder ein akzeptabler Erwartungswert für den Gesamtspin ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.78$). Sowohl für das Radikalanion als auch das -kation ergab sich kein permanentes Dipolmoment ($\mu < 0.01$ D), d.h. die jeweilige Ladung ist isotrop über das Molekül verteilt.

Die mittels B3LYP/SVP berechneten Absorptionsübergänge für die PDI-Radikationen sind in Tabelle 4.3 aufgetragen. Die starken Übergänge sind jeweils entlang der molekularen Hauptachse polarisiert. Ein Vergleich zu den von Kircher und Löhmannsröben in Acetonitril ermittelten Spektren [173] ist in Abbildung 4.10 aufgetragen. Geht man

für das Anion von einer Blauverschiebung der Vakuum-Rechnungen von etwa 0.3 eV gegenüber dem Experiment aus, können die ersten beiden Maxima zugeordnet werden. Für das Kation wird das experimentelle Maximum von den Rechnungen recht gut beschrieben ($\Delta E < 0.2$ eV).

Perylenmonoimid und G0-PMI

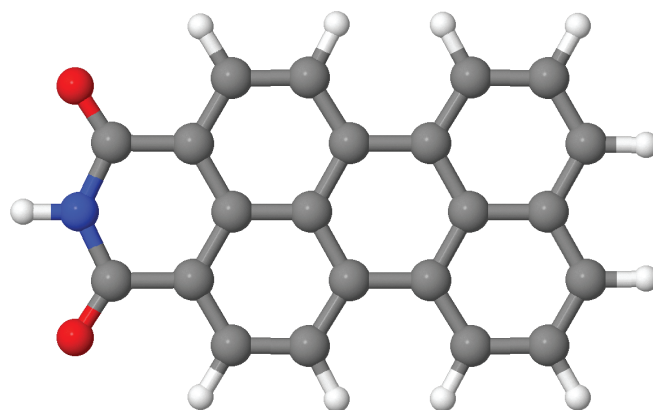


Abbildung 4.11: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von H-PMI (C_{2v}) im Vakuum.

PMI unterscheidet sich zu PDI unter anderem durch die niedrigere Symmetrie. Im Grundzustand wurde für H-PMI ein Dipolmoment von 8.0 D errechnet und für den ersten angeregten Singulett-Zustand 9.3 D (CC2/SVP). Eine nähere Betrachtung der Eigenschaften von PMI im Vergleich zu PDI befindet sich in [154, 168]. Die elektronischen Singulett-Übergänge von PMI (C_{2v} , s. Abb. 4.11) sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Es sind die Ergebnisse der CC2/SVP-Rechnungen und von Messungen an Ph-PMI in Toluol aufgeführt. Auch hier findet sich ein energetisch separierter elektronischer Übergang (1A_1) mit großem Übergangsdipolmoment. Der erste Triplett-Zustand von PMI (3A_1) wurde mit CC2/SVP bei 1.81 eV (685 nm) gefunden.

Als Modell für das gegenüber PMI spektral verschobene G0-PMI (Struktur Abb. 4.1) wurde PMI-3Ph (Abb. 4.12) für die quantenchemischen Rechnungen verwendet. Dabei wurden an der zweiten Phenylgruppe der Brücke drei Phenylringe durch Wasserstoffatome ersetzt, um den Rechenaufwand zu verringern. In Kraftfeldrechnungen ergab sich, dass die ersetzten Phenylringe aufgrund der Sterik in etwa orthogonal zu dem mittleren Phenylring der Brücke ausgerichtet sind. Es wurde davon ausgegangen, dass infolge des geringen Überlapps der π -Systeme der Einfluss der ersetzten Phenylgruppen auf die elektronischen Übergänge des Gesamtmoleküls vernachlässigbar ist.

Tabelle 4.4: Die elektronischen Übergänge von PMI im Vakuum. Es sind die Übergangsenergien (ΔE) sowie die Stärke der Übergangsdipolmomente ($|d|$) angegeben. Die Absorptionsübergänge von H-PMI wurden ausgehend von der grundzustandsoptimierten Geometrie errechnet, während für den Emissionsübergang die optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustands verwendet wurde. Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Werte von Ensemblespektren von Ph-PMI in Toluol angegeben.

PMI: Absorptionsübergänge						
Zustand	CC2 (SVP)			Experiment		
	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$	$\Delta E^m/\text{eV}$	$\Delta E^m/\text{nm}$	$ d /D$
1A_1	2.89	429	7.56	2.45	506	8.1
1B_1	3.69	336	0.23			
1B_2	3.87	320	0.10			
1B_1	3.97	312	1.17			
1B_1	4.10	302	0.46			
PMI: Emissionsübergang						
1A_1	2.57	483	7.97	2.33	529	

In der Gleichgewichtsgeometrie von PMI-3Ph (CC2/SVP) ergab sich der Diederwinkel zwischen der Chromophorebene und dem ersten Phenylring zu 55° . Die Diederwinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe betragen 42° . Für den ersten angeregten Zustand ergab sich eine Rotverschiebung von 0.14 eV (1130 cm^{-1}) gegenüber PMI (vgl. Tabellen 4.4 und 4.5). Diese Rotverschiebung ist auf den Einfluss der Phenylgruppen auf das π -Elektronensystem von PMI zurückzuführen. Im Gegensatz zu PDI trennt kein Knoten die Wellenfunktionen der π -Elektronen voneinander. Dies ist gut an den Auftragsungen der Übergangsdichten von PMI-3Ph in Abb. 4.13 und von PDI-3Ph in Abb. 4.23(a) zu sehen. Während beim PDI-Derivat nahezu keine Übergangsdichte auf den Phenylringen der Brücke vorhanden ist, wird bei PMI-3Ph ein signifikanter Beitrag auf der Brücke deutlich.

Es ist davon auszugehen, dass die Diederwinkel zwischen Perylengerüst und den Phe-

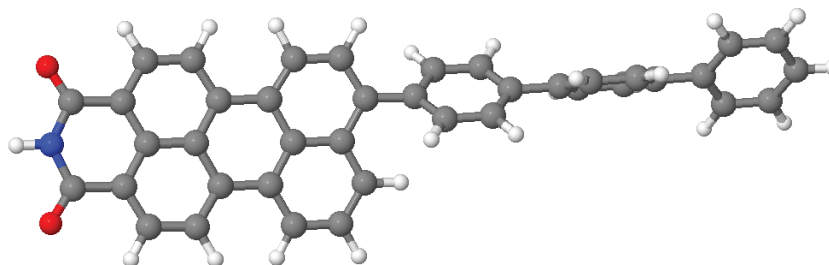


Abbildung 4.12: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von PMI-3Ph (C_1) im Vakuum.

Tabelle 4.5: Die ersten drei Absorptionsübergänge von PMI-3Ph im Vakuum. Es sind die Übergangsenergien (ΔE) sowie die Stärke der Übergangsdipolmomente ($|\mathbf{d}|$) angegeben. Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Werte von Ensemblespektren von G0-PMI in Toluol angegeben. Als Übergangsenergie der Messungen ist die Position des Maximums ΔE^m angegeben.

Zustand	CC2 (SVP)			Experiment		
	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$	$\Delta E^m/\text{eV}$	$\Delta E^m/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /D$
A	2.75	450	9.55	2.38	522	9.3
A	3.64	340	0.28			
A	3.86	321	0.92			

nylringen der Brücke einen signifikanten Einfluss auf die energetische Lage der angeregten Zustände des Moleküls haben. Eine Variation der Diederwinkel ging allerdings über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen hinaus.

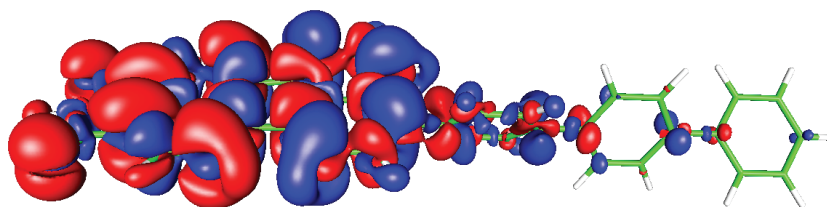


Abbildung 4.13: Isofläche der Übergangsdichte des ersten angeregten Zustandes von PMI-3Ph. Im Gegensatz zu PDI-3Ph in Abb. 4.23(a) war ein signifikanter Anteil der Anregung auf der Brücke, besonders auf dem ersten Phenylring, zu finden.

Terrylendiimid

Ebenso wie bei PDI ergab sich ein energetisch separierter, stark Dipol-erlaubter Übergang in den ersten angeregten Singulett-Zustand für H-TDI-H (D_{2h} , s. Abb. 4.14) in den quantenchemischen Rechnungen. Die Energien und Dipolmomente der Absorptionsübergänge sind in Tabelle 4.6 aufgetragen. Auch hier sind die quantenchemischen Resultate in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Das Verwenden des größeren Basissatzes TZVPP für die B3LYP-Rechnung ergab keine signifikanten Änderungen für den ersten Absorptionsübergang im Vergleich zu SVP: Die Übergangsenergie erniedrigte sich auf 1.92 eV (646 nm), während die Stärke des Übergangsdipolmomentes gleich blieb (11.9 D). Ein Vergleich der Chromophore PDI und TDI liefert einen Unterschied in den Energien des ersten Absorptionsübergangs von 0.56 eV (CC2/SVP) bzw. 0.48 eV (B3LYP/SVP). Im Experiment wurden 0.46 eV gefunden, was die Qualität der Rechnungen weiter bestätigt.

Tabelle 4.6: Die elektronischen Übergänge von TDI im Vakuum. Es sind die Übergangsenergien (ΔE) sowie die Stärke der Übergangsdipolmomente ($|\mathbf{d}|$) angegeben. Die Absorptionsübergänge wurden ausgehend von der grundzustandsoptimierten Geometrie errechnet, während für den Emissionsübergang die optimierte Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustands verwendet wurde. Zum Vergleich sind experimentell ermittelte Werte von Ensemblespektren von TDI in Toluol angegeben. Als Übergangsenergien ΔE^m sind die Maxima angegeben.

Zustand	CC2 (SVP)			TDI: Absorptionsübergänge			Experiment		
	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /\text{D}$	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /\text{D}$	$\Delta E^m/\text{eV}$	$\Delta E^m/\text{nm}$	$ \mathbf{d} /\text{D}$
${}^1B_{3u}$	2.18	570	12.60	1.96	633	11.90	1.90	652	11.97
1A_g	3.16	393	-	2.71	458	-	-	-	-
${}^1B_{1g}$	3.37	368	-	3.10	400	-	-	-	-
${}^1B_{2u}$	3.39	366	0.08	3.25	382	0.24	-	-	-
1A_g	3.43	362	-	2.71	458	-	-	-	-
TDI: Emissionsübergang									
${}^1B_{3u}$	1.96	634	13.29	-	-	-	1.86	666	-

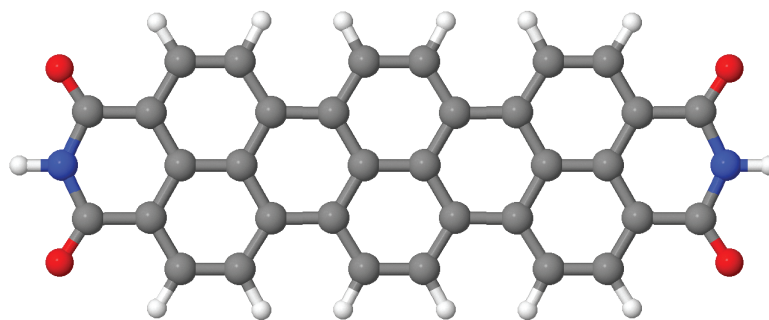


Abbildung 4.14: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von H-TDI-H (D_{2h}) im Vakuum.

Rechnungen auf CC2/SVP-Niveau zum ersten angeregten Zustand von Ph-TDI-Ph (D_2 -Symmetrie, die Isopropyl-Gruppen wurden durch Wasserstoffatome ersetzt) lieferten eine unveränderte Übergangsenergie, allerdings eine Erhöhung des Übergangsdipolmomentes um ca. 10% auf $|\mathbf{d}| = 13.4$ D. Der gleiche Effekt wurde bei den Rechnungen zu Ph-PDI-Ph im Vergleich zu H-PDI-H beobachtet.

Darüber hinaus wurden auch Rechnungen für die Triplett-Zustände in H-TDI-H durchgeführt. Der erste angeregte Triplett-Zustand ${}^3B_{3u}$ liegt für CC2/SVP 1.24 eV (1000 nm) über dem Grundzustand, für B3LYP/SVP 0.83 eV (1494 nm). Von M. Pabst wurde das $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektrum von H-TDI-H mittels CC2 nach dem Ansatz aus Literaturstelle [43] berechnet. Für den mittelgroßen Basissatz cc-pVTZ [177] ergaben sich stark Dipol-erlaubte Übergänge bei 2.17 eV (571 nm) und 2.32 eV (534 nm) [178].

Hexa-*peri*-hexabenzocoronen

Bei Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC, Abb. 4.15) war die energetische Lage der Triplett-Zustände von Interesse, insbesondere das $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsspektrum (vgl. Abschnitt 4.5). Als Punktgruppe erlaubt TURBOMOLE keine D_{6h} -Symmetrie, so dass stattdessen D_{2h} als Punktgruppe gewählt wurde. Weiterhin wurde spektroskopisch gefunden, dass die Punktgruppe des ersten Triplett-Zustandes entweder D_{2h} - oder C_{2v} -symmetrisch ist [55]. Die Energie des T_1 -Zustandes wurde mittels CC2/SVP zu 2.58 eV (480 nm) über dem Grundzustand berechnet. Experimentelle Spektren zeigen die Phosphoreszenz von HBC in Lösung [56] und in einer Epoxid-Matrix [55] im Bereich um 2 eV. Das $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsspektrum ist in Tabelle 4.7 angegeben [178]. Auf Grund der Symmetrie treten im errechneten $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektrum von HBC entartete Zustände auf. Übergänge, die aus Symmetriegründen kein Übergangsdipolmoment zeigen konnten, wurden nicht berücksichtigt.

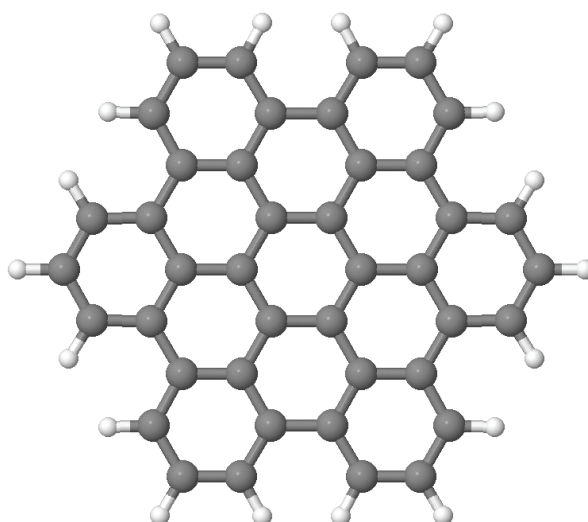


Abbildung 4.15: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von HBC (D_{2h}) im Vakuum.

Tabelle 4.7: Die symmetrierelevanten $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionsübergänge von HBC (T_1 -Zustand mit D_{2h} -Symmetrie [55]) im Vakuum [178]. Die Werte der Übergangsenergien (ΔE) und der Übergangsdipolmomente ($|d|$) sind angegeben für Rechnungen auf CC2/SVP-Niveau.

Zustand	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$	Zustand	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$
$^3B_{1g}$	0.42	2962	0.25	$^3B_{1g}$	2.29	542	0.00
3A_g	0.42	2962	0.25	3A_g	2.4	517	0.63
3A_g	1.28	967	2.47	$^3B_{1g}$	2.4	517	0.64
$^3B_{1g}$	1.28	967	2.47	$^3B_{1g}$	2.43	510	3.64
$^3B_{1g}$	1.57	787	0.062	3A_g	2.43	510	3.64
3A_g	1.57	787	0.062	3A_g	2.56	484	0.00
$^3B_{1g}$	1.71	725	0.00	$^3B_{1g}$	2.58	481	0.00
3A_g	1.87	662	0.00	$^3B_{1g}$	2.65	468	0.00
3A_g	2.15	576	0.10	$^3B_{1g}$	2.74	453	3.43
$^3B_{1g}$	2.15	576	0.11	3A_g	2.74	453	3.43
3A_g	2.21	560	0.00				

Das (errechnete) $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektrum von HBC überlappt gut mit dem Emissionsübergang von PMI bei 2.6 eV (CC2/SVP). Dies ist eine Voraussetzung für effektive Singulett-Triplett-Annihilation in HBC-6PMI, wie sie in Abschnitt 4.5 untersucht wird. Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn das experimentelle Fluoreszenzspektrum von PMI mit dem transienten Triplett-Absorptionsspektrum von HBC [57] verglichen wird. Im Vergleich zu den quantenchemisch berechneten Übergängen sind die von Biasutti et al. experimentell ermittelten Übergangsmaxima [57] des HBC $T_1 \rightarrow T_n$ -Spektrums um etwa 0.2 – 0.4 eV ins Rote verschoben.

Die *p*-Terphenyl-Brücke

Bei den Rechnungen zum EET in Abschnitt 4.2.3 wurde auch der Einfluss der molekularen Brücke untersucht. Eine Fragestellung war, ob sequentieller Transfer über die *p*-Terphenyl-Brücke ablaufen konnte. Als weitere Möglichkeit wurde die Verstärkung der elektronischen Kopplung durch die Brücke nach Gl. (2.24) betrachtet. Für beide Fragestellungen wurden die niedersten elektronisch angeregten Singulett-Zustände von *p*-Terphenyl benötigt.

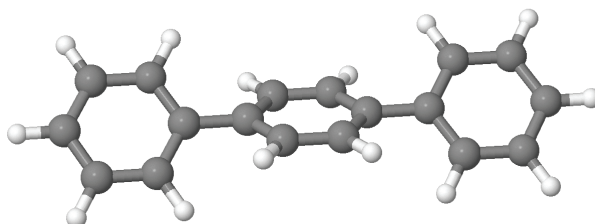


Abbildung 4.16: Optimierte Struktur (CC2/SVP) von *p*-Terphenyl (C_{2h}) im Vakuum.

Tabelle 4.8: Die ersten fünf berechneten Absorptionsübergänge von *p*-Terphenyl (C_{2h}) im Vakuum. Es sind die Werte der Übergangsenergien (ΔE) und der Übergangsdipolmomente ($|d|$) angegeben.

Zustand	CC2 (SVP)			DFT (B3LYP, SVP)		
	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta E/\text{nm}$	$ d /D$
1B_u	4.87	255	0.03	4.67	266	0.06
1B_u	5.04	246	0.01	4.86	255	0.12
1B_g	5.04	246	-	4.84	256	-
1A_u	5.11	242	7.83	4.31	288	7.54
1A_g	6.10	203	-	5.10	243	-

In der Diade PDI-3Ph-TDI ist die Brücke mit Oktylketten versehen (s. Abb. 4.6), um die Löslichkeit der Verbindung zu erhöhen. Diese Oktylketten wurden in den quantenchemischen Rechnungen durch Wasserstoffatome ersetzt, um den Rechenaufwand zu verringern. Die optimierte Grundzustandsgeometrie des isolierten *p*-Terphenyls hatte C_{2h} -Symmetrie (s. Abb. 4.16). Darüber hinaus existiert ein zweites, D_2 -symmetrisches Konformer mit vergleichbaren spektralen Eigenschaften [179], das nicht explizit betrachtet wurde. Die Diederwinkel zwischen dem zentralen und den benachbarten Phenyl-Ringen wurde für die C_{2h} -Geometrie auf CC2/SVP-Niveau zu 42.3° berechnet, für B3LYP/SVP ergaben sich 36.2° .

Die ersten fünf Absorptionsübergänge sind in Tabelle 4.8 angegeben und reproduzieren weitestgehend die Resultate von Lukeš et al. [179]. Das experimentelle Ab-

sorptionsmaximum von *p*-Terphenyl in Tetrahydrofuran wurde bei einer Energie von 4.34 eV (286 nm) gefunden [180]. Es fällt auf, dass DFT im Vergleich zu CC2 die Übergangsenergie des stark Dipol-erlaubten Übergangs zum 1A_u -Zustand um etwa 0.8 eV unterschätzt, damit aber das experimentelle Maximum [180] reproduzieren kann. Gegenüber den Chromophoren PDI und TDI sind die Übergänge von *p*-Terphenyl erwartungsgemäß stark blauverschoben. Erste Rechnungen ergaben, dass sich der stark Dipol-erlaubte Übergang um etwa 0.5 eV absenkt, wenn die Phenylringe in einer Ebene angeordnet wurden. Auf diesen Effekt wird auch die große Differenz zwischen den Experimenten und den üblicherweise verlässlicheren CC2-Übergangsenergien zurückgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Planarisierung der *p*-Terphenyl-Brücke in der Diade PDI-3Ph-TDI durch sterisch anspruchsvolle Alkylketten behindert wird (vgl. Abb. 4.4).

4.2.2 Die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI

Im Folgenden werden die Rechnungen zusammengefasst, die von G. Diezemann durchgeführt wurden und die Geometrie sowie die ersten angeregten Zustände in den Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI betreffen. Aufgrund der Größe der Systeme konnten nur semiempirische und DFT-Methoden angewendet werden. Da die Rylene-Chromophore starre Geometrien besitzen, sind die Gleichgewichtsgeometrien sowie mögliche Verteilungen von molekularen Konformationen hauptsächlich von den Eigenschaften der Oligophenylene-Brücken abhängig. Für Energietransferprozesse spielen der Abstand R_{DA} der Chromophore sowie deren relative Orientierung eine entscheidende Rolle. Daher wurden exemplarische Rechnungen zur Flexibilität der *p*-Terphenyl-Brücke am Modellsystem PDI-3Ph-TDI durchgeführt. Um den Vergleich zu den Experimenten in Abschnitt 4.3 zu ermöglichen, wurden weiterhin Rechnungen zu der Lage der Übergangsdipolmomente in PDI-3Ph-TDI durchgeführt.

Bei den quantenchemischen Rechnungen zu PDI-3Ph-TDI wurden die Alkylketten der Brücke, sowie die endständigen Phenylringe durch Wasserstoffatome ersetzt (vgl. Abb. 4.4 und 4.17(c)), um den Rechenaufwand zu verringern. Es wurden Geometrieoptimierungen mittels RI-DFT (Funktional BP) mit den Basissätzen SVP und TZVPP durchgeführt. Beide Basissätze lieferten die gleichen Ergebnisse. Die resultierende Gleichgewichtsgeometrie der Diade war linear, wobei die Phenyl-Ringe gegenüber den Chromophoren und untereinander verdrillt waren. Der Diederwinkel zwischen den Chro-

mophorebenen und der Ebene des benachbarten Phenyl-Rings betrug jeweils etwa 60° . Die Ebenen benachbarter Phenyl-Ringe waren untereinander um etwa 34° verdrillt. Als Abstand der Chromophor-Mittelpunkte wurde in Übereinstimmung mit Rechnungen von R. Métivier [32] 2.8 nm erhalten.

Um die Flexibilität der Brücke zu betrachten, wurde die Gleichgewichtsgeometrie als Startpunkt gewählt. Im Folgenden bezeichnet Θ den Winkel zwischen den Hauptachsen der Chromophore, also zwischen den Stickstoff-Atomen, sowie dem mittleren Phenyl-Ring. ψ ist der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten der beiden Chromophore. Sofern also die Übergangsdipolmomente entlang der Symmetrieachsen ausgerichtet waren, galt $\Theta = \psi$. Im 3D-Raum kann die Definition der Winkel zu Unklarheiten führen, sofern die Chromophor-Hauptachsen nicht in einer Ebene liegen (vgl. Abb. 3.6 auf S. 51). Hier sollte untersucht werden, inwiefern die Übergangsdipolmomente in den Diaden entlang der Chromophor-Hauptachsen ausgerichtet sind. Bezüglich dieses Zusammenhangs kann der Vergleich der Winkel Θ und ψ hilfreich sein. Neben der Ausrichtung der Übergangsdipolmomente sollte die Energie in Abhängigkeit des Verbiegungswinkels Θ berechnet werden, um Informationen über die möglichen molekularen Konformationen zu erhalten.

Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie wurden weitere Konformationen mit $\Theta \neq 0$ bis etwa $\Theta = 30^\circ$ generiert, die dann auf AM1-Niveau optimiert wurden, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Für die Startgeometrie wurde eine hinreichende Übereinstimmung der AM1- und der RI-DFT-Geometrie gefunden. Die elektronischen Übergänge der Strukturen wurden auf RI-DFT-Niveau berechnet, wiederum mit dem Funktional BP und beiden Basissätzen SVP und TZVPP. Aus der Lage der Übergangsdipolmomente wurden die Winkel Θ bestimmt.

Es ist bekannt, dass DFT-Methoden mit lokalen Funktionalen artifizielle oder deutlich zu niedrig liegende landungsgetrennte Zustände erzeugen können [140, 141]. Bei den elektronischen Übergängen in der Diade musste deshalb besonders sorgfältig vorgegangen werden. Tatsächlich wurde auch eine große Anzahl solcher Anregungen gefunden, die in Rechnungen an den Chromophoren PDI und TDI nicht auftraten. Die lokalen ${}^1B_{3u}$ -Übergänge der isolierten Chromophore konnten aber eindeutig identifiziert werden.

Die relative Energie in Abhängigkeit des Verbiegungswinkels Θ ist in Abb. 4.17(a) abgebildet. Es wurden die AM1-Energien der optimierten Strukturen gegen die Winkel Θ aus den TDDFT-Rechnungen aufgetragen und ein parabelförmiger Verlauf erhalten.

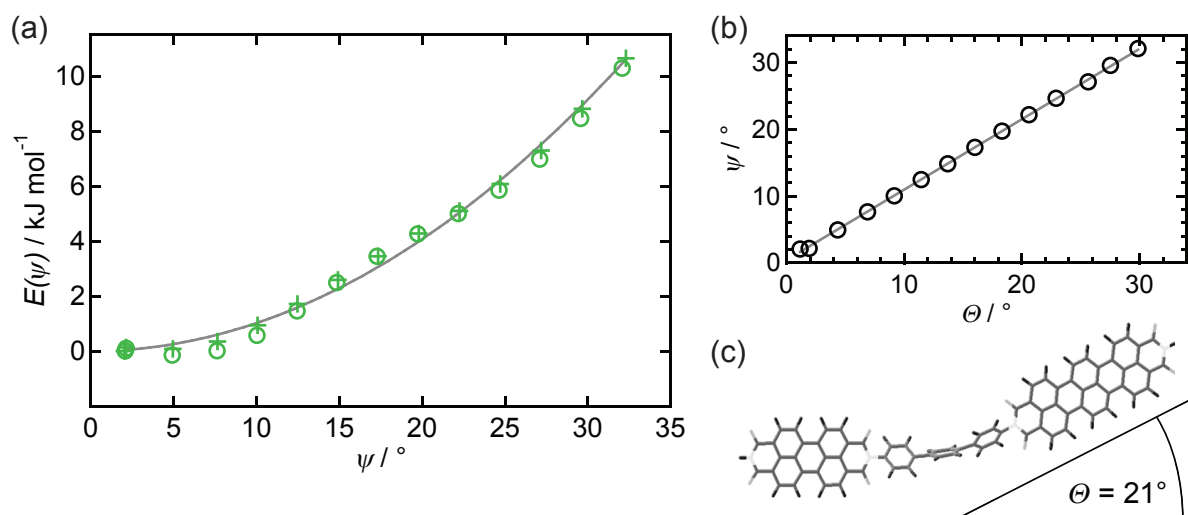


Abbildung 4.17: (a) Relative Grundzustandsenergien des aus der kollinearen Anordnung verbogenen PDI-3Ph-TDI berechnet mit RI-DFT und BP-Funktional mit den Basissätzen (○) SVP and + TZVPP. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung mit einem harmonischen Potential: $E_\psi = \gamma\psi^2$ (vgl. Abschnitt 4.3, Gl. (4.1)). (b) Es lag ein linearer Zusammenhang zwischen dem Winkel zwischen Chromophorhauptachsen Θ und dem Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten ψ vor. Eine lineare Anpassung ist grau dargestellt. (c) Ein Beispiel für eine nichtlineare Konformation von PDI-3Ph-TDI mit $\Theta = 21^\circ$ und $\psi = 22^\circ$.

Für die Lage der Übergangsdipolmomente stimmten die Rechnungen mit den beiden Basissätzen SVP (○) und TZVPP (+) gut überein. An die berechneten Werte wurde ein harmonisches Potential angepasst ($E_\psi = \gamma\psi^2$, vgl. Abschnitt 4.3), woraus sich eine Steifigkeitskonstante von $\gamma = 10.2 \text{ J mol}^{-1}$ ergab. Diese überschätzte die in Abschnitt 4.3 gemessene Steifigkeitskonstante um einen Faktor von etwa 2.5. Eine entscheidende Ursache dafür ist, dass AM1-Energien im Vergleich zu genaueren Methoden generell größer ausfallen.

Die Übergangsenergien hingen dabei nicht vom Verbiegungswinkel Θ ab (Energieunterschiede kleiner 0.2%), was den lokalisierten Charakter der Übergänge verdeutlicht. Um zu überprüfen, ob die Übergangsdipolmomente weiterhin entlang der molekularen Hauptachsen ausgerichtet waren, wurde in Abb. 4.17(b) ψ gegen Θ aufgetragen. Der lineare Zusammenhang zeigt, dass in den nicht-linearen Konformationen die Übergangsdipolmomente ihre Orientierung in den Chromophoren beibehalten.

In Abb. 4.18 ist die Gleichgewichtsgeometrie von PDI-7Ph-TDI [30, 181] dargestellt. Der Abstand der Chromophormittelpunkte beträgt 4.1 nm. Der Winkel am *meta*-substituierten Teil des Heptaphenyl-Spacers entsprach 120° . Daraus lässt sich ein Ori-

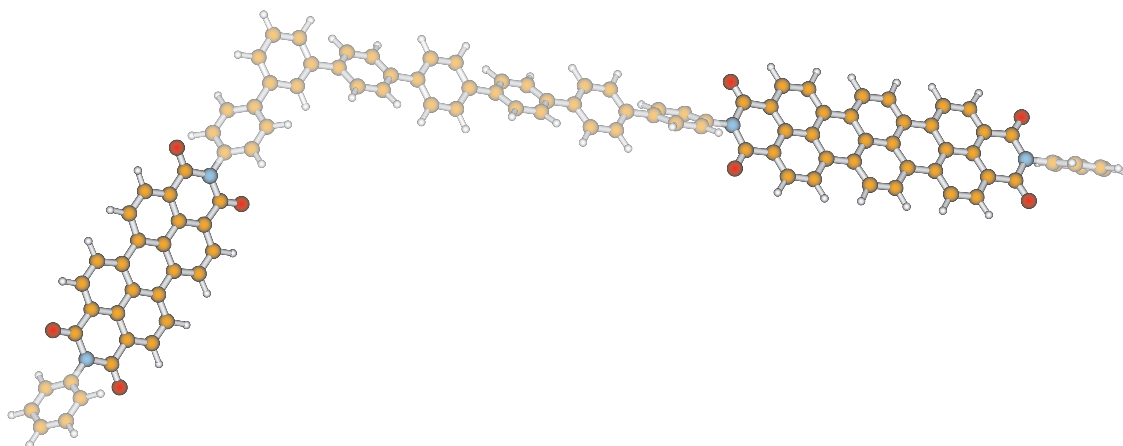


Abbildung 4.18: Optimierte Geometrie von PDI-7Ph-TDI im Vakuum, berechnet mittels RI-DFT, BP/SVP [30, 181]. Die Chromophore sind hervorgehoben dargestellt.

entierungsfaktor von $\kappa^2 = 2.5$ berechnen. Diese Geometrie wurde für die Förster-Berechnungen in Abschnitt 4.1.2 und in den Publikationen [30, 31] verwendet.

4.2.3 Die elektronische Kopplung in den Diaden

Die Dynamik des EET in den Donor-Akzeptor-Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI wurde in den Arbeiten von R. Métivier [32] und G. Hinze [30, 31] in der AG Basché untersucht. Dabei wurde für beide Moleküle ein erheblich schnellerer Transfer gemessen als im Rahmen der Förster-Theorie vorhergesagt wurde (vgl. Abschnitt 4.1.3). Ziel der quantenchemischen Rechnungen zur elektronischen Kopplung war es, diese Abweichungen von der Förster-Theorie (vgl. 2.2.4) zu untersuchen. Prinzipiell könnte diese Fragestellung durch die Betrachtung der Supersysteme beantwortet werden [41, 100]. Allerdings überschreitet die Systemgröße im Falle der Diaden die derzeitigen Kapazitäten, um solche Rechnungen mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen [41].

Hier werden die Untersuchungen zur Coulomb-Wechselwirkung V_{Coul} der Chromophore PDI und TDI mit dem Programm *intact* (vgl. Abschnitt 3.4) vorgestellt. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Vergleich der vollen elektronischen Kopplung $V_{\text{Coul}}^{\text{full}}$ mit der Dipol-Dipol-Kopplung $V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}$, die in der Förster-Theorie verwendet wird (Abschnitt 2.2.4). Das quadrierte Verhältnis dieser beiden Größen, also $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2/|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2$, ist direkt proportional zum Verhältnis der EET-Raten $k_{\text{EET}}^{\text{full}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ (vgl. Gl. (2.22)). Mit den Rechnungen zur elektronischen Kopplung konnte also die Gültigkeit der Dipol-

Dipol-Näherung überprüft werden.

Zuerst werden die Ergebnisse der Rechnungen an den isolierten Chromophoren beschrieben, danach auf den Einfluss der molekularen Brücken der Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI eingegangen. Umgebungseffekte wurden im Rahmen dieser Arbeiten nicht explizit berücksichtigt. Stattdessen soll ein kurzer Überblick über die in der Literatur beschriebenen Rechnungen zum Einfluss der Umgebung auf die elektronische Kopplung gegeben werden. Schließlich werden die Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Resultaten diskutiert.

Die elektronische Kopplung der isolierten Chromophore

In den folgenden Absätzen wird die elektronische Kopplung der isolierten Chromophore PDI und TDI untersucht. Der Vergleich zwischen der vollen Wechselwirkung und der Dipol-Dipol-Kopplung sollte zeigen, ob sich die Differenzen zwischen den experimentellen und den nach Förster berechneten EET-Raten der Diaden alleine auf die Dipol-Dipol-Näherung zurückführen lassen. Für PDI musste dabei nach Abschnitt 4.2.1 nur der erste angeregte Singulett-Zustand berücksichtigt werden, während im Falle des Akzeptors prinzipiell auch höhere Zustände berücksichtigt werden mussten. Eine Bedingung hierfür ist spektraler Überlapp mit dem Fluoreszenzübergang von PDI [47].

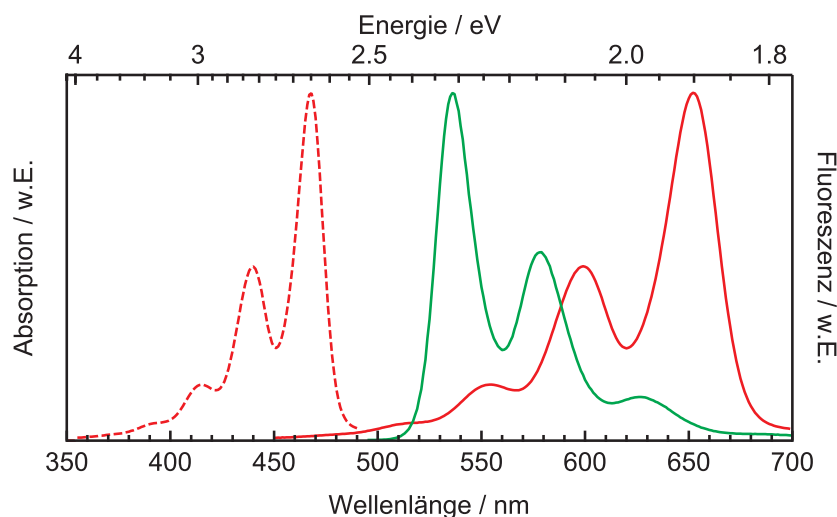


Abbildung 4.19: Abschätzung für den spektralen Überlapp des zweiten Absorptionsübergangs von TDI (gestrichelt rot) mit der PDI-Emission (grün). Das TDI-Absorptionsspektrum (rot) wurde dafür um 0.75 eV ins Blaue verschoben.

Um zu überprüfen, ob diese Bedingung erfüllt ist, wurde eine qualitative Abschätzung vorgenommen: Das Absorptionsspektrum von TDI wurde entsprechend des (kleinsten) errechneten $S_1 - S_2$ -Energieabstandes (B3LYP, SVP: 0.75 eV, Tabelle 4.6) verschoben. Es wurde angenommen, dass die Schwingungsprogression des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs für den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang erhalten bleibt. Wie in Abb. 4.19 zu erkennen ist, überlappt das approximierte $S_0 \rightarrow S_2$ -Spektrum von TDI nicht mit der PDI-Fluoreszenz. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass EET nur zwischen den beiden ersten angeregten Zuständen von PDI und TDI stattfindet.

Im Folgenden wird deshalb die elektronische Kopplung V_{Coul} zwischen dem ersten Absorptionsübergang von H-TDI-H und dem Emissionsübergang von H-PDI-H betrachtet. In den Abb. 4.20 - 4.22 sind die Resultate der Rechnungen mit den Übergangsdichten aus den B3LYP/SVP-Rechnungen aufgetragen. Dabei wurden verschiedene Anordnungen der isolierten Chromophore berücksichtigt. In diesen Abbildungen sind die Quadrate der elektronischen Kopplungsstärken $|V_{\text{Coul}}|^2$, sowie die Verhältnisse der vollen elektronischen Kopplung zur Dipol-Dipol-Kopplung $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2/|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2$ als Funktion des Donor-Akzeptor-Abstandes R_{DA} dargestellt. Das Verhältnis $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2/|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2$ ist gleich dem Verhältnis der zugehörigen EET-Raten $k_{\text{EET}}^{\text{full}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ (vgl. Gl. (2.22) und (2.27)) und gibt deshalb die Abweichungen der Dipol-Dipol-Näherung von der vollen Kopplung wieder.

Die Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplungsstärke ist in Abb. 4.20 für drei Chromophoranordnungen aufgetragen. Im Falle einer kollinearen Anordnung der Chromophore ist die volle elektronische Kopplung größer als die Dipol-Dipol-Kopplung. Dieser Effekt nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand ab. Im Falle von PDI-3Ph-TDI ist der interchromophore Abstand bei kollinearer Ausrichtung der Chromophore (vgl. auch Abschnitt 4.3) $R_{\text{DA}} = 2.8$ nm, was zu einem Anstieg der EET-Rate von 32% gegenüber der Förster-Rate führt. Eine Rotation der Chromophore um ihre lange Achse (nicht abgebildet) führte zu keiner signifikanten Änderung der Kopplungsstärken.

Werden dagegen die Phenylreste der Chromophore berücksichtigt, also die Kopplung zwischen Ph-PDI-Ph und Ph-TDI-Ph berechnet, erhöhten sich nicht nur die Kopplungsstärken (wie aufgrund des größeren Dipolmomentes erwartet wurde), sondern auch das Verhältnis $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2/|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2$. Für eine kollineare Anordnung von Ph-PDI-Ph und Ph-TDI-Ph im Abstand von $R_{\text{DA}} = 2.8$ nm wurde eine um 70% erhöhte Transfer-Rate gegenüber der Dipol-Dipol-Näherung gefunden. Der Einfluss der Phenyl-Gruppen ist mit

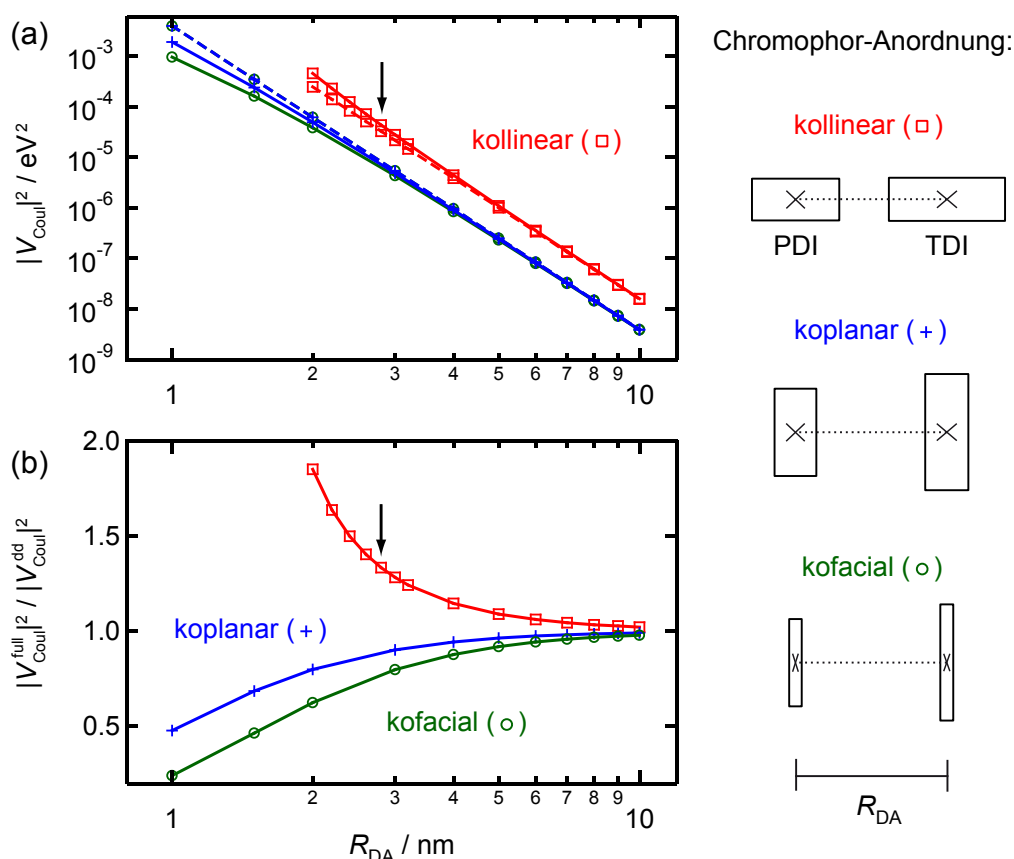


Abbildung 4.20: Resultate der quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/SVP-Niveau für (a) die elektronische Kopplungsstärke in Abhängigkeit des Donor-Akzeptor Abstandes R_{DA} . Die gestrichelten Linien repräsentieren die Kopplung in der Dipol-Dipol-Näherung $|V_{Coul}^{dd}|^2$ und die durchgezogenen Linien die volle Kopplung $|V_{Coul}^{full}|^2$. In (b) ist das Verhältnis der Kopplungsstärken aufgetragen. Die Kopplungsstärken und -verhältnisse wurden für verschiedene Chromophor-Anordnungen berechnet. Der Pfeil kennzeichnet die Geometrie von PDI-3Ph-TDI.

den nachfolgend vorgestellten Untersuchungen zum Einfluss der molekularen Brücke auf die elektronische Kopplung (S. 100) eng verwandt. Dort findet eine detailliertere Diskussion statt.

Zum Vergleich sind noch die Kopplungsstärken von zwei weiteren Chromophoranordnungen in Abb. 4.20 dargestellt. Bei beiden Anordnungen lagen die Übergangsdipolmomente parallel vor. Dabei befanden sich die Chromophor-Flächen in einer Ebene (koplanar) bzw. gegenüber (kofacial). Da beide Orientierungen zum gleichen Orientierungsfaktor κ^2 führen, wurden die gleichen Dipol-Dipol-Kopplungsstärken V_{Coul}^{dd} erhalten. Dagegen ist die volle Kopplung V_{Coul}^{full} in diesem Fall abhängig von der Rotation um die molekulare Hauptachse. Im Gegensatz zur kollinearen Anordnung überschätzt

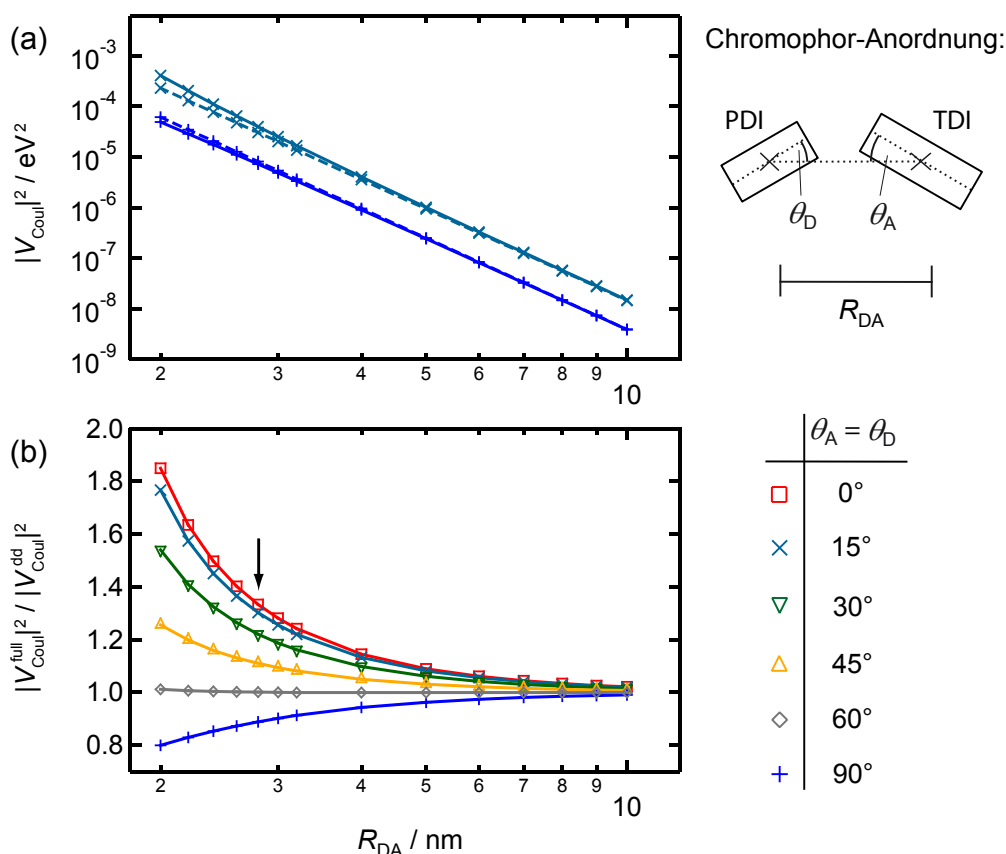


Abbildung 4.21: Resultate der quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/SVP-Niveau für (a) die elektronische Kopplungsstärke in Abhängigkeit des Donor-Akzeptor Abstandes R_{DA} . Die gestrichelten Linien repräsentieren die Kopplung in der Dipol-Dipol-Näherung $|V_{\text{Coupl}}^{\text{dd}}|^2$ und die durchgezogenen Linien die volle Kopplung $|V_{\text{Coupl}}^{\text{full}}|^2$. In (b) ist das Verhältnis der Kopplungsstärken aufgetragen. Die Kopplungsstärken und -verhältnisse wurden für verschiedene Winkel $\theta_D = \theta_A$ berechnet. Der Pfeil kennzeichnet die Geometrie von PDI-3Ph-TDI.

hier die Dipol-Dipol-Näherung die Kopplungsstärke, so dass die Förster-Raten zu groß werden. Sehr ähnliche Aussagen zur Anwendbarkeit der Dipol-Dipol-Näherung in Abhängigkeit der Anordnung der Donor- und Akzeptor-Übergangsdipolmomente wurden für die elektronische Kopplung zwischen *ladder-type* verbrückten Poly(*p*-phenylenen) [48] und zwischen einem Polyfluoren und Tetraphenylporphyrin [47] berichtet.

In Abb. 4.21 sind die Kopplungsstärken und -verhältnisse für gegenüber der kollinearen Anordnung verbogene Ausrichtungen aufgetragen. Dabei wurden die Winkel $\theta_A = \theta_D$, die die Neigung der Chromophore bezüglich der Verbindungsachse der Chromophor-Mittelpunkte angeben, gleich gehalten. So konnte die Flexibilität der *p*-Terphenyl-Brücke von PDI-3Ph-TDI (vgl. Abschnitt 4.3) modelliert werden. Für angemessene

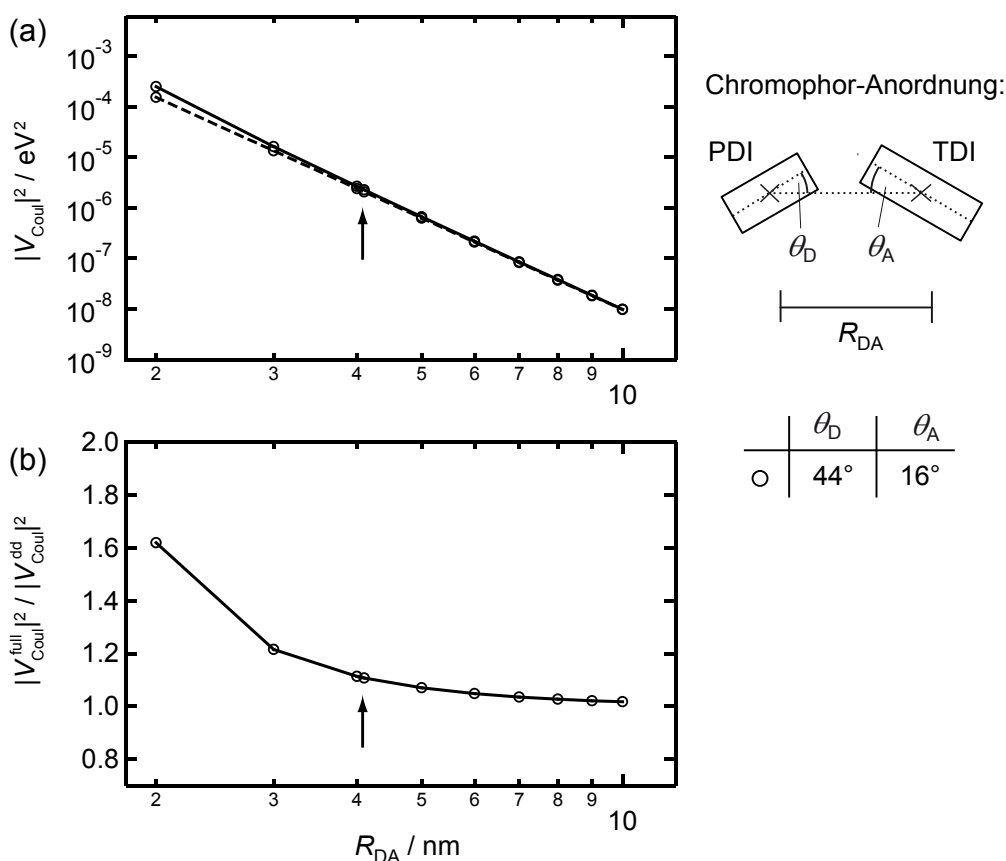


Abbildung 4.22: Resultate der quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/SVP-Niveau für (a) die elektronische Kopplungsstärke in Abhängigkeit des Donor-Akzeptor Abstandes R_{DA} . Die gestrichelten Linien repräsentieren die Kopplung in der Dipol-Dipol-Näherung $|V_{\text{Coupl}}^{\text{dd}}|^2$ und die durchgezogenen Linien die volle Kopplung $|V_{\text{Coupl}}^{\text{full}}|^2$. In (b) ist das Verhältnis der Kopplungsstärken aufgetragen. Die Ausrichtung der Chromophore wurde entsprechend der mittleren Geometrie von PDI-7Ph-TDI ($\theta_D = 44^\circ$ und $\theta_D = 16^\circ$) untersucht. Der Pfeil kennzeichnet den für PDI-7Ph-TDI relevanten Abstand $R_{DA} = 4.1$ nm.

Winkel $\theta_A = \theta_D < 15^\circ$ verkürzt sich der Donor-Akzeptor-Abstand in PDI-3Ph-TDI um ca. 0.1-0.2 nm. Diese Verkürzung führte zu einer größeren Abweichung der vollen Kopplung von der Dipol-Dipol-Näherung. Auf der anderen Seite führte die Verkippung um $\theta_D = \theta_A$ selbst zu kleineren Abweichungen, so dass im Endeffekt die relative Abweichung der EET-Rate von der Förster-Rate in etwa konstant blieb.

Für PDI-7Ph-TDI wurde in Abb. 4.22 die Gleichgewichtsgeometrie mit den Winkeln $\theta_A = 44^\circ$ und $\theta_D = 16^\circ$ [30] berücksichtigt. Bei $R_{DA} = 4.1$ nm ist die EET-Rate um 10% gegenüber der Förster-Rate erhöht.

Die Ergebnisse der für die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI relevanten Anordnungen der isolierten Chromophore sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Abwei-

Tabelle 4.9: Die Resultate der quantenchemischen Rechnungen auf CC2/SVP-Niveau für die elektronische Kopplung $|V_{\text{Coul}}|$ der isolierten Chromophore (H-PDI-H und H-TDI-H ohne Brücke) in der Anordnung der Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI. „full“ und „dd“ indizieren dabei die volle bzw. die Dipol-Dipol-genäherte Kopplung.

Anordnung	$ V_{\text{Coul}}^{\text{full}} /\text{eV}$	$ V_{\text{Coul}}^{\text{dd}} /\text{eV}$	$ V_{\text{Coul}}^{\text{full}} ^2/ V_{\text{Coul}}^{\text{dd}} ^2$
PDI-3Ph-TDI	7.47×10^{-3}	6.51×10^{-3}	1.32
PDI-7Ph-TDI	1.71×10^{-3}	1.63×10^{-3}	1.10

chungen der Dipol-Dipol-Näherung von der vollen elektronischen Kopplung können die experimentellen Abweichungen von der Förster-Theorie von nahezu einer Größenordnung für PDI-3Ph-TDI bzw. einen Faktor von 2 für PDI-7Ph-TDI nicht erklären. Für diese Anordnungen der isolierten Chromophore wurden darüber hinaus Rechnungen mit weiteren Methoden durchgeführt. Weder die Verwendung von B3LYP/TZVPP noch von CC2/SVP-Übergangsdichten führte zu signifikanten Abweichungen für die Verhältnisse $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2/|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2$. Allerdings waren die Kopplungsstärken $|V_{\text{Coul}}|^2$ der CC2-Rechnungen generell um ca. 30% größer, da für die Übergangsdipolmomente größere Werte erhalten wurden (vgl. Tabellen 4.2 und 4.6).

Die Abbildungen 4.20 - 4.22 zeigen auch, dass die Dipol-Dipol-Näherung für Abstände größer als 5 nm für die berücksichtigten Chromophor-Orientierungen weitestgehend mit der vollen Kopplungsstärke übereinstimmt. Die Abweichung wurden dann kleiner als 10%. Für kleinere Abstände war die Dipol-Dipol-Näherung nur für den speziellen Fall $\theta_A = \theta_D = 60^\circ$ angemessen, hier glichen sich die positiven und negativen Kopplungs-Beiträge der höheren Multipol-Terme aus.

Einfluss der Brücke auf die Kopplung

In der Förster-Theorie wird von isolierten Farbstoffen ausgegangen [16]. Als weitere mögliche Quelle für die Abweichungen der EET-Raten von der Förster-Theorie wurde deshalb die molekulare Brücke untersucht. Dafür wurden zwei Ansätze berücksichtigt. Zum einen wurden die Übergänge der isolierten Brücke von PDI-3Ph-TDI betrachtet, um die Kopplung zur Brücke zu berechnen (s. Gl. (2.23)). Weiterhin wurden die Chromophore um Brückeneinheiten erweitert und dann die Kopplung dieser modifizierten Chromophore untersucht (Gl. (2.25)). Im vorigen Abschnitt wurde schon festgestellt, dass die Abweichungen der vollen elektronischen Kopplung von der Dipol-Dipol-Kopplung deutlich zunahmten, wenn statt von H-PDI-H und H-TDI-H die Über-

gangsdichten von Ph-PDI-Ph und Ph-TDI-Ph verwendet wurden.

Die verknüpfenden Gruppen in den Diaden sind Oligophenylene, die mit Alkylketten versehen sind, um die Löslichkeit zu erhöhen (vgl. Abb. 4.4). Diese Alkylgruppen wurden durch Wasserstoffatome ersetzt, um den Rechenaufwand zu verringern. Für die isolierte *p*-Terphenyl-Brücke wurden die Rechnungen zu den elektronischen Übergängen in Abschnitt 4.2.1 vorgestellt. Die DFT-Rechnungen unterschätzten dabei die Energie des stark Dipol-erlaubten 1A_u -Übergangs um etwa 0.8 eV. Um solche Fehler zu umgehen, wurden in diesem Abschnitt für die angeregten Zustände nur die Ergebnisse der CC2-Methode verwendet. Die Geometrieoptimierungen für die mit den Chromophoren verknüpften Oligophenyl-Einheiten wurden mittels MP2-Rechnungen durchgeführt.

Wie aus Tabelle 4.8 deutlich wird, liegen die Brückenübergänge bei deutlich höheren Energien als die für EET relevanten Übergänge von PDI und TDI. Die elektronische Kopplung der Chromophore sollte also nach Gl. (2.24) nur durch nicht-resonante Wechselwirkungen mit der Brücke beeinflusst werden. In diesem Kontext wurde die Kopplung des $^1B_{3u}$ -Emissionsübergangs von PDI mit den Übergängen von *p*-Terphenyl berücksichtigt und mittels `intact` berechnet. Die Brücke wurde kollinear zum Chromophor ausgerichtet und der Abstand des PDI-Stickstoffatoms zum nächsten Kohlenstoff der Brücke auf 143 pm gesetzt. Der Diederwinkel zwischen der Chromophorebene und der ersten Phenyl-Einheit wurde auf 60° gesetzt. Beide Parameter waren nahe an den Ergebnissen von MP2/SVP-Geometrieoptimierungen für diese Struktur: Es wurden für den N-C-Abstand 144 pm und für den Diederwinkel 76° erhalten.

Aus Symmetrie-Gründen können die 1B_g - und 1B_u -Übergänge von *p*-Terphenyl in dieser Anordnung nicht mit PDI und TDI koppeln. Deshalb war es ausreichend, nur die Kopplung der $^1B_{3u}$ -Übergänge der Chromophore mit den 1A_u - und 1A_g -Übergängen der Brücke zu betrachten. Für diese Wechselwirkung wurden die Übergänge bis zum zehnten Brückenzustand der jeweiligen irreduziblen Darstellung berücksichtigt. Es sei angemerkt, dass in diesen Rechnungen die Austausch- und Überlappsterme der wechselwirkenden Übergangsdichten nicht verschwanden, sondern Werte bis zu 10% der klassischen Coulomb-Wechselwirkung annahmen. Obwohl dies natürlich die Genauigkeit der vorgestellten Rechnungen beeinträchtigte, kann davon ausgegangen werden, dass die unten getroffenen Aussagen durch diese Beiträge nicht signifikant beeinflusst wurden.

Bei den vorausgegangenen Berechnungen unterschieden sich V_{D-B-A}^{full} und V_{D-B-A}^{dd} stark,

Tabelle 4.10: Der Einfluss der Brücke auf die elektronische Kopplung von PDI und TDI (CC2/SVP). $|V_{Coul}|$ ist die Kopplung der isolierten Chromophore und $|V_{D-B-A}|$ der zusätzliche Beitrag durch die Brücke. „full“ und „dd“ indizieren dabei die volle bzw. die Dipol-Dipol-genäherte Kopplung. Der Beitrag der Brücke wurde auf verschiedene Weisen berücksichtigt: Für PDI-3Ph-TDI ($\kappa^2 = 4$, $R_{DA} = 2.8$ nm) wurde die zusätzliche Kopplung mit dem störungstheoretischen Ansatz von Gl. (2.23) errechnet; weiterhin wurde die Kopplung zwischen PDI-3Ph und H-TDI-H betrachtet. Als Modell für PDI-7Ph-TDI ($\kappa^2 = 2.5$, $R_{DA} = 4.1$ nm) wurde die Kopplung zwischen PDI-2Ph und 3Ph-TDI errechnet.

Anordnung	Modell	$ V_{Coul}^{full} + V_{D-B-A}^{full} /eV$	$ V_{Coul}^{dd} + V_{D-B-A}^{dd} /eV$	$\frac{ V_{Coul}^{full} + V_{D-B-A}^{full} ^2}{ V_{Coul}^{full} ^2}$
PDI-3Ph-TDI	Gl. (2.23)	1.22×10^{-2}	7.46×10^{-3}	2.7
PDI-3Ph-TDI	PDI-3Ph ... TDI ^a	1.18×10^{-2}	6.80×10^{-3}	2.5
PDI-7Ph-TDI	PDI-2Ph ... 3Ph-TDI ^a	2.20×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.9

a: Geometrieoptimierung auf MP2/SVP-Niveau

insbesondere, da die 1A_g -Brücken-Übergänge zu V_{D-B-A}^{full} beitrugen, aber Dipol-verboten waren. Zusammenfassend wurden für Gl. (2.23) zusätzliche, positive Kopplungsbeiträge von $V_{D-B-A}^{full} = 4.7 \times 10^{-3}$ eV und $V_{D-B-A}^{dd} = 9.5 \times 10^{-4}$ eV erhalten. Somit verstärken die Brücken-Beiträge die gesamte Kopplungsstärke und erhöhen damit die EET-Rate. In Tabelle 4.10 sind die Beiträge nochmals aufgetragen. Aus dem Verhältnis $|V_{Coul}^{full} + V_{D-B-A}^{full}|^2 / |V_{Coul}^{full}|^2$ ist ersichtlich, dass unter Berücksichtigung der vollen Kopplung die EET-Rate durch die Brücke um den Faktor 2.7 erhöht wird, während die Brücke in der Dipol-Dipol-Näherung eine weit weniger wichtige Rolle spielte ($|V_{Coul}^{dd} + V_{D-B-A}^{dd}|^2 / |V_{Coul}^{dd}|^2 = 1.3$). Bei diesen Rechnungen waren also die höheren Multipolterme von entscheidender Bedeutung.

Zusätzlich wurde ein PDI-Derivat, das kovalent mit *p*-Terphenyl verknüpft war (PDI-3Ph), untersucht. Die Geometrie dieser Struktur wurde auf dem MP2/SVP-Niveau optimiert. Die für diese Struktur mittels CC2/SVP berechneten Übergangsenergien blieben in etwa konstant, während das Übergangsdipolmoment um ca. 5% gegenüber H-PDI-H (CC2/SVP) anstieg. In Abb. 4.23(a) wird der lokale Charakter des Übergangs in PDI-3Ph deutlich. Die abgebildete Übergangsdichte zeigt nur einen winzigen Polarisationsbeitrag auf der Brücke, der mit dem Übergang in Phase ist und deshalb die elektronische Kopplung verstärken sollte. Die Differenzdichte in Abb. 4.23(b) liefert Informationen über Ladungsbewegungen nach der elektronischen Anregung. Eine nähere Analyse ergab keine Hinweise auf Ladungstransfer zu oder von der Brücke. Dies ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen zur Quantenausbeute der Diaden in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln in Abschnitt 4.1.3.

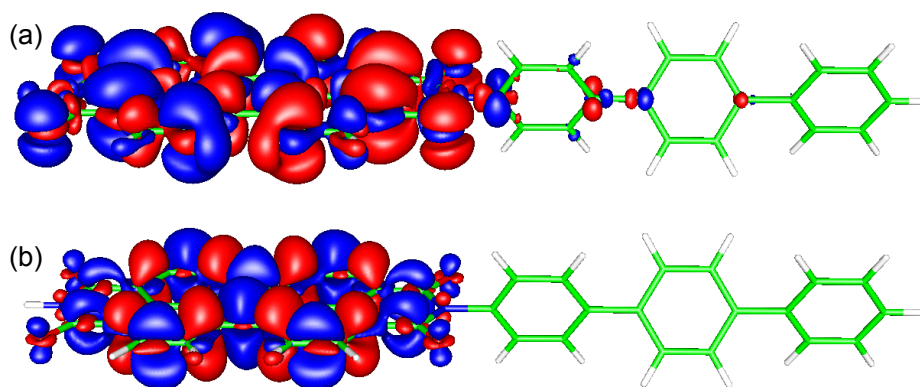


Abbildung 4.23: Der Einfluss der *p*-Terphenyl-Brücke auf den ersten angeregten Singulett-Zustand von PDI: Es sind für PDI-3Ph die Isoflächen der Übergangsdichte in (a) und der Differenzdichte in (b) aufgetragen. Die Dichten wurden auf CC2/SVP-Niveau berechnet.

Der Einfluss der Brücke auf die elektronische Kopplung kann nun in verschiedener Hinsicht betrachtet werden. Die elektronische Kopplung zwischen PDI-3Ph und H-TDI-H (kollineare Anordnung) erhöhte sich innerhalb der Dipol-Dipol-Näherung gegenüber H-PDI-H und H-TDI-H um 5%, da sich das Übergangsdipolmoment des Donors erhöhte. Für die Kopplungsquadrate bzw. die EET-Rate bedeutete dies $|V_{\text{Coul}}^{\text{dd}} + V_{\text{D-B-A}}^{\text{dd}}|^2 / |V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2 = 1.1$. Sobald die höheren Momente für die elektronische Kopplung berücksichtigt wurden, erhöhte sich die Kopplung um 60% und die Rate um $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}} + V_{\text{D-B-A}}^{\text{full}}|^2 / |V_{\text{Coul}}^{\text{full}}|^2 = 2.5$, in guter Übereinstimmung mit dem Faktor 2.7 aus dem störungstheoretischen Ansatz mittels Gl. (2.23) (vgl. Tabelle 4.10). Die höheren Multipolterme spielen daher eine entscheidende Rolle für den Beitrag der Brücke zur elektronischen Kopplung. Wird die volle Coulomb-Kopplung mit Brückeneffekten, also $V_{\text{Coul}}^{\text{full}} + V_{\text{D-B-A}}^{\text{full}}$, mit der Dipol-Dipol-Kopplung der isolierten Chromophore $V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}$ verglichen, wird eine Abweichung mit einem Faktor von ca. 3.5 gefunden. Die Brücke führt also zu einer deutlichen Erhöhung der EET-Rate gegenüber der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der isolierten Chromophore und damit der Förster-Näherung.

Bei den Rechnungen zur Kopplung von PDI-3Ph und H-TDI-H waren alle Austausch- und Überlapp-Terme vernachlässigbar klein. Der Mechanismus des hier beobachteten brückenvermittelten Transfers ist daher nur elektrostatischer Natur. Das elektrische Multipolfeld, das der Donor-Chromophor aussendet, wird durch die Polarisierbarkeit der Brücke verstärkt (bei der Frequenz der Donor-Emission) und verändert dadurch die elektronische Kopplung. Für die betrachtete Konformation von Donor, Brücke und

Akzeptor führt dieser Effekt zu einer Verstärkung der Kopplung. In einem vereinfachten Bild ist die Verstärkung eine Folge der durch das Donor-Übergangsmoment induzierte Oszillation der Elektronen der Brücke. Die Brücken-Oszillation ist dabei in Phase mit der Oszillation des Donor-Übergangsmomentes und verstärkt somit das Feld. Dabei gilt es anzumerken, dass dieser Effekt nicht auf kovalent mit den Chromophoren verknüpfte Brücken beschränkt ist, sondern für beliebige (Lösungsmittel-)Moleküle auftreten kann. In gleicher Weise erhöhen die zusätzlichen Phenylgruppen die Übergangsdipolmomente und Transfer-Raten in den oben beschriebenen Rechnungen zu Ph-PDI-Ph und Ph-TDI-Ph gegenüber H-PDI-H und H-TDI-H.

Um die Struktur von PDI-7Ph-TDI nachzuahmen, wurde die Kopplung zwischen PDI-2Ph und 3Ph-TDI betrachtet. Dabei bestand die erste Struktur aus einer Biphenyl-Einheit, die kovalent mit PDI verknüpft war und entsprechend 3Ph-TDI ein TDI mit *p*-Terphenyl-Gruppe an einem Stickstoff. Beide Strukturen wurden auf MP2/SVP-Niveau optimiert und dann entsprechend der Grundzustandsgeometrie von PDI-7Ph-TDI ausgerichtet. Zur Minimierung des Rechenaufwandes wurden innerhalb dieses Modells die mittleren beiden Phenyl-Gruppen der Brücke der Diade nicht berücksichtigt.

Für dieses Modellsystem wurde ebenfalls eine signifikante Verstärkung der Kopplungsstärken gegenüber den isolierten Chromophoren gefunden. Dabei erhöhten sich die EET-Raten bei Berücksichtigung der vollen Kopplung mit Brücke um etwa 65% gegenüber der Wechselwirkung der isolierten Chromophore in der vollen Kopplung. Im Rahmen der Dipol-Dipol-Näherung erhöhte sich die EET-Rate unter Berücksichtigung der Brücke nur um etwa 25% gegenüber den isolierten Chromophoren. Die Berücksichtigung der höheren Multipolterme war also auch in diesem Fall entscheidend für den Einfluss der Brückengruppen auf die elektronische Kopplung. Wird die volle Wechselwirkung inklusive Brücke mit der Förster-Näherung, also der Dipol-Dipol-Kopplung der isolierten Chromophore, verglichen, erhält man einen Faktor von $|V_{\text{Coul}}^{\text{full}} + V_{\text{D-B-A}}^{\text{full}}|^2 / |V_{\text{Coul}}^{\text{dd}}|^2 = 1.9$ (vgl. Tabelle 4.10).

Abschließend soll noch die Frage nach einem sequentiellen Mechanismus mit einer zwischenzeitlichen Lokalisierung der Anregungsenergie auf der Brücke betrachtet werden. Wie schon diskutiert wurde, waren die reinen Brückenzustände infolge der hohen Energieunterschiede im Rahmen der experimentellen Bedingungen nicht zugänglich. Gleichfalls ergaben auch die Rechnungen an dem Donor-Brücke-Supersystem keine zusätzlichen niedrigliegenden Zustände. Somit können nur starke Konformationsänderungen zu weiteren, energetisch zugänglichen Zuständen führen.

Ein solcher Zustand, d.h. ein ladungstrennter niedrigliegender Zustand, wurde von Holman et al. [167] für PDI mit *p*-Biphenylbrücke gefunden. Der experimentelle Nachweis war eine lösungsmittelabhängige Fluoreszenzlöschung für dieses System. Dies wurde durch quantenchemische Rechnungen gestützt, in denen eine ansteigende Effizienz für einen ladungstrennten Zustand gefunden wurde, wenn die Biphenyl-Gruppe zur Planarität gezwungen wurde [167]. Weiterhin wurden in einem molekularen System, bei dem PMI in *peri*-Position mit einer über Einfachbindungen planarisierten *p*-Pentaphenylen-Brücke verknüpft ist, Hinweise auf intramolekularen Elektronentransfer gefunden [94, 182].

In den hier betrachteten Diaden verhindern Alkyl-Reste sterisch die Ausrichtung der Phenylringe der Brücken in einer Ebene (vgl. Abb. 4.4). Für solche Konformationen wurden auch in Literaturstelle [167] keine niedrigliegenden ladungstrennten Zustände beobachtet. Darüber hinaus ergaben die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Ensembleexperimente selbst in polarer Umgebung keine Hinweise auf Ladungstransfer in den Diaden.

Anmerkungen zum Einfluss der Umgebung

Die hier vorgestellten Rechnungen zur elektronischen Kopplung wurden mit Molekülen im Vakuum durchgeführt und berücksichtigten deshalb keine Umgebungseinflüsse. In den Einzelmolekülexperimenten [30–32] waren die Diaden dagegen in einer PMMA-Matrix eingebettet. Um aus den berechneten Kopplungen EET-Raten zu erhalten, die mit den experimentellen Werten verglichen werden können, wurde der Abschirmungsfaktor $s^2 = 1/n^4$ gewählt, der schon von Förster in seinen Arbeiten zum elektronischen Energietransfer verwendet wurde [16]. Dabei ist n der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Im Förster-Modell wird allerdings von zwei isolierten Chromophoren, die vollständig von ihrer Umgebung umhüllt sind, ausgegangen [16, 62]. Dies gilt nicht für die hier betrachteten Diaden.

Ansätze, die explizit den Einfluss der Umgebung untersuchen, haben bisher generell schnellere EET-Raten ergeben [109, 110]. Es wurde allerdings in einer kürzlich erschienen quantenchemischen Studie zum EET in PDI-3Ph-TDI gefunden, dass überraschenderweise der Abschirmungsfaktor nach Förster ($s^2 = 1/n^4$) mit Rechnungen zum elektrostatischen Einfluss der Umgebung sehr gut übereinstimmt [111]. Bei diesen Rechnungen wurde die Diade in ein Dielektrikum eingebettet und innerhalb des

polarizable continuum model [108] behandelt. Deshalb wird im Folgenden davon ausgegangen, dass $s^2 = 1/n^4$ den Einfluss der umgebenden Polymermatrix auf die elektronische Kopplung gut beschreibt.

Vergleich mit den experimentellen Resultaten

Die experimentellen Resultate der Einzelmolekülexperimente, auf die hier Bezug genommen wird, sind in Abschnitt 4.1.3 detailliert beschrieben. Über Gl. (2.22) konnten aus den quantenchemisch berechneten Kopplungsstärken die EET-Raten für die untersuchten Diaden erhalten werden. Da jeweils nur der erste, Dipol-erlaubte Übergang der Chromophore berücksichtigt werden musste, konnte der Überlapp der spektralen Linienformfunktionen J' der Experimente verwendet werden. Da in den Experimenten J' für jedes einzelne untersuchte Molekül bestimmt wurde [31, 32], wurden hier die Mittelwerte dieser Verteilungen verwendet. Der Unterschied für den spektralen Überlapp der beiden Diaden hat seinen Ursprung in den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen: PDI-3Ph-TDI wurde bei tiefen Temperaturen (1.4 K) untersucht [32], PDI-7Ph-TDI bei Raumtemperatur [31]. Bei tiefen Temperaturen verschmälern sich die Linienbreiten der Spektren [23] und entsprechend wird der Überlapp beeinflusst. Als Abschirmungsfaktor wurde $s = n^{-2}$ gewählt, mit dem Brechungsindex von PMMA ($n = 1.49$), das in den experimentellen Studien [30–32] verwendet wurde.

Die experimentellen Mittelwerte der berechneten Förster-Raten $\bar{k}_{\text{EET}}^{\text{Förster}}$ und die quantenchemisch im Rahmen der Dipol-Dipol-Kopplung berechneten EET-Raten $k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ waren in guter Übereinstimmung. Dies war zu erwarten, da die Übergangsdipolmomente der Chromophore gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Wie schon erwähnt wurde, konnte die Abweichung der gemessenen EET-Raten vom Förster-Modell nicht alleine mit dem Zusammenbruch der Dipol-Dipol-Näherung erklärt werden. Dies war aus den Raten, die aus der vollen Kopplung der isolierten Chromophore berechnet wurden, ersichtlich (vgl. Tabelle 4.11).

Erst die in Abschnitt 4.2.3 diskutierten Brückeneffekte führten zu einer deutlich besseren Übereinstimmung der experimentell gemessenen EET-Raten mit den quantenchemisch errechneten. Im Falle von PDI-7Ph-TDI konnten die experimentellen Werte sogar vollständig reproduziert werden, was als Indiz gewertet werden kann, dass der Abschirmungsfaktors $s = n^{-2}$ auch für PDI-7Ph-TDI gut geeignet ist. Für PDI-3Ph-TDI wichen die quantenchemisch berechneten Raten allerdings noch um einen Faktor von

Tabelle 4.11: Vergleich der EET-Raten k_{EET} , die aus den Einzelmolekülexperimenten (Lit. [30–32] und den quantenchemischen Rechnungen auf CC2/SVP-Niveau für die Diaden PDI-3Ph-TDI ($\kappa^2 = 4$, $R_{\text{DA}} = 2.8$ nm) und PDI-7Ph-TDI ($\kappa^2 = 2.5$, $R_{\text{DA}} = 4.1$ nm) erhalten wurden. „exp“ und „Förster“ kennzeichnen die Raten, die direkt gemessen bzw. mit der Förster-Theorie errechnet wurden. Dafür sind die Werte des Zeiten- sowie des Ratenmittels gegeben (vgl. Abschnitt 4.1.2). „full“ und „dd“ kennzeichnen die quantenchemisch berechneten Werte, wobei die volle („full“) bzw. dipol-dipol-genährte („dd“) elektronische Kopplung verwendet wurde. Um aus den Kopplungen Raten zu erhalten, wurden die mittleren J' der experimentellen Spektren verwendet. Aus den Einzelmolekülspektren bei 1.4 K von PDI-3Ph-TDI [32] wurde $J' = 0.44$ eV $^{-1}$ erhalten, bei Raumtemperatur für PDI-7Ph-TDI [31] $J' = 1.15$ eV $^{-1}$. Als Abschirmungsfaktor wurde $s = n^{-2}$ mit $n = 1.49$ wie in Lit. [30–32] verwendet.

Diade		$\bar{k}_{\text{EET}}^{\text{exp}}/\text{s}^{-1}$	$\bar{k}_{\text{EET}}^{\text{Förster}}/\text{s}^{-1}$
PDI-3Ph-TDI		$(2.8 \dots 3.2) \times 10^{11}$	$(3.4 \dots 5.1) \times 10^{10}$
PDI-7Ph-TDI		$(1.0 \dots 1.2) \times 10^{10}$	$(4.9 \dots 5.0) \times 10^9$
Anordnung	Modell	$k_{\text{EET}}^{\text{full}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{EET}}^{\text{dd}}/\text{s}^{-1}$
PDI-3Ph-TDI	PDI ... TDI	4.8×10^{10}	3.6×10^{10}
PDI-3Ph-TDI	Eq.	1.3×10^{11}	4.8×10^{10}
PDI-3Ph-TDI	PDI-3Ph ... TDI ^a	1.2×10^{11}	4.0×10^{10}
PDI-7Ph-TDI	PDI TDI	6.5×10^9	5.9×10^9
PDI-7Ph-TDI	PDI-2Ph ... 3Ph-TDI ^a	1.1×10^{10}	7.3×10^9

a: Geometrieoptimierung auf MP2/SVP-Niveau

etwa 2.5 von den experimentellen EET-Raten ab.

Eine mögliche Ursache für diesen verbleibenden Faktor von etwa 2.5 könnte ein zusätzlicher Beitrag zur experimentellen Linienbreite sein [31]. Die EET-Raten für PDI-3Ph-TDI wurden experimentell aus den Linienbreiten der Nullphononenlinien (ZPL) in den Anregungsspektren bei 1.4 K ermittelt [32]. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Linienbreite der ZPL nur durch den EET-Prozess bestimmt wurde [32, 163]. Es könnten bspw. Kohärenzzerfälle, die nur in der Diade und nicht in den isolierten Chromophoren auftreten, zur Linienbreite beigetragen haben. Obwohl diese Annahme sehr spekulativ ist, könnte damit die Diskrepanz zwischen Rechnungen und Experiment erklärt werden [31]. Solche Kohärenzzerfälle und deren Einfluss auf den Energietransport wurden kürzlich in konjugierten Polymeren bei Raumtemperatur beobachtet [81, 82].

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen ermöglichten Einblicke in die elektronische Struktur und Wechselwirkung der untersuchten molekularen Einheiten, die die spektroskopischen Untersuchungen ergänzten. Es wurden Rechnungen auf CC2- und DFT (B3LYP, BP)-Niveau vorrangig mit den mittelgroßen Basissätzen SVP und TZVPP durchgeführt, die gute Übereinstimmungen mit den experimentell bekannten Werten lieferten. Die genauere *coupled cluster*-Methode ergänzte sich dabei mit den Dichtefunktional-Ansätzen, die zwar weniger rechenintensiv ist, aber auch unphysikalische Resultate liefern kann. Die Rechnungen wurden durchweg im Vakuum durchgeführt, was bspw. für die Übergangsdipolmomente nach [62] berücksichtigt wurde.

Zuerst wurden die Ergebnisse für die einzelnen Untereinheiten der experimentell untersuchten Multichromophore vorgestellt. Da insbesondere die spektralen Eigenschaften der Rylendiimide in den Aggregaten erhalten blieben, konnten diese unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der Chromophore mit angemessenem Rechenaufwand berechnet werden. Die Ergebnisse für die elektronischen Übergänge zeigten, dass die angewandten Methoden eine zufriedenstellende Genauigkeit für die untersuchten Systeme aufwiesen.

Es konnten experimentell schwer zugängliche Größen der Chromophore untersucht werden, wie z.B. die Energien der Triplett-Zustände oder die elektronischen Übergänge der PDI-Radikationen. Diese Größen sind wichtig, um den spektralen Überlapp und daraus Energietransfer-Raten zwischen verschiedenen Zuständen der untersuchten Chromophore abzuschätzen. Der Energietransfer von TDI zu einem PDI-Radikalion wird z.B. in Abschnitt 4.4.3 betrachtet. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass TDI im Triplett-Zustand die S_1 -Energie von PDI über Singulett-Triplett-Annihilation (s. Abschnitt 2.2) löschen kann. Experimente hierzu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgeführt.

Anhand von Rechnungen an PDI wurde gezeigt, dass die Lage des Übergangsdipolmomentes gegenüber elektrostatischen Wechselwirkungen von außen, z.B. der umgebenden Polymermatrix, unempfindlich ist. Während sich in den Übergangsenergien der Einfluss widerspiegelte, blieb die Lage der Übergangsdipolmomente auch bei starken Feldern konstant. Diese Eigenschaften lassen sich auch auf TDI übertragen. PDI und TDI eignen sich also gut, um über die Lage der Übergangsdipolmomente die moleku-

lare Orientierung zu messen, wie in Abschnitt 4.3 experimentell durchgeführt.

In Rechnungen zu den Supersystemen PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI auf AM1- und DFT-Niveau wurden die Gleichgewichtsgeometrien bestimmt. Darüber hinaus konnte der lokalisierte Charakter der Anregungen in PDI-3Ph-TDI bestätigt werden. Auch bei Verbiegen der Diade entlang der molekularen Brücke blieben die Eigenschaften der Anregungen konstant. Dies war eine weitere wichtige Voraussetzung für die im nächsten Abschnitt folgenden Untersuchungen zur Geometrie der Diaden. Für die Flexibilität der Diade selbst wurde gefunden, dass ein harmonisches Potential die Energieabhängigkeit vom Verbiegungswinkel gut beschreibt.

Mit den quantenchemischen Methoden DFT (B3LYP-Funktional) und CC2 wurde die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren PDI und TDI untersucht. Zum ersten Mal wurden dabei *coupled cluster*-Rechnungen auf das Problem der elektronischen Kopplung angewandt. Das Ziel dieser Rechnungen war es, die Abweichungen zwischen den auf Einzelmolekülebene gemessenen und den nach der Förster-Theorie vorhergesagten EET-Raten [30–32] zu verstehen. Dabei wurde besonders auf die Gültigkeit der Dipol-Dipol-Näherung und die Rolle der molekularen Brücke eingegangen. Dafür wurde von A. Köhn das Programm *intact* entwickelt, mit dem die elektronische Kopplung zwischen zwei Übergangsdichten sowohl in der Dipol-Dipol-Näherung als auch vollständig berechnet werden kann. Somit war es möglich, die Grenzen der Dipol-Dipol-Näherung für die Wechselwirkung von PDI und TDI auszuloten. Es wurde gefunden, dass bei Donor-Akzeptor-Abständen kleiner 5 nm signifikante Abweichungen von der Förster-Theorie auftreten. Dabei konnte die volle Kopplung je nach relativer Ausrichtung der Chromophore sowohl größer als auch kleiner sein als die Dipol-Dipol-Kopplung. Über die elektronische Kopplung der isolierten Chromophore ließen sich die oben genannten Abweichungen der EET-Raten von den Förster-Raten jedoch nur partiell erklären. Deshalb wurde auch der Einfluss der die Chromophore verknüpfenden Oligophenylene-Brücken auf die elektronische Kopplung betrachtet.

Die Brückenbeiträge zur Kopplung wurden in die Rechnungen durch Einbeziehen von Phenyl-Gruppen untersucht. Dies führte zu einer deutlichen Verstärkung der Kopplung, die auf die Polarisierbarkeit der Phenyl-Gruppen zurückgeführt werden können. Bei diesem Effekt, der eng mit dem Einfluss eines dritten Körpers auf den Energietransfer zwischen zwei Chromophoren [183] verwandt ist, tragen besonders die höheren Multipolterme bei. Inzwischen wurde dieses Ergebnis von Chen et al. aufgegriffen und der Einfluss eines polarisierbaren dielektrischen Mediums auf die elektronische Kopp-

lung systematisch untersucht [184]. Für Landungstransfer zu oder von der Brücke wurde in den hier vorgestellten Rechnungen keine Indizien gefunden. Unter Berücksichtigung der vollen Kopplung und der Brücke konnte für PDI-7Ph-TDI der experimentell gemessene Mittelwert für die EET-Raten reproduziert werden. Für PDI-3Ph-TDI wurde zwar eine gegenüber der Förster-Näherung um einen Faktor von ca. 3.5 erhöhte EET-Rate berechnet, es blieb allerdings noch ein Faktor von ca. 2.5 gegenüber den experimentellen Raten offen. Diese verbleibende Abweichung konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

4.3 Die Geometrie der Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI

Ein wichtiger Punkt für das Verständnis des EET-Prozesses in den untersuchten Diaden ist die Geometrie der Moleküle. Für die Förster-Theorie spielt die Lage der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor, die mit dem Orientierungsfaktor κ^2 beschrieben wird, eine entscheidende Rolle. Die relative Lage der Chromophore in den kovalent verknüpften Diaden bestimmt zudem den Abstand der Chromophor-Mittelpunkte R_{DA} . Dieser Parameter hat erheblichen Einfluss auf die elektronische Kopplung der Chromophore und geht in der Förster-Theorie mit der sechsten Potenz ein (vgl. Abschnitt 2.2.4).

Die Oligophenyl-Spacer der untersuchten Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI werden generell als recht starre, folglich formbeständige Stäbchen betrachtet [22]. Für *p*-Terphenyl wird eine weitestgehend lineare Konformation erwartet [185]. Allerdings wurde in vorangegangenen Untersuchungen für das über eine *p*-Terphenyl-Brücke verknüpfte PDI-3Ph-TDI eine um 22° zentrierte Verteilung für den Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten gefunden [186], die in Abb. 4.27 auf S. 117 dargestellt ist. Diese Abweichungen von der Kollinearität wurden versuchsweise auf den Einfluss der heterogenen Polymermatrix und einer daraus folgenden Auslenkung der Übergangsdipolorientierungen gegenüber der langen Molekülachse zurückgeführt [186]. Mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen zum Einfluß externer Felder auf die Lage des Übergangsdipolmoment von PDI aus Abschnitt 4.2.1 konnte diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Dagegen ließen die Rechnungen zur Flexibilität des *p*-Terphenyl-Spacers in PDI-3Ph-TDI (Abschnitt 4.2.1) auf eine Auslenkung der mole-

kularen Geometrie aus der linearen Konformation schließen.

Hier werden Einzelmolekülexperimente mit modulierter Anregungspolarisation vorgestellt, die die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Diaden zueinander ermitteln. Die Experimente wurden in zwei verschiedenen Polymerumgebungen durchgeführt, um den Einfluss externer Felder zu überprüfen. In Kombination mit den vorgestellten quantenchemischen Rechnungen konnten die Ergebnisse der Experimente eindeutig interpretiert werden.

Experimentelles

Es wurden die Bichromophore PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI sowohl in PMMA als auch in Zeonex auf die relative Lage der Übergangsdipolmomente hin untersucht. Durch alternierende Anregung der beiden Chromophore mit linear polarisiertem Licht der Laserwellenlängen 488 nm (Bestrahlungsstärke $I_0 \approx 6 \text{ kW cm}^{-2}$) bzw. 635 nm ($I_0 \approx 3 \text{ kW cm}^{-2}$) konnten sowohl Donor- also auch Akzeptorchromophore unabhängig voneinander angeregt werden (siehe Abb. 4.24). Dabei wurde die lineare Anregungspolarisation mit Hilfe eines rotierenden $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchens gedreht. Infolge des schnellen Energietransfers bei Anregung des Donors mit 488 nm wurde für beide Anregungswellenlängen (fast) ausschließlich Akzeptor-Fluoreszenz erhalten.

Die detektierte TDI-Fluoreszenzintensität war damit ein direktes Maß für die polarisationsabhängige Anregungswahrscheinlichkeit (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die beiden La-

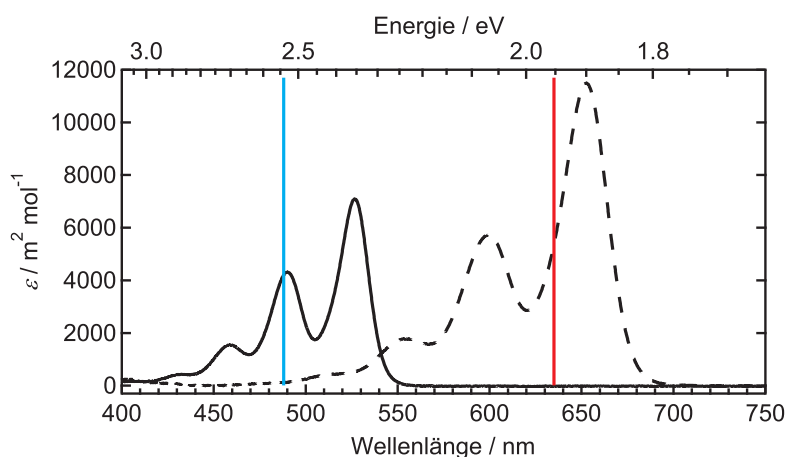


Abbildung 4.24: Die Absorptionsspektren von PDI (durchgezogen) und TDI (gestrichelt) in Toluol. Zusätzlich ist die Lage der beiden Anregungswellenlängen 488 nm und 635 nm abgebildet.

serstrahlen wurden mit einer Frequenz von 0.4 Hz abwechselnd eingestrahlt und die TDI-Fluoreszenz mit einem Spektrographen mit CCD-Kamera sowie einer APD verfolgt. Photobleichprozesse konnten über die Spektren eindeutig identifiziert werden, während das APD-Fluoreszenzsignal die Analyse der zeitabhängigen Anregungswahrscheinlichkeit erlaubte. Die Details des experimentellen Aufbaus sind in Abschnitt 3.3.1 angegeben.

4.3.1 Ergebnisse und Datenanalyse

Eine experimentell erhaltene Zeitspur für PDI-3Ph-TDI in PMMA ist in Abb. 4.25 dargestellt. Die Anregungswellenlänge ist durch die Intensität der Fluoreszenz zu erkennen, da unterschiedliche Anregungsleistungen für die beiden Farben verwendet wurden. Für jedes Molekül wurden Zeitspuren von mehr als 30 s Dauer aufgenommen. Die Datensätze wurden in die Bereiche der jeweiligen Anregungswellenlänge aufgeteilt und unabhängig voneinander mit einer Funktion für die zeitabhängige Fluoreszenzintensität

$I_i(t) \propto \sin^2(\omega t + \phi_i)$ angepasst, wobei die Frequenz ω durch die Rotationsgeschwindigkeit des $\lambda/2$ -Plättchens gegeben war und die Phasen ϕ_i (mit $i = 1, 2$ für die beiden Anregungswellenlängen) die Information über die relative Orientierung der Absorptionsübergangsdipole enthielten. Es wurde für jedes Molekül die Phasendifferenz $\Delta\phi = |\phi_1 - \phi_2|$ berechnet, die ein Maß für die Abweichung von einer kollinearen Anordnung der Übergangsdipolmomente darstellt (vgl. 3.3.1). Die Genauigkeit der so erhaltenen Phasendifferenzen wurde zu $\pm 1-2^\circ$ abgeschätzt.

Die experimentell erhaltenen Phasendifferenzen sind in den Histogrammen in Abb. 4.26 aufgetragen. Die hier vorgestellte Methode erlaubte eine einfache Datenakkumulation: Es wurden jeweils etwa 300 Moleküle von beiden Diaden in den unterschiedlich polaren Polymermatrizen PMMA und Zeonex betrachtet, um eventuelle Einflüsse der Umgebung zu untersuchen. Für PDI-3Ph-TDI wurden breite, gaußförmige Verteilungen um 0° erhalten, für PDI-7Ph-TDI fast gleichförmig verteilte Phasendifferenzen. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit wurden keine Unterschiede in den Verteilungen der Phasendifferenzen $\Delta\phi$ für die beiden Polymermatrizen gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit den quantenchemischen Rechnungen aus Abschnitt 4.2.1, aus denen hervorging, dass in der Umgebung induzierte elektrische Felder keinen Einfluß auf die Lage der Übergangsdipole haben. Es wird deshalb im Folgenden

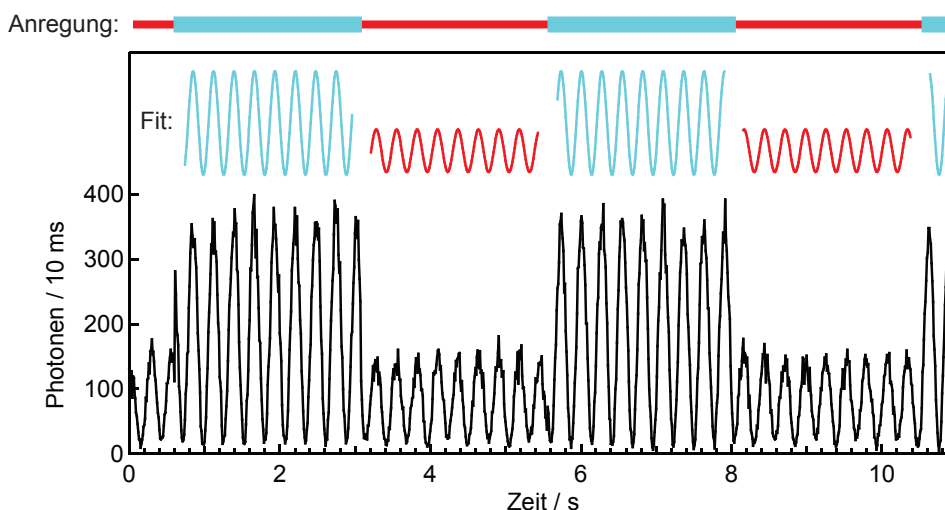


Abbildung 4.25: Experimentelle Zeitspur eines PDI-3Ph-TDI-Moleküls unter alternierender, polarisationsmodulierter Anregung mit den beiden Wellenlängen 488 nm und 635 nm. Es sind zusätzlich der Anregungszyklus und die Anpassung mit Funktionen $\propto \sin^2(\omega t + \phi_i)$ für die beiden Wellenlängen dargestellt.

davon ausgegangen, dass der Winkel zwischen den Übergangsdipolen dem Winkel zwischen den langen Molekülachsen der Chromophore entspricht.

Es war zu beachten, dass $\Delta\phi$ einer 2D-Projektion des echten 3D-Winkels ψ zwischen den Übergangsdipolmomenten in die Probenebene entspricht (vgl. Abschnitt 3.3.1). Daher wurden für die Interpretation mittels Monte-Carlo-Simulationen 2D-Projektionen $\nu(\Delta\phi)$ aus 3D-Winkelverteilungen $g(\psi)$ (s.u., Gl. (4.3)) generiert. Es wurde ein *Random Walk*-Ansatz [187] verwendet, der mit einem zufällig orientierten Übergangsdipolvektor für PDI startete. Im nächsten Schritt der Simulation wurde die Orientierung des TDI-Übergangsdipolmoments gewürfelt, allerdings mit einem festen Winkel ψ zwischen den Vektoren. ψ wurde dabei aus der Verteilung $g(\psi)$ zufällig gezogen. Schließlich wurde aus der so ermittelten dreidimensionalen Anordnung der Übergangsdipolmomente die 2D-Projektion in die (vorher festgelegte) Probenebene berechnet. Diese Prozedur wurde für jede betrachtete Verteilung $g(\psi)$ 10^6 mal wiederholt.

Als Modell für die Flexibilität von PDI-3Ph-TDI wurde folgender Ansatz gewählt: Der Energieaufwand E_ψ für das Verbiegen der *p*-Terphenyl-Brücke um den Winkel ψ gegenüber der linearen Geometrie wurde mit einem harmonischen Potential genähert:

$$E_\psi = \gamma\psi^2. \quad (4.1)$$

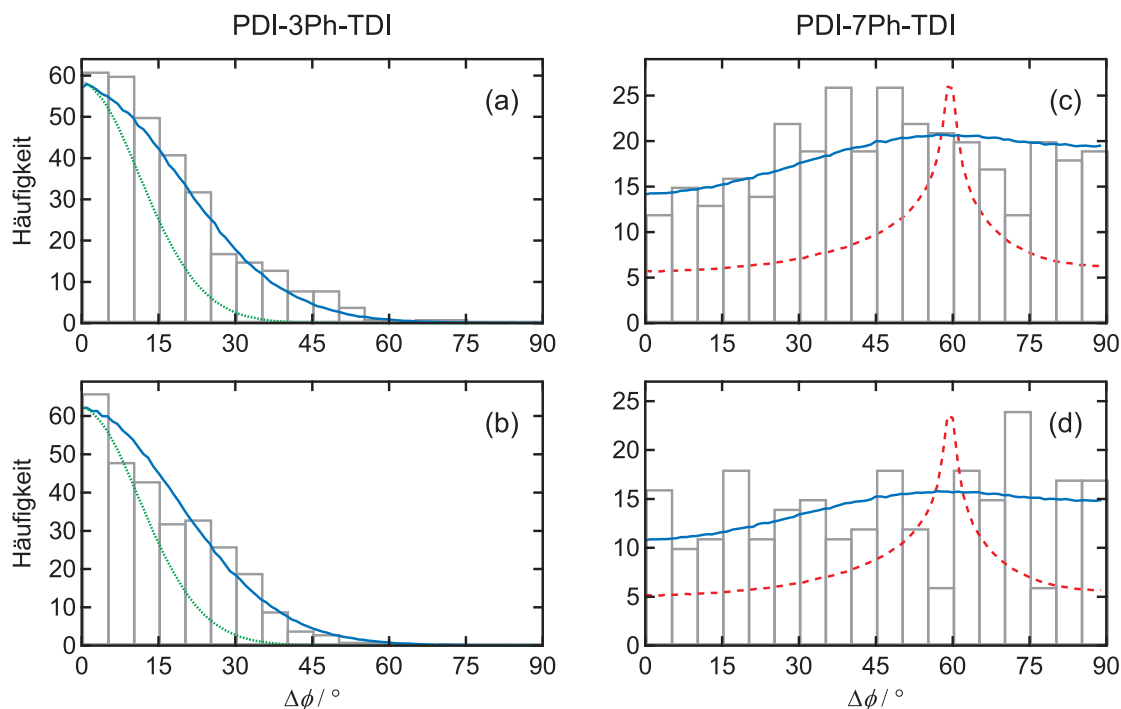


Abbildung 4.26: Histogramme der experimentell ermittelten Phasendifferenzen $\Delta\phi$. Für PDI-3Ph-TDI in PMMA (a) und Zeonex (b) sind zusätzlich Anpassungen an die Daten (durchgezogene, blaue Linien), sowie die erwartete Verteilung für die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltene Flexibilität (grün gepunktet) eingezeichnet. Für PDI-7Ph-TDI in PMMA (c) und Zeonex (d) sind zusätzlich die Verteilung für eine starre Geometrie (rot gestrichelt) sowie die Verteilung, für die angenommene Flexibilität (blau durchgezogen, s. Text) dargestellt.

Die Steifigkeitskonstante γ wurde dabei aus der experimentellen Verteilungen für $\Delta\phi$ bzw. den quantenchemischen Rechnungen extrahiert (s. u.). Die Wahrscheinlichkeitsdichte in Abhängigkeit von ψ beträgt nach Boltzmann $p(E_\psi) \propto \exp(-E_\psi/RT)$ (mit $T = 298$ K). Um die Abhängigkeit von ψ zu erhalten, wurde eine Variablentransformation durchgeführt:

$$g(\psi)d\psi = p(E)dE . \quad (4.2)$$

Für die Verteilung der Winkel ergab sich so aus den Gl. (4.1) und (4.2) eine Gamma-Funktion

$$g(\psi) \propto \psi \exp\left(-\frac{\gamma}{RT} \psi^2\right) . \quad (4.3)$$

In den Monte-Carlo-Simulationen wurden aus Verteilungen $g(\psi)$ die zugehörigen 2D-

Projektionen $v(\Delta\phi)$ berechnet. Über eine Anpassungsprozedur für die Verteilungen $v(\Delta\phi)$ an die experimentellen Daten von PDI-3Ph-TDI wurden die Steifigkeitskonstanten $\gamma = 3.93 \text{ J mol}^{-1}$ für PMMA und $\gamma = 4.07 \text{ J mol}^{-1}$ für Zeonex erhalten. Diese Werte entsprechen mittleren Abweichungen von einer kollinearen Übergangsdipol-Ausrichtung um $\langle\psi\rangle = 22^\circ$ (PMMA) bzw. $\langle\psi\rangle = 21^\circ$ (Zeonex). Die jeweiligen Verteilungen $v(\Delta\phi)$ sind in Abb. 4.26(a) und (b) als blaue Linien eingezeichnet. Zum Vergleich wurde eine feste Geometrie mit $\psi = 0^\circ$ simuliert, die zu einer δ -Funktion für $v(\Delta\phi)$ an der Stelle $\Delta\phi = 0^\circ$ führt.

Diese Ergebnisse weisen auf eine Flexibilität des *p*-Terphenyl-Spacers hin, der als Ausschnitt aus einer Poly(*p*-phenylen)-Kette angesehen werden kann. Somit konnte vom Oligomer *p*-Terphenyl auf die Steifigkeit des Polymers geschlossen werden. Die Persistenzlänge L_a ist ein Maß für die Steifigkeit eines Polymers. Im Modell einer persistenten Kette (auch: *wormlike chain*) wird die Persistenzlänge errechnet, indem die räumlichen Ausrichtungen von benachbarten Kettensegmenten korreliert werden [188]. Mit zunehmendem Abstand (im Sinne einer vollständig gestreckten Kette) ΔL zwischen zwei Segmenten nimmt diese Korrelation ab, was über Gleichung (4.4) ausgedrückt werden kann [188]:

$$\left\langle \cos \left(\alpha \frac{\pi}{180^\circ} \right) \right\rangle = e^{-\Delta L/L_a} . \quad (4.4)$$

Hierbei ist α der Winkel zwischen der räumlichen Anordnung zweier Segmente. Ein Monomer des Polymers Poly(*p*-phenylen) besteht aus einem Phenyl-Ring und einer Einfachbindung, wobei die Flexibilität durch die Einfachbindungen gegeben ist. Aufgrund der Anzahl von Einfachbindungen muss deshalb angenommen werden, dass das Segment, das die Brücke von PDI-3Ph-TDI repräsentiert, aus vier Poly(*p*-phenylen)-Monomeren besteht, obwohl in der Brücke nur drei Phenyl-Ringe vorhanden sind. Da eine Polymerkette aus einzelnen Segmenten zusammengesetzt wird, konnte die Flexibilität $g(\psi)$ eines einzelnen Segmentes genutzt werden, um auf die Flexibilität des Polymers zu extrapolieren.

Mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulationen wurde $g(\psi)$ mit dem experimentell erhaltenen Mittelwert der Steifigkeitskonstante $\gamma = 4.0 \text{ J mol}^{-1}$ berechnet. Aus den quantenchemischen Rechnungen auf Dichtefunktional-Niveau (BP/SVP) zur Gleichgewichtsgeometrie von PDI-3Ph-TDI (Abschnitt 4.2.2) wurde die Länge eines Brückensegments bestehend aus vier *p*-Phenylen-Monomeren zu $L_{seg} = 1.74 \text{ nm}$ berechnet, woraus eine Monomer-Länge von $L_M = 0.435 \text{ nm}$ folgt. Nach Mittelung über 10^6 Simulationen wur-

de eine Persistenzlänge von $L_a = 18.5$ nm erhalten, was 10.6 Segmenten bzw. 42.5 *p*-Phenylene-Monomeren entspricht. Die Flexibilität eines *p*-Phenylene-Monomers konnte nach

$$\cos \psi_M = 1 + \frac{L_M}{L_a} \quad (4.5)$$

berechnet werden [189]. Im Mittel führt eine Monomer-Einheit zu einer Abweichung von $\psi_M = 12.4^\circ$ von der linearen Geometrie, wobei zu beachten ist, dass sich die Verbiegungen von hintereinander gereihten Monomeren gegenseitig aufheben können. Als Persistenzlänge für *p*-Phenylene wurde aus den hier vorgestellten Messungen $L_a = 19$ nm erhalten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [190–192]. Experimentelle Studien zur Steifigkeit von Poly(*p*-phenylene) ergaben Persistenzlängen von 13 nm [190] und 28 nm [191], während eine Molekulardynamik-Rechnung eine Persistenzlänge von 22 nm lieferte [192].

Aus diesen Ergebnissen konnte auch auf die Flexibilität von PDI-7Ph-TDI geschlossen werden [31]. Dabei wurde für die *m*-Phenylene-Gruppe des Spacers die gleiche Flexibilität angenommen, wie für die *p*-Phenylene-Gruppen. In 10^7 Monte-Carlo-Simulationen wurde das Molekül aus den einzelnen Bausteinen zusammengesetzt, wobei die Einfachbindungen im Mittel die aus der obigen Analyse erhaltene Abweichung $\psi_M = 12.4^\circ$ von der linearen Geometrie aufwies. Die resultierenden 2D-Projektionen $\nu(\Delta\phi)$ sind in Abb. 4.26(c) und (d) als blaue, durchgezogene Linien dargestellt. Diese Verteilung gibt die experimentellen Daten recht gut wieder. Eine starre Geometrie mit $\psi = 60^\circ$ führte dagegen zur rot gestrichelten Verteilung, die deutlich von den experimentellen Resultaten abweicht.

4.3.2 Diskussion und Einfluss auf EET-Raten

Durch die Kombination von experimentellen Messungen und quantenchemischen Rechnungen konnte die Flexibilität der mit Oligophenylene-Brücken verknüpften Diaden bestimmt werden. Von experimenteller Seite wurde dabei mittels polarisationsabhängiger Messungen an einzelnen Molekülen die Orientierung der beiden Chromphore bestimmt. Die quantenchemischen Rechnungen aus den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 bestätigten den experimentellen Befund, dass die Umgebungseinflüsse auf die Lage der Übergangsdipole in den Rylendiimiden vernachlässigbar sind. Die Farbstoffe stellen al-

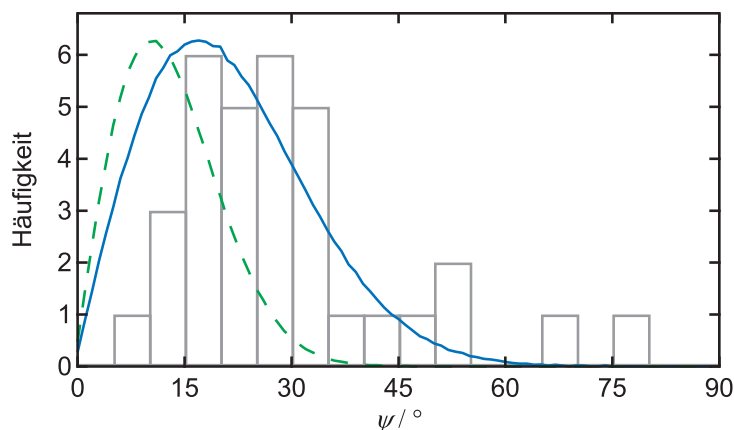


Abbildung 4.27: Die Verteilung der von Hübner et al. [186] ermittelten Winkel ψ für PDI-3Ph-TDI in Zeonex. Diese Verteilung ist in guter Übereinstimmung mit der hier gemessenen Flexibilität, deren entsprechende Verteilung $g_{ex}(\psi)$ als blaue Linie aufgetragen ist. Zum Vergleich ist die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltene Verteilung $g_{QCC}(\psi)$ (grün gestrichelt) dargestellt.

so ideale Sonden dar, um mittels polarisationsaufgelöster Messungen Rückschlüsse auf die Geometrie zu ziehen. Die hier vorgestellte Methode kann somit verwendet werden, um die Flexibilität und Geometrie anderer Brücken zu untersuchen. Eine Erweiterung zur Untersuchung der Konformationsdynamik einzelner Moleküle ist ebenfalls möglich.

Die hier über die Modulation der Anregungspolarisation erhaltene Winkelverteilung für PDI-3Ph-TDI deckt sich mit den Werten, die in früheren Messungen von Hübner et al. für 33 PDI-3Ph-TDI-Moleküle in Zeonex erhalten wurden [186]. Ein Vergleich der Verteilungen ist in Abb. 4.27 aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass mit der Methode von Hübner et al. direkt der 3D-Winkel ψ gemessen werden konnte, weshalb ein Vergleich mit den simulierten Verteilungen $g(\psi)$ aufgetragen ist. Die blaue Linie entspricht dabei der aus den Experimenten erhaltenen Flexibilität und die grün gestrichelte Linie den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen. Es wird deutlich, dass die Zahl der untersuchten Moleküle (etwa 600 PDI-3Ph-TDI-Moleküle) in den hier vorgestellten Messungen im Vergleich zur früheren Arbeit [186] deutlich höher ist, da die Datenanalyse weniger Zeit in Anspruch nimmt.

Der Einfluss der molekularen Flexibilität auf die EET-Raten ist in Abb. 4.28 dargestellt (aus [31]). Aus den Monte-Carlo-Simulationen wurden von G. Hinze Verteilungen $P(\kappa^2/R_{DA}^6)$ generiert und an den Mittelwerten der gemessenen und der Förster-Ratenverteilungen zentriert. Die Breiten der simulierten Verteilungen für die EET-

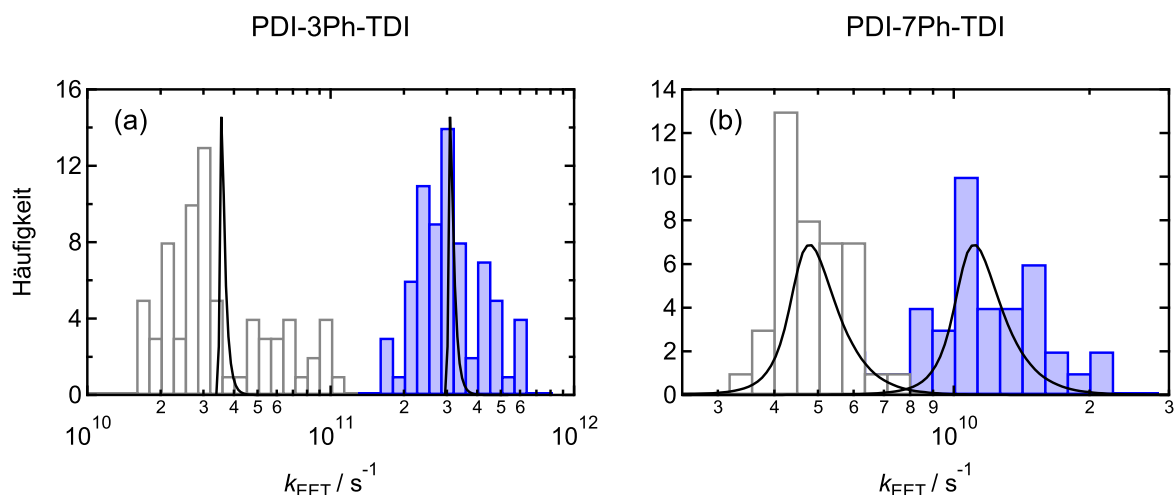


Abbildung 4.28: Verteilungen der EET-Raten für (a) PDI-3Ph-TDI und (b) PDI-7Ph-TDI aus [31]. Die gemessenen Raten sind blau dargestellt, die nach der Förster-Theorie ermittelten Raten grau. Die Verteilungen der Monte-Carlo-Simulationen für die Flexibilität sind schwarz eingezeichnet.

Raten sind also nur durch die (in diesem Kapitel gemessene) Flexibilität der Moleküle beeinflusst. Die in Abb. 4.28 aufgetragenen, nach der Förster-Theorie ermittelten Raten-Verteilungen (grau) wurden bei festem Orientierungsfaktor κ^2 und Abstand R_{DA} ermittelt. Wie in [30–32] beschrieben, berücksichtigen sie den jeweiligen spektralen Überlapp der individuellen Moleküle, also den Einfluss der statischen Unordnung. Die gemessenen EET-Raten (blau) berücksichtigen intrinsisch sowohl die Geometrie des jeweiligen Moleküls als auch den Einfluss der Umgebung.

Für beide Diaden hoben sich im Mittel die Variationen des Orientierungsfaktors κ^2 und des Abstandes R_{DA} gegenseitig auf, so dass die Abweichungen von der gemessenen Raten von den „Förster-Raten“ nicht auf die Flexibilität der Spacer zurückgeführt werden können. Für PDI-3Ph-TDI in (a) wurden im Vergleich zu den gemessenen und nach Förster berechneten EET-Raten schmale Verteilungen erhalten. Die Breite der Ratenverteilungen stammt hier aus den Variationen des spektralen Überlapps, die infolge der inhomogenen Verbreiterung der optischen Übergänge bei tiefen Temperaturen groß sind.

Für die Verteilungen der Transfer-Raten von PDI-7Ph-TDI (Abb. 4.28(b)) spielte die molekulare Flexibilität dagegen eine größere Rolle. Die aus den Simulationen zum Einfluss der Flexibilität auf die EET-Raten erhaltenen Verteilungsbreiten sind vergleichbar mit der der Förster-Verteilung. Da die Förster-Verteilung für eine feste Geometrie von PDI-7Ph-TDI berechnet wurde, ist deren Breite nur auf die Variation des spektralen

Überlapps zurückzuführen [31]. Bei diesem Molekül tragen also sowohl die Flexibilität als auch die Variation des spektralen Überlapps signifikant zur Verteilungsbreite der gemessenen EET-Raten bei.

4.4 Gezielte Erzeugung von Doppelanregungen in den Diaden

Die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI stellen im Sinne von EET Donor-Brücke-Akzeptor-Systeme dar: Nach Anregen von PDI wird die elektronische Energie schnell zu TDI übertragen, das ein Photon emittiert. Dieser Prozess wurde in jüngster Zeit mittels Einzelmolekülexperimenten [30–32] und quantenchemischen Rechnungen (Abschnitt 4.2.3 und [111]) eingehend untersucht.

In diesem Abschnitt werden nun Experimente vorgestellt, die aufzeigen, welche Prozesse stattfinden, wenn sich beide Chromophore gleichzeitig im angeregten Zustand befinden. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, kann dann der EET-Prozess nicht mehr stattfinden, da sich der Akzeptor nicht im Grundzustand befindet. Allerdings kann trotzdem elektronische Energie im Sinne von Singulett-Singulett-Annihilation (SSA, Abschnitt 2.2) übertragen werden. Hierbei gehen der SSA-Donor in den Grundzustand und der SSA-Akzeptor in einen höheren angeregten Singulett-Zustand über. Ist dagegen die Rate für den SSA-Prozess klein gegenüber der Fluoreszenzrate des EET-Donor-Chromophors, kann dieser fluoreszieren. Dieses Phänomen ist in der Literatur als exzitonische Blockade (*exciton blockade*) bekannt [54, 193–195].

Experimentelles

Die Experimente wurden an einzelnen PDI-3Ph-TDI-, PDI-7Ph-TDI-, sowie TDI-Molekülen durchgeführt. Es wurden zwei gepulste Laser verwendet, um die beiden Chromophore möglichst selektiv anzuregen, s. Abb. 4.29. Zur Anregung von TDI wurde eine Laserdiode mit der Wellenlänge 635 nm (rote Anregung) gewählt, für PDI ein frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser mit der Wellenlänge 523 nm (grüne Anregung) bzw. ein modengekoppelter Argon/Krypton-Ionen-Laser, der bei der Wellenlänge 520 nm lief (vgl. Abschnitt 3.2.2).³ Beide Laser wurden zirkular polarisiert eingestrahlt. Um

³Der Nd:YLF Laser musste wegen einer Betriebsstörung ausgetauscht werden.

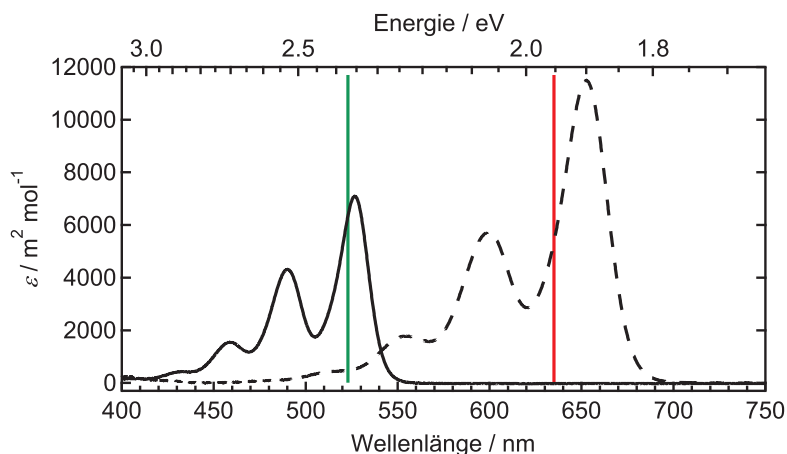


Abbildung 4.29: Die Absorptionsspektren von PDI (durchgezogen) und TDI (gestrichelt) in Toluol. Zusätzlich sind die Wellenlängen 523 nm und 635 nm der beiden zur Anregung der Moleküle verwendeten Laser abgebildet.

TDI möglichst zu sättigen, wurde der rote Laser nahe seiner maximalen Ausgangsleistung ($P_{\max} \approx 10$ mW) betrieben, während die grüne Anregungsleistung deutlich kleiner war, um schnelles Photobleichen von PDI zu vermeiden. Allerdings hatten die grünen Pulse auch eine geringe Wahrscheinlichkeit, TDI direkt anzuregen (vgl. Tabelle 4.12 und Abb. 4.29).⁴ Während der Messungen wurde der Probenraum mit einem gleichmäßigen Argon-Strom gespült, um Sauerstoff-induziertes Photobleichen zu verringern [70–72, 74].

Es wurden verschiedene Anregungssequenzen implementiert, die sich in der Pulsabfolge unterschieden. Dabei wurde der grüne Laser als Triggerquelle (40 MHz Repetitionsrate) verwendet. Während der grüne Laser bezüglich Intensität und zeitlicher Abfolge in allen Sequenzen konstant betrieben wurde, wurden die roten Pulse relativ zu den grünen mittels einer elektronischen Verzögerungsstrecke verschoben oder ganz ausgeschaltet (für die experimentelle Realisation s. Abschnitte 3.3.2 und 3.3.3). Insgesamt wurden drei verschiedene Pulssequenzen (A, B, C), die in Abb. 4.30 dargestellt sind, implementiert. In Sequenz A wurden nur grüne Pulse zur Anregung verwendet, der rote Laser wurde dabei mittels eines elektronischen Shutters blockiert. In der zweiten Sequenz (B) wurden beide Laser zur Anregung verwendet, wobei die Pulse einen Abstand von 12.5 ns hatten. Dagegen wurde Sequenz C so gewählt, dass beide Chromophore möglichst gleichzeitig im angeregten Zustand vorliegen. Dafür wurde der

⁴Es wurde deshalb auch eine alternative Anregung bei 471 nm in Betracht gezogen. Diese resultierte aber in äußerst schnellem Photobleichen des PDI-Chromophors, das eine Datenakkumulation unmöglich machte.

Tabelle 4.12: Bestrahlungsstärke I_0 und Anregungswahrscheinlichkeit pro Puls q für die verwendeten Wellenlängen. q wurde über den Absorptionsquerschnitt der Chromophore berechnet.

λ / nm	I_0 / (kW/cm ²)	q (PDI)	q (TDI)
523	7	0.11	0.008
635	64	0	~ 1

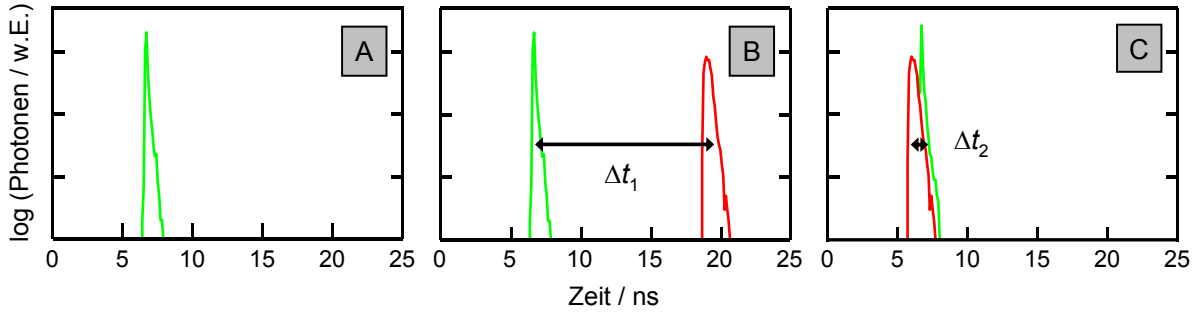


Abbildung 4.30: Instrumentenfunktionen der drei implementierten Anregungssequenzen. Während Sequenz A wurden die Moleküle nur mit grünen Pulsen (523 bzw. 520 nm) angeregt. Während den Sequenzen B und C wurde der rote Laser (635 nm) zugeschaltet. Die Zeitabstände der Pulsmaxima waren $\Delta t_1 = 12.5$ ns für A und $\Delta t_2 = -0.7$ ns für B.

rote Puls 0.7 ns vor dem grünen Puls geschaltet. Dieser Abstand ergab sich aus einer Abschätzung über die zeitliche Form des roten Pulses und die Fluoreszenzabklingzeit von TDI. Hierbei wurde die maximale Population des S_1 -Zustandes von TDI bei Eintreffen des grünen Pulses errechnet. Der zeitliche Verlauf des grünen Pulses wurde als Delta-Funktion approximiert. Aus der zeitlichen Form des roten Pulses $R(t)$ wurde dann über die Faltung

$$P^{\text{TDI}}(t_g) = \int R(t) \exp\left(-\frac{t-t_g}{\tau_{fl}^{\text{TDI}}}\right) dt \quad (4.6)$$

die zeitabhängige (nicht normierte) Populationswahrscheinlichkeit $P^{\text{TDI}}(t_g)$ am TDI zum Zeitpunkt t_g des Eintreffens des grünen Pulses berechnet, wobei τ_{fl}^{TDI} die Fluoreszenzabklingzeit von TDI ist. Das Maximum von $P^{\text{TDI}}(t_g)$ ergab sich bei einem Pulsabstand von 0.7 ns.

Die drei Anregungssequenzen wurden in einem Zyklus hintereinandergeschaltet (A: 1.0 s, B: 0.5 s, C: 0.5 s), der sich mit einer Frequenz von 0.5 Hz wiederholte. In Abb. 4.31(a) ist das detektierte Signal der Reflexion des Anregungslichtes an der Probe zu sehen. Bei diesem Test wurde der eben beschriebene Anregungszyklus eingestrahlt und

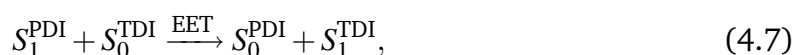
das Anregungslicht stark abgeschwächt. Über diese Messung wurde verifiziert, dass die Laserintensitäten durch das elektronische Schalten der Pulsabstände nicht beeinflusst wurden.

Im Detektionsstrahlengang wurde das Licht über einen 50:50-Strahlteiler aufgeteilt. Eine Hälfte der Photonen wurde auf einen Spektrographen mit angekoppelter CCD-Kamera gelenkt, die andere Hälfte auf zwei APDs (vgl. Abb. 3.1). Vor den beiden APDs wurde das Licht wiederum mittels eines dichroitischen Strahlteilers (Semrock FF650) in PDI- (530 – 600 nm) und TDI-Emissionsanteile (> 650 nm) aufgespalten. Die Zeitspuren wurden im PicoHarp-TTTR-Modus (vgl. Abschnitt 3.2.3) aufgenommen, so dass Fluoreszabklingkurven aus den Zeitspuren generiert werden konnten. Vor den APDs wurden Bandpass-Filter angebracht, um sicherzustellen, dass nur Photonen, die von den entsprechenden Chromophoren emittiert wurden, gemessen wurden. Der Aufbau wurde mittels stark fluoreszierender Polymerkugeln (Durchmesser etwa 0.1 μm , TetraSpeck, Molecular Probes) getestet. Es wurde mit dem grünen Laser eingestrahlt und die Fluoreszenzspektren und APD-Zählraten verglichen. Die Spektren zeigten sowohl unterhalb als auch oberhalb von dem (von den optischen Bauteilen) blockierten Wellenlängenbereich (600 – 650 nm) das Fluoreszenzsignal der Polymerkugeln. Das Verhältnis der mit der CCD-Kamera detektierten Fluoreszenzintensitäten dieser beiden Bereiche stimmte mit dem Verhältnis der APD-Zählraten überein.

4.4.1 Analyse des anregungsabhängigen Fluoreszenzsignals

Auf einzelne TDI-Moleküle angewendet, führte der Anregungszyklus trivialerweise zu keinem Signal auf dem PDI-Kanal (Abb. 4.31(b)). Während den Sequenzen B und C wurde nahezu gleichintensive TDI-Fluoreszenz detektiert, die während Sequenz A wieder auf das Untergrundsignal abfiel. Die direkte Anregung von TDI durch den grünen Laser war infolge der kleinen Anregungswahrscheinlichkeit (vgl. Tabelle 4.12) nur in wenigen Fällen eindeutig beobachtbar.

Dahingegen änderte sich das Fluoreszenzsignal von PDI-3Ph-TDI im TDI-Kanal beträchtlich in Abhängigkeit von der Anregungssequenz, wie in Abb. 4.31(c) zu sehen ist. Die grüne Anregung in Sequenz A führt zu quantitativem EET von PDI zu TDI [31]:



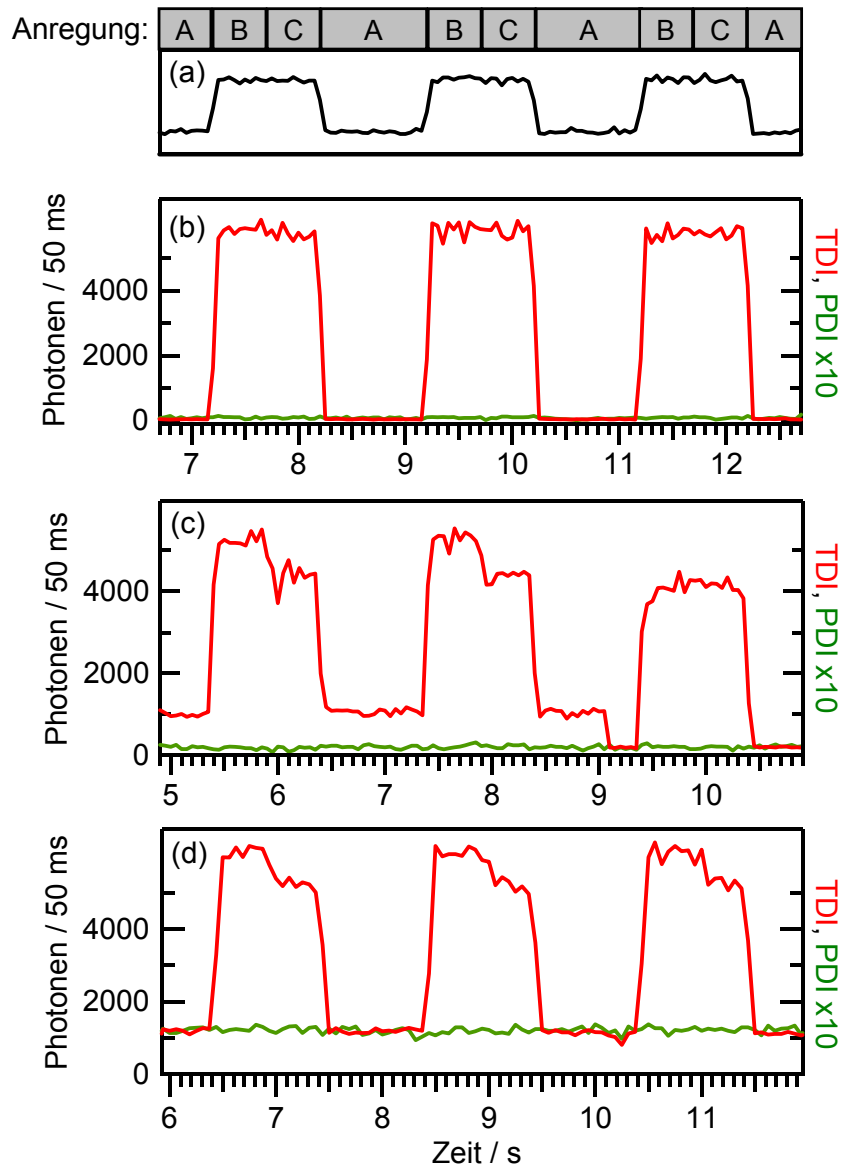


Abbildung 4.31: Experimentelle Zeitspuren bei Anregung mit den Pulssequenzen A, B und C aus Abb. 4.30. Die Reflexion des Laserlichts in (a) spiegelt die zeitlich integrierte Anregungsintensität wider. (b) Ein einzelnes TDI-Molekül. (c) Die Diade PDI-3Ph-TDI zeigte über den gesamten Anregungszyklus hinweg kein Fluoreszenzsignal auf dem PDI-Kanal (zehnmals vergrößert dargestellt). Die TDI-Emission war dagegen stark abhängig von der Pulssequenz. Verglichen mit Sequenz B fiel die Fluoreszenzintensität während C aufgrund von effizienter SSA deutlich ab. (d) Bei PDI-7Ph-TDI wurde ein konstantes Signal auf dem PDI-Kanal (zehnmals vergrößert) registriert. Auch hier bewirkt SSA die im Vergleich zu B verminderte TDI-Emissionsintensität in der Sequenz C.

weshalb nur TDI-Emission erhalten wurde. Das Dazuschalten des roten Lasers in Sequenz B resultierte in einem erhöhten TDI-Fluoreszenzsignal. In dieser Sequenz wurden die rote und die grüne Anregungsenergie über den TDI-Chromophor emittiert, da zu jedem Zeitpunkt maximal eine elektronische Anregung im Molekül vorlag. Dagegen wurden bei Anregungssequenz C beide Pulse nahezu gleichzeitig eingestrahlt. Obwohl die Intensitäten der beiden Pulse im Vergleich zu Sequenz B unverändert blieben, war eine deutliche Abnahme des Fluoreszenzsignals im TDI-Kanal sichtbar. Daraus folgt, dass die Signalreduktion auf die Änderung der zeitlichen Pulsfolge zurückzuführen ist.

In keiner der Sequenzen wurde Fluoreszenz im PDI-Kanal detektiert. In Übereinstimmung hiermit zeigten auch die Fluoreszenzspektren keine PDI-Fluoreszenz. Von 207 untersuchten PDI-3Ph-TDI-Molekülen waren 83 über mehrere Anregungszyklen stabil und zeigten die beschriebene Abhängigkeit von der Pulssequenz. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität wird auf effektive SSA zurückgeführt. Sobald beide Chromophore im ersten angeregten Zustand sind, findet SSA statt. Der Energie-Akzeptor des SSA-Prozesses durchläuft $S_n \rightarrow S_1$ -Relaxation, so dass eine der beiden Anregungen gelöscht wird und nur noch ein Fluoreszenzphoton emittiert werden kann.

Die Zeitspuren wurden nachträglich in Abschnitte, die den drei Anregungssequenzen zugeordnet werden konnten, aufgeteilt. So konnten die zugehörigen Fluoreszenzraten ermittelt werden. Die sequenzabhängigen Hintergrundzählraten wurden nach dem vollständigen Photobleichen bestimmt. Für den in Abb. 4.31(c) abgebildeten Fall wurden im Mittel in Sequenz A 1030, in B 5273 und in C 4384 Photonen pro 50 ms im TDI-Kanal detektiert. Bei diesen Werten wurde das Hintergrundsignal der jeweiligen Anregungssequenz abgezogen. Während Sequenz C wurden im Schnitt also 889 Photonen pro 50 ms weniger detektiert als in Sequenz B. Nimmt man an, dass bei jeder Anregung des PDI-Chromophors der TDI-Chromophor im ersten angeregten Zustand vorlag, erhält man eine SSA-Effizienz von $\eta_{\text{SSA}} = 889/1030 = 86\%$ (s.a. Gl. (4.19)). Da (in Sequenz C) keinerlei Signal im PDI-Kanal detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass der SSA-Prozess nahezu quantitativ abläuft. Dagegen wurden keine Hinweise auf eine exzitonische Blockade [54] gefunden, die eine erhöhte PDI-Fluoreszenz zur Folge gehabt hätte.

Aufgrund des größeren Abstandes der Chromophore laufen Energietransfer-Prozesse in PDI-7Ph-TDI generell langsamer ab als in PDI-3Ph-TDI. Der EET von PDI zu TDI verläuft nicht quantitativ [31], so dass Donor-Fluoreszenz in der Zeitspur erhalten wurde (Abb. 4.31(c)). Die PDI-Fluoreszenz blieb über den gesamten Anregungszyklus

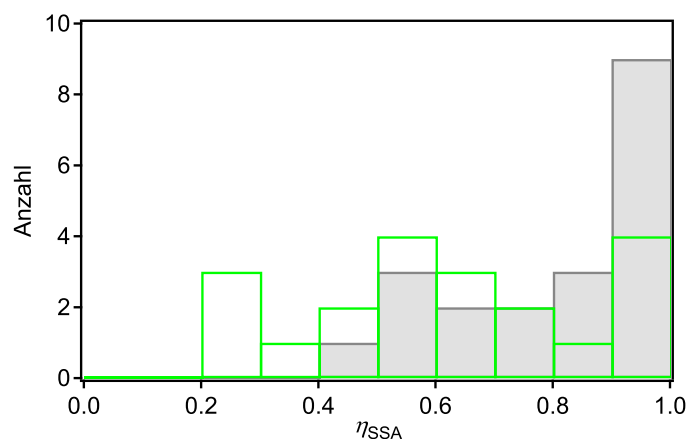


Abbildung 4.32: Verteilungen der aus den Experimenten nach Gl. (4.19) ermittelten SSA-Effizienzen η_{SSA} für jeweils 20 Moleküle PDI-3Ph-TDI (grau) und PDI-7Ph-TDI (grün).

konstant. Dies deutet darauf hin, dass SSA und EET in dem Molekül in etwa gleich schnell ablaufen. Über die Fluoreszenzzählraten ergibt sich nach Gl. (4.19) eine SSA-Effizienz von $\eta_{SSA} = 79\%$ für das abgebildete Beispiel. Auch bei den Messungen an PDI-7Ph-TDI wurden keine Hinweise auf eine exzitonische Blockade gefunden.

Für jeweils 20 zufällig ausgewählte Moleküle wurde die oben beschriebene Analyse zur Ermittlung der SSA-Effizienzen η_{SSA} des Fluoreszenzsignals durchgeführt. Die Verteilungen für beide Diaden sind in Abb. 4.32 als Histogramme dargestellt. Im Fall von PDI-3Ph-TDI wurden mehr Fälle mit hoher SSA-Effizienz gefunden als für PDI-7Ph-TDI. Die Verteilung von PDI-7Ph-TDI ist breiter und hat auch Einträge im Bereich 20 – 30%. Dies kann zum Teil auf die schon angesprochenen geometrischen Unterschiede der Diaden und den daraus folgenden Konsequenzen für die jeweilige Energietransfer-Dynamik zurückgeführt werden. Wie im Zusammenhang mit Gl. (4.19) auf S. 134 diskutiert wird, sind die gemessenen SSA-Effizienzen allerdings auch stark davon abhängig, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein (roter) Puls eine Anregung in dem untersuchten Molekül erzeugte. Während in PDI-3Ph-TDI die beiden Übergangsdipolmomente in erster Näherung kollinear ausgerichtet sind, ist dies bei PDI-7Ph-TDI nicht der Fall. Daraus folgt, dass je nach Lage eines PDI-7Ph-TDI-Moleküls in der Probe das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten für die beiden Chromophore variieren kann. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass für beide Diaden keine erhöhte PDI-Fluoreszenz während Anregungssequenz C detektiert wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der SSA-Prozess prinzipiell deutlich schneller abläuft als die konkurrierenden Fluoreszenzprozesse (vgl. auch Abschnitt 4.4.2).

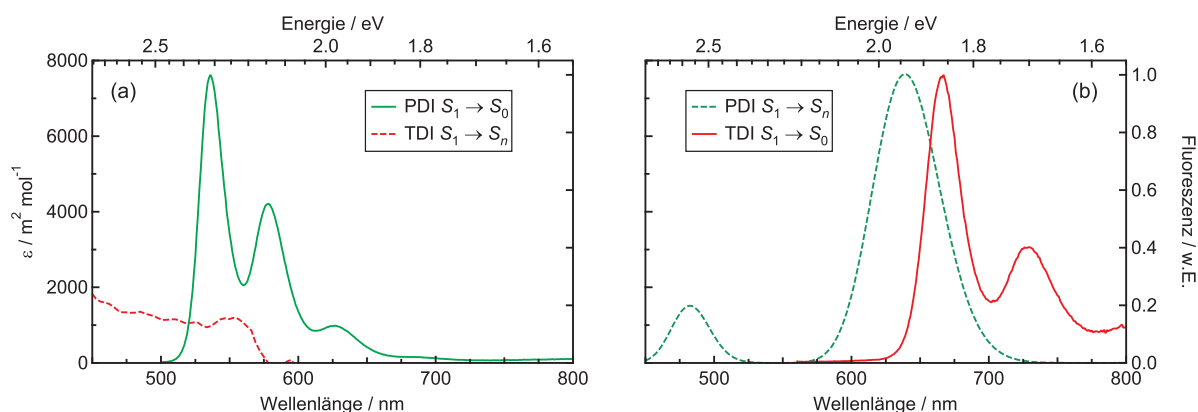
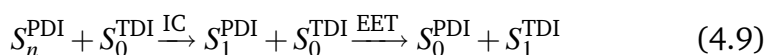
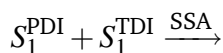


Abbildung 4.33: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der für den Überlapp der beiden möglichen SSA-Pfade nötigen elektronischen Übergänge in PDI-3Ph-TDI. Für SSA zu TDI nach Gl. (4.8) ist der spektrale Überlapp des $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsspektrums von TDI [196] mit der PDI-Fluoreszenz entscheidend und in (a) aufgetragen. (b) SSA zu PDI nach Gl. (4.9) erfordert entsprechend Überlapp des PDI $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsspektrums (aus [42]) mit dem Fluoreszenzspektrum von TDI.

Prinzipiell kann SSA in den Diaden in zwei Richtungen ablaufen:



Infolge des schnellen EET von PDI zu TDI ist nicht sofort ersichtlich, ob SSA nach Pfad (4.8) oder (4.9) verläuft. Allerdings gibt es eindeutige Hinweise für Pfad (4.9), die im Folgenden diskutiert werden. Ein Vergleich des spektralen Überlapps der SSA-Pfade ist in Abb. 4.33 zu sehen. Relativ zum EET nach Gl. (4.7) ergibt sich für SSA nach Pfad (4.8) ein fünffach erniedrigter spektraler Überlapp bzw. für Pfad (4.9) der doppelte Wert. Das $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsspektrum von TDI wurde in der Gruppe von Prof. J. Wachtveitl (Universität Frankfurt a.M.) gemessen, während das $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorptionsspektrum von PDI aus Literaturstelle [42] verwendet wurde. Für letzteres ergab sich eine Polarisation des für den spektralen Überlapp entscheidenden Übergangs entlang der langen Molekülachse [42], dagegen blieb diese Frage für die $S_1 \rightarrow S_n$ -Übergänge von TDI offen. Unter Berücksichtigung der Fluoreszenzlebenszeit und Quantenausbeute von TDI ergibt sich für SSA von TDI zu PDI eine Transferzeit nach Förster von 6 ps (PDI-3Ph-TDI) bzw. 100 ps (PDI-7Ph-TDI). Unter der Annahme, dass auch der für SSA von PDI zu TDI entscheidende $S_1 \rightarrow S_n$ -Übergang von TDI ent-

Tabelle 4.13: Photobleichereignisse von PDI in den Diaden in Abhängigkeit von der Anregungssequenz. Bei den Prozentangaben wurde die relative Dauer der Anregungssequenzen (A:B:C $\hat{=}$ 2:1:1) berücksichtigt. Es sind zusätzlich die Anzahl der Moleküle angegeben, die mehrere Anregungszyklen beobachtbar waren, sowie der Anteil, bei denen eindeutig zuerst PDI ausbleicht.

	Moleküle	Bl.: PDI	A	B	C
PDI-3Ph-TDI	83	52	13 (14%)	10 (22%)	29 (64%)
PDI-7Ph-TDI	110	75	21 (16%)	14 (22%)	40 (62%)

lang der langen Chromophorachse polarisiert ist, können für den SSA-Prozess von PDI zu TDI Transferzeiten nach Förster von 50 ps (PDI-3Ph-TDI) bzw. 800 ps (PDI-7Ph-TDI) berechnet werden.

Darüber hinaus wurde das Photobleichen der Chromophore betrachtet. Es ist bekannt, dass TDI deutlich photostabiler als PDI ist und diese Eigenschaft auch in den Diaden erhalten bleibt [31, 74]. Dieses Verhalten wurde hier bestätigt. Mit dem vorgestellten Experiment konnte das Photobleichen der beiden Chromophore verfolgt werden. Nach selektivem Photobleichen von PDI wurde das Fluoreszenzmuster einzelner TDI-Moleküle aus Abb. 4.31(b) wiedergefunden: Verschwinden des Fluoreszenzsignals in Anregungssequenz A und konstante Emission während der Sequenzen B und C. Ein Beispiel für Photobleichen ist in Abb. 4.31(c) bei ca. 9.1 s zu sehen. Hier blich PDI während der Sequenz A.

Unter Vernachlässigung von SSA wurde erwartet, dass das Photobleichen des PDI-Chromophors unabhängig von der Anregungssequenz stattfindet, da PDI über den kompletten Anregungszyklus mit konstanter Intensität durch den grünen Laser angeregt wurde. Werden also die PDI-Photobleichereignisse den Anregungssequenzen zugeordnet, wird in dieser Näherung eine Gleichverteilung erwartet. Dabei muss noch berücksichtigt werden, dass Anregungssequenz A doppelt so lange angewendet wurde wie B bzw. C. Interessanterweise wurde stattdessen gefunden, dass in mehr als der Hälfte der Fälle PDI in der Sequenz C ausbleicht (s. Tabelle 4.13). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass durch SSA nach Gl. 4.9 (zumindest kurzfristig) ein höher angeregter Zustand des PDIs populierte wurde, aus dem der Photobleichprozess stattfinden kann. Im Vergleich zu Sequenz B ist die Bleichwahrscheinlichkeit in C somit fast dreimal erhöht. Dieses Verhalten bestätigt die gängige Vorstellung, dass höhere angeregte Zustände Photobleichen begünstigen [71]. So wurde von Eggeling et al. gefunden, dass die Quanteneffizienz des Bleichprozesses stark von der eingestrahlten Anregungsintensität abhängt [197]. Dieses Verhalten wurde in einem Modell berücksichtigt, in

dem den verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen Ratenkonstanten für den Bleichprozess zugeordnet wurden. Für die Photostabilität der Farbstoffe Rhodamin-6G und Tetramethylrhodamin in Wasser ergaben sich aus Messungen im Rahmen dieses Modells (kombinierte) Ratekonstanten für das Photobleichen aus dem S_n und T_n , die fast 6 Größenordnungen größer waren, als die für den Photobleich-Prozess aus dem S_1 - und T_1 -Zustand [197]. Mit der gleichen Begründung wird erklärt, dass sich die Photobleichwahrscheinlichkeit unter Zwei-Photonen-Anregung gegenüber einer Ein-Photonen-Anregung erhöht [198].

Allerdings ist nicht geklärt, ob der Photobleich-Prozess in einem Schritt oder über weitere Zwischenprodukte abläuft. Eventuell sind verschiedene Pfade möglich, darunter z.B. auch ein Weg über einen ladungsgetrenten Zustand [71]. In Abschnitt 4.4.3 wird die Beobachtung eines metastabilen Zwischenproduktes im Rahmen der hier beschriebenen Experimente dargestellt.

4.4.2 Kinetisches Modell

Um die SSA-Raten in den Diaden abzuschätzen, wurde ein kinetisches Modell verwendet. Die wichtigsten Zustände und Übergänge, die für diese Abschätzung berücksichtigt werden müssen, sind in Abb. 4.34 dargestellt. Es sind folgende Raten bekannt: $k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} = (3.8 \text{ ns})^{-1}$, $k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} = (3.2 \text{ ns})^{-1}$ und $k_{\text{EET}} = 3.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} = (2.8 \text{ ps})^{-1}$ für PDI-3Ph-TDI⁵ bzw. $k_{\text{EET}} = 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = (83 \text{ ps})^{-1}$ für PDI-7Ph-TDI [31]. Über den spektralen Überlapp (Abb. 4.33) wurde abgeschätzt, dass bei SSA die Energie bevorzugt zum PDI transferiert wird: $k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} \approx 10k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}$.

Eine Beschreibung entsprechend dem Schema in Abb. 4.34(a) führt zu Ratengleichungen, die Terme 2. Ordnung enthalten und deshalb keine einfache analytische Lösung gefunden werden kann. Um einen numerischen Ansatz zu umgehen, wurden Gesamtzustände des Moleküls mit der Nomenklatur

$$|G\rangle = |S_0^{\text{PDI}}S_0^{\text{TDI}}\rangle, |A_1\rangle = |S_1^{\text{PDI}}S_0^{\text{TDI}}\rangle, |A_2\rangle = |S_0^{\text{PDI}}S_1^{\text{TDI}}\rangle, |D\rangle = |S_1^{\text{PDI}}S_1^{\text{TDI}}\rangle$$

definiert, die in Abb. 4.34(b) schematisch dargestellt sind. $|G\rangle$ entspricht also dem Grundzustand, $|A_1\rangle$ einer Anregung auf PDI, $|A_2\rangle$ einer Anregung auf TDI und $|D\rangle$ dem

⁵Der Wert für k_{EET} bei Raumtemperatur wurde auf folgende Weise erhalten: Der Wert für die elektronische Kopplung wurde aus den quantenchemischen Rechnungen (mit Brücke) übernommen (Abschnitt 4.2.3) und der spektrale Überlapp aus den Raumtemperaturspektren [31].

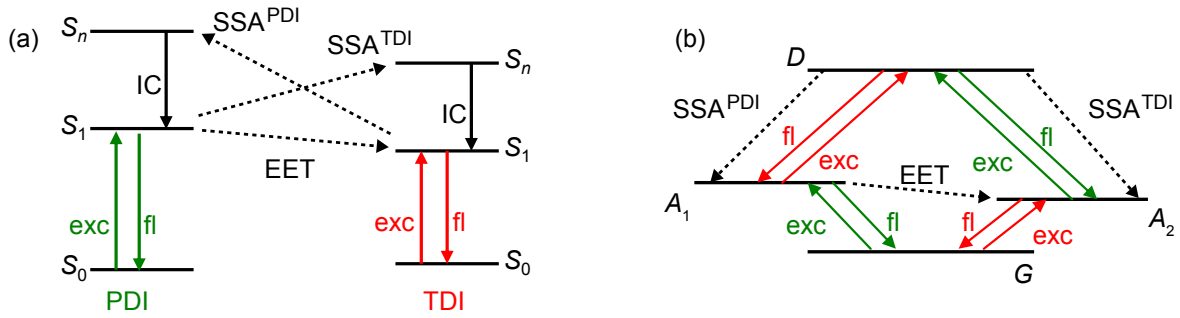


Abbildung 4.34: Schemata über die wichtigsten elektronischen Prozesse in den Diaden. Grüne Pfeile bezeichnen Übergänge am PDI, rote am TDI. Energietransferprozesse sind gepunktet dargestellt. (a) Die elektronischen Übergänge und Zustände an den beiden Chromophoren PDI und TDI. (b) Gesamtsystemzustände (s. Text).

doppelt angeregten Zustand. In dieser Beschreibung sind also alle Informationen über das System enthalten.

Nach der Kasha-Regel findet die Relaxation von S_n nach S_1 über innere Konversion (IC) und Schwingungsrelaxation sehr schnell statt [58], d.h. $k_{IC}^X \gg k_{sonstige}$. Diese Annahme führt zu direkter Population von $|A_1\rangle$ bzw. $|A_2\rangle$ durch SSA und ist in Abb. 4.34(b) berücksichtigt.

Für die Gesamtzustände ergeben sich dann die folgenden Ratengleichungen:

$$\frac{d[G]}{dt} = k_{fl}^{PDI}[A_1] + k_{fl}^{TDI}[A_2] \quad (4.10)$$

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -(k_{fl}^{PDI} + k_{EET})[A_1] + (k_{fl}^{TDI} + k_{SSA}^{PDI})[D] \quad (4.11)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_{fl}^{TDI}[A_2] + (k_{fl}^{PDI} + k_{SSA}^{TDI})[D] + k_{EET}[A_1] \quad (4.12)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -(k_{SSA}^{PDI} + k_{SSA}^{TDI} + k_{fl}^{PDI} + k_{fl}^{TDI})[D] \quad (4.13)$$

Hier bezeichnen die eckigen Klammern die Wahrscheinlichkeit, dass sich das betrachtete Molekül zum Zeitpunkt t in dem jeweiligen Zustand befindet.⁶ Mit Hilfe des Mathematikprogramms *Maxima* wurde eine allgemeine Lösung mit den Anfangsbedingungen $[G(t=0)] = g = 1 - (a_1 + a_2 + d)$, $[A_1(t=0)] = a_1$, $[A_2(t=0)] = a_2$ und $[D(t=0)] = d$ bestimmt, die aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang (S. 177) angegeben ist. Unter der Annahme, dass unendlich kurze Pulse auf vollständig rela-

⁶In einer Ensemblebetrachtung entsprechen die eckigen Klammern der Konzentration der Teilchen im jeweiligen Zustand.

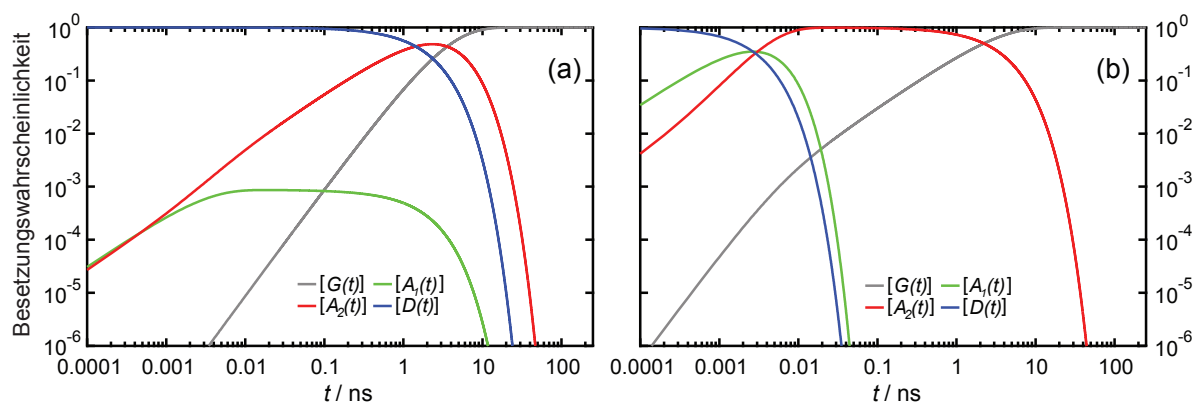


Abbildung 4.35: Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Molekül in einem bestimmten Zustand befindet, aufgetragen gegen die Zeit nach der Anregung beider Chromophore. (a) Zeitverlauf ohne SSA und (b) Zeitverlauf mit SSA.

xierte Moleküle treffen, kann die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Zustände mit der Zeit verfolgt werden. In Abb. 4.35 ist der Zeitverlauf für ein Molekül aufgetragen, das sich zum Zeitpunkt der Anregung im Zustand $|D\rangle$ befindet. Dieser Zustand wurde im Experiment in Anregungssequenz C gezielt präpariert.

Die Zeitverläufe sind exemplarisch für zwei SSA-Raten ($k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} = k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}} = 0$ in Abb. 4.35 (a) und $k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} = 10k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}} = k_{\text{EET}}$ in Abb. 4.35 (b)) dargestellt. Da SSA zum PDI mit einer Zeitkonstante von 2.8 ps abläuft, ist die Wahrscheinlichkeit, das Molekül wenige Piko-sekunden nach der Anregung in $|A_1\rangle$ zu finden, recht hoch. Schneller EET führt dann unmittelbar zur Population von $|A_2\rangle$, woraus das Molekül über Fluoreszenzzerfall in den Grundzustand übergeht.

Der Zusammenhang der Besetzungswahrscheinlichkeiten mit den im Experiment gemessenen Observablen (Fluoreszenzintensität von TDI und PDI) ist nicht sofort offensichtlich. Die detektierte Fluoreszenzintensität wurde im Experiment als Integral über viele Ereignisse betrachtet. Der Zustand $|A_2\rangle$ wird z.B. nur über Fluoreszenz depopuliert, deshalb steht dessen Besetzungswahrscheinlichkeit in Beziehung zur detektierten TDI-Fluoreszenz. TDI-Fluoreszenz kann aber prinzipiell auch aus Zustand $|D\rangle$ erhalten werden. Die Gesamtintensität der TDI-Fluoreszenz I^{TDI} setzt sich also aus den Anteilen dieser beiden Zustände zusammen: $I^{\text{TDI}} = I_{|D\rangle}^{\text{TDI}} + I_{|A_2\rangle}^{\text{TDI}}$. Im Folgenden wird zur Vereinfachung von einer Fluoreszenzquantenausbeute von TDI von 1 ausgegangen.

Da $|D\rangle$ über vier verschiedene Wege depopuliert werden kann (vgl. Abb. 4.34(b)), muss die TDI-Fluoreszenzintensität aus $|D\rangle$, $I_{|D\rangle}^{\text{TDI}}$, über die Raten dieser vier Prozesse

gewichtet werden

$$I_{|D\rangle}^{\text{TDI}} = \frac{d k_{\text{fl}}^{\text{TDI}}}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}} \cdot \quad (4.14)$$

Der Anteil der TDI-Fluoreszenz aus dem Zustand $|A_2\rangle$, $I_{|A_2\rangle}^{\text{TDI}}$, in Gl. (4.15) setzt sich entsprechend zusammen aus dem Teil der Population, die von $|D\rangle$ in $|A_2\rangle$ übergeht, und dem Teil, der von $|D\rangle$ nach $|A_1\rangle$ und dann über Energietransfer nach $|A_2\rangle$ übergeht. Der Energietransfer aus $|A_1\rangle$ zu $|A_2\rangle$ steht in Konkurrenz zu PDI-Fluoreszenz aus $|A_1\rangle$. Daraus ergibt sich

$$I_{|A_2\rangle}^{\text{TDI}} = a_2 + \frac{d(k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}})}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}} + \frac{k_{\text{EET}}}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{EET}}} \left(a_1 + \frac{d(k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}})}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}} \right) \cdot \quad (4.15)$$

Entsprechend gilt für die PDI-Fluoreszenzintensität $I^{\text{PDI}} = I_{|D\rangle}^{\text{PDI}} + I_{|A_1\rangle}^{\text{PDI}}$ mit

$$I_{|D\rangle}^{\text{PDI}} = \frac{d k_{\text{fl}}^{\text{PDI}}}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}} \quad (4.16)$$

$$I_{|A_1\rangle}^{\text{PDI}} = \frac{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}}}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{EET}}} \left(a_1 + \frac{d(k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}})}{k_{\text{fl}}^{\text{PDI}} + k_{\text{fl}}^{\text{TDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} + k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}} \right) \cdot \quad (4.17)$$

Die Fluoreszenzintensitäten der Chromophore der beiden Diaden sind in Abb. 4.36 in Abhängigkeit der SSA-Rate aufgetragen. Dabei wurde von Molekülen im doppelt angeregten Zustand $|D\rangle$ ($g = a_1 = a_2 = 0$, $d = 1$), sowie $k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}} = 10k_{\text{SSA}}^{\text{TDI}}$ ausgegangen. Die Fluoreszenzintensitäten wurden pro Chromophor auf die Anzahl der Anregungsphotonen normiert, d.h. ohne SSA wird eine (normierte) Gesamtintensität von 2 erhalten. Dabei muss beachtet werden, dass, sofern TDI vor PDI emittiert, schneller EET auftritt. Aus den ähnlichen Fluoreszenzlebenszeiten folgt, dass ohne SSA ca. die Hälfte der Photonen, die das PDI anregen, über den TDI-Chromophor emittiert wird. Die Fluoreszenzraten der beiden Chromophore und die EET-Rate bestimmen den genauen Anteil. Schnelle SSA löscht dagegen bis zu 50% der Gesamtfluoreszenz $I_{\text{tot}} = I^{\text{PDI}} + I^{\text{TDI}}$. Ein genauerer Vergleich der PDI-Fluoreszenzintensitäten (Abb. 4.37) zeigt den Einfluss

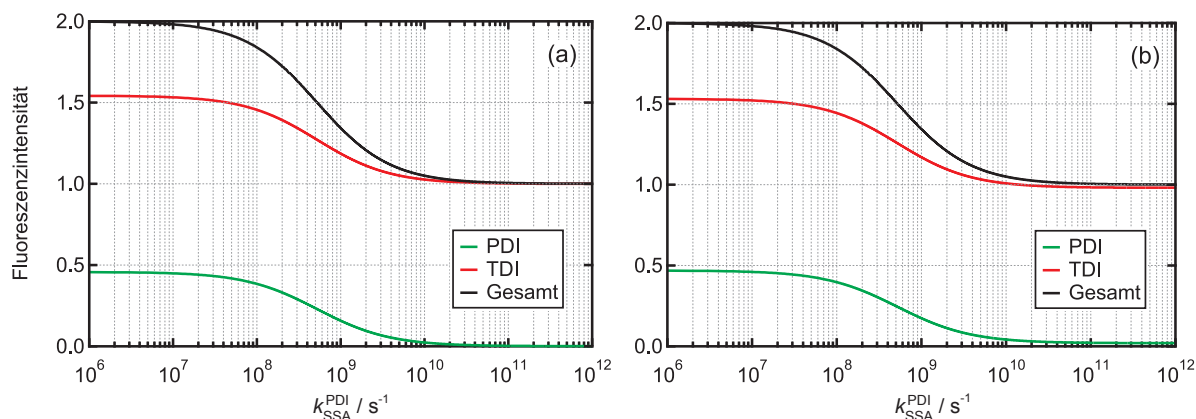


Abbildung 4.36: Fluoreszenzintensitäten der Chromophore in Abhängigkeit der SSA-Rate, sofern das Molekül in $|D\rangle$ vorliegt für (a) PDI-3Ph-TDI ($k_{\text{EET}} = 3.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) und (b) PDI-7Ph-TDI ($k_{\text{EET}} = 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$).

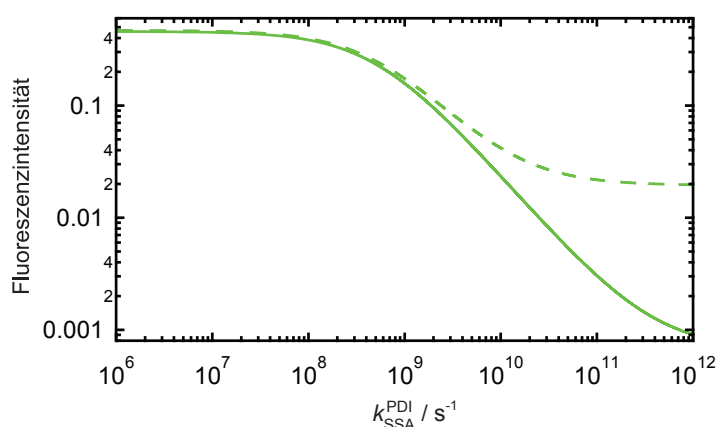


Abbildung 4.37: Vergrößerung der in Abb. 4.36 dargestellten PDI-Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit der SSA-Rate (durchgezogen: PDI-3Ph-TDI, gestrichelt: PDI-7Ph-TDI).

der unterschiedlich schnellen EET-Raten der beiden Moleküle auf. Bei sehr schneller SSA emittiert PDI-3Ph-TDI nur über TDI, die PDI-Emission ist vollständig gelöscht. Dies gilt nicht für PDI-7Ph-TDI. Da SSA bevorzugt zum PDI hin abläuft und $|A_1\rangle$ populiert, verbleibt dort auch bei sehr schneller SSA noch ein kleiner Teil PDI-Fluoreszenz. Dies wurde auch im Experiment beobachtet (vgl. Abb. 4.31(d)). Für kleinere EET-Raten (nicht abgebildet) werden entsprechend höhere Anteile von PDI-Fluoreszenz erhalten.

Wird von niedrigeren Anregungswahrscheinlichkeiten für $|D\rangle$ entsprechend den experimentellen Bedingungen (vgl. Tabelle 4.12) ausgegangen, ändern sich die Verläufe der Fluoreszenzintensitäten in Abb. 4.36 qualitativ nicht. Unabhängig von den Anregungswahrscheinlichkeiten können dagegen die SSA-Raten aus der gelöschten Fluoreszenz abgeschätzt werden, wie im vorangegangenen Abschnitt angedeutet wurde.

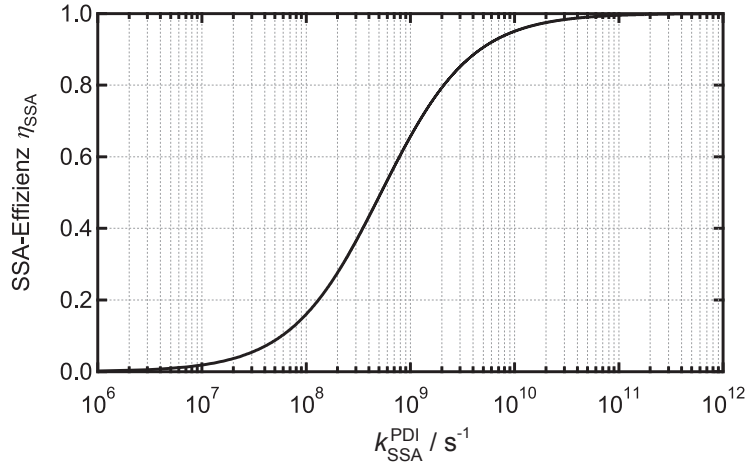


Abbildung 4.38: Die SSA-Effizienz η_{SSA} für die Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI in Abhängigkeit der SSA-Rate.

Der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzlöschung und der SSA-Rate ist in Abb. 4.38 dargestellt. Dabei wird die SSA-Effizienz η_{SSA} aus der Gesamtintensität I_{tot} wie folgt berechnet:

$$\eta_{SSA}(k_{SSA}) = \frac{(1 + d) - I_{tot}(k_{SSA})}{d}. \quad (4.18)$$

η_{SSA} ist unabhängig von der Anregungswahrscheinlichkeit und der EET-Rate. η_{SSA} entspricht also dem Anteil der Doppelanregungen, der durch SSA gelöscht wird. Im Experiment kann η_{SSA} aus dem Vergleich zwischen den detektierten Fluoreszenzphotonen in den drei Anregungssequenzen errechnet werden. Die roten Pulse erzeugen eine bestimmte Anzahl von Fluoreszenzphotonen, die durch den Vergleich der Anregungssequenzen A und B ermittelt werden kann, da hier keine Doppelanregungen vorliegen. Der Zustand $|D\rangle$ wird nur in Sequenz C erzeugt. Folglich kann aus den Sequenzen A und B errechnet werden, wieviele Fluoreszenzphotonen durch grüne und rote Pulse im Experiment erzeugt werden. Dann entspricht die Differenz der in B und C emittierten Photonen ($I_{SeqB} - I_{SeqC}$) der Anzahl der Ereignisse, bei denen SSA stattfindet.

Die in Sequenz A emittierten Photonen I_{SeqA} stellen ein Maß für die Anzahl durch die grünen Pulse am PDI erzeugten Anregungen dar. Es kann somit auf die Anzahl der Doppelanregungen geschlossen werden, wenn davon ausgegangen wird, dass in Sequenz C jeder rote Puls eine Anregung am TDI erzeugte. Aus der Differenz der Fluoreszenzzählraten in den Anregungssequenzen B (keine SSA, da keine Doppelanregungen) und C (SSA) relativ zur Fluoreszenzzählrate in Sequenz A kann also auf die

SSA-Effizienz geschlossen werden:

$$\eta_{\text{SSA}} = \frac{I_{\text{SeqB}} - I_{\text{SeqC}}}{I_{\text{SeqA}}} \quad (4.19)$$

In den in Abb. 4.31 dargestellten Beispielen waren die Werte für η_{SSA} 86% für PDI-3Ph-TDI und 79% für PDI-7Ph-TDI. Mit Abb. 4.38 können diese Werte direkt den SSA-Raten $k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}}(\text{PDI-3Ph-TDI}) \geq 3.2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ und $k_{\text{SSA}}^{\text{PDI}}(\text{PDI-7Ph-TDI}) \geq 1.9 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ zugeordnet werden. Dabei ist zu beachten, dass davon ausgegangen wurde, dass in Sequenz C jede Anregung am PDI-Chromophor durch den grünen Puls zum doppelt angeregten Zustand $|D\rangle$ führt. Gilt diese Annahme bezüglich der Anregung nicht vollständig, kann η_{SSA} nicht mehr wie oben beschrieben ausgerechnet werden, da dann die tatsächliche SSA-Effizienz höher ist. Daraus resultieren entsprechend höhere SSA-Raten. Bezogen auf das Experiment muss deshalb beachtet werden, dass jeder rote Puls eine endliche Wahrscheinlichkeit hatte, TDI *nicht* anzuregen. Darüber hinaus kann am TDI ein Fluoreszenzzerfall stattgefunden haben, bevor der grüne Puls eintrifft. Aus diesen Gründen stellen die ermittelten Werte untere Grenzen für die tatsächlichen SSA-Raten dar.

4.4.3 Beobachtung eines reversiblen Zwischenzustandes

Neben der in den vorigen Abschnitten beschriebenen anregungssequenzabhängigen Fluoreszenzmodulation wurde für den Bichromophor PDI-7Ph-TDI wiederholt ein reversibles Einbrechen der Fluoreszenz um ca. 50% beobachtet, das sich über mehrere Anregungszyklen erstrecken konnte. Ein Beispiel einer Zeitspur dieses Verhaltens, das im Folgenden als „Zwischenzustand“ (ZZ) bezeichnet wird, ist in Abb. 4.39(a) dargestellt. Nach dem bekannten Verhalten in den ersten 10 s Messzeit geht dieses Molekül in den ZZ über. Ca. 8 s später kehrt das Molekül in den ursprünglichen Fluoreszenzzustand zurück.⁷

Es wurden insgesamt 247 PDI-7Ph-TDI-Moleküle untersucht. Davon waren 110 Fälle photostabil genug, um mehrere Anregungszyklen zu durchlaufen. Der ZZ trat in 48 dieser 110 (44%) untersuchten PDI-7Ph-TDI-Moleküle mit einer mittleren Dauer von 17 s auf. In wenigen Fällen trat der ZZ in einem Molekül zweimal auf, für ein

⁷Neben dem ZZ sind in dem dargestellten Beispiel weitere Photoblink-Prozesse, z.B. zu den Zeiten ~ 7.7 s, ~ 18 s und ~ 19.6 s in Abb. 4.39(a), beobachtet worden. Dieses Photoblinken unter gepulster Anregung wurde von M. Haase untersucht [74] und hier für beide Diaden beobachtet.

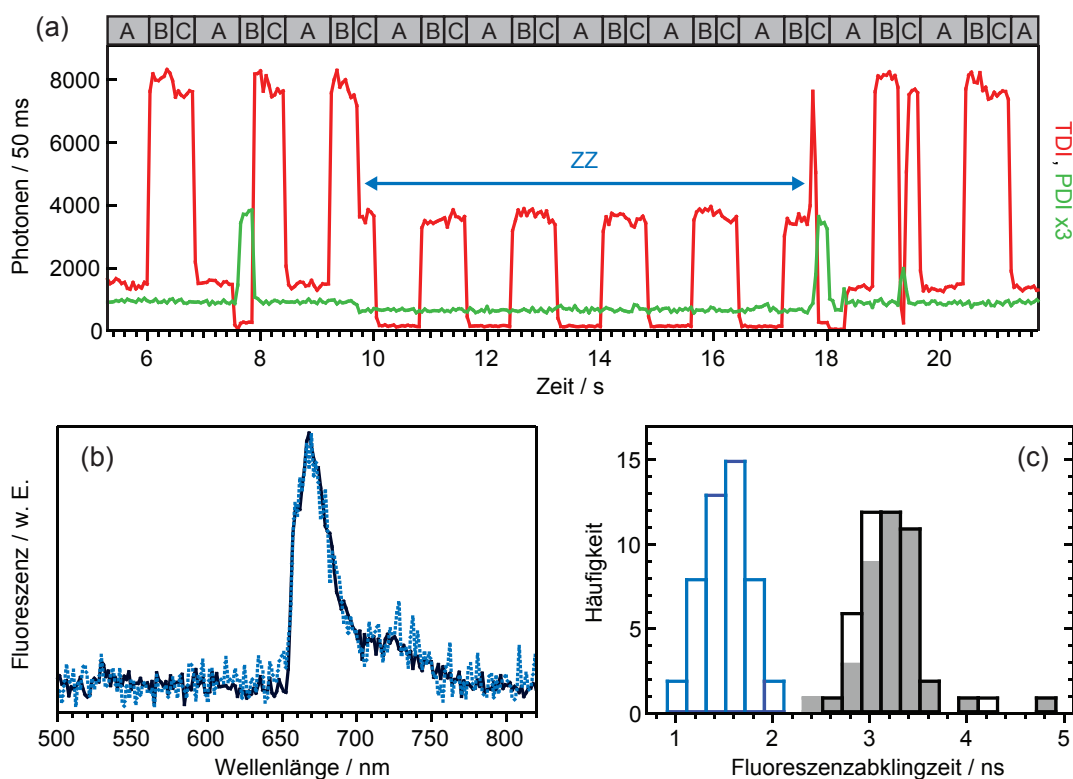


Abbildung 4.39: Zwischenzustand (ZZ) in PDI-7Ph-TDI. (a) Fluoreszenzzeitspur. Während des ZZ fällt das Signal im TDI-Kanal um etwa 50%, im PDI-Kanal auf den (in diesem Fall recht hohen) Untergrundwert ab. (b) Emissionsspektren vor (schwarz, durchgezogen) und während des ZZ (blau, gepunktet). Der verwendete dichroitische Strahlteiler ist undurchlässig im Bereich von ca. 600–650 nm. (c) Verteilung der Abklingzeiten vor (schwarz), während (blau) und nach (grau) dem ZZ.

Molekül sogar dreimal. 70% der Zwischenzustände waren komplett reversibel, d.h. das ursprüngliche Emissionsverhalten wurde nach dem ZZ wieder gefunden. In den anderen Fällen blieb mindestens ein Chromophor nach dem ZZ aus.

Die lange Lebensdauer des ZZ erlaubte eine genauere Analyse des Fluoreszenzverhaltens. Wie aus Abb. 4.39(a) ersichtlich, fiel während des ZZ die Zählrate im TDI-Kanal auf etwa die Hälfte ab und im PDI-Kanal (dreimal vergrößert) wurde nur noch Hintergrund detektiert. Weiterhin wurde durch die grünen Pulse keine Emission mehr erzeugt: In Anregungssequenz A blieb das Molekül dunkel und in den Sequenzen B und C war das detektierte Signal konstant. Das Emissionsspektrum (Abb. 4.39(b)) blieb allerdings in allen Fällen während des ZZ (blau gepunktet) unverändert zu dem Spektrum der Emission vor dem ZZ (schwarz durchgezogen).

Aus den Daten konnten weiterhin die Fluoreszenzabklingzeiten für verschiedene Zeit-

bereiche bestimmt werden. Während des ZZ verringerte sich die Abklingzeit um einen Faktor von ~ 2 . Die Verteilungen der Abklingzeiten vor (schwarz), während (blau) und nach (grau) dem ZZ sind in Abb. 4.39(c) dargestellt. Im Mittel wurden Fluoreszenzabklingzeiten von 3.1 ns (vor und nach ZZ) und 1.4 ns (während des ZZ) erhalten. Für die einzelnen Moleküle wiesen die Fluoreszenzabklingzeiten vor und nach dem ZZ die gleichen Werte auf (Pearson-Korrelationskoeffizient von 0.94), ein weiteres Indiz dafür, dass der ZZ vollständig reversibel abläuft.

Für PDI-3Ph-TDI wurde ein ähnliches Verhalten nur in 3 von 83 Fällen beobachtet, wobei die Fluoreszenzintensität fast ganz verschwand. Abklingzeiten und spektrale Informationen waren infolge der verringerten Emission in diesen Fällen nicht zugänglich.

Wie auch beim Photobleichen, das in Abschnitt 4.4.1 diskutiert wurde, konnte der Übergang eines PDI-7Ph-TDI-Moleküls aus dem normalen Emissionsmuster in den ZZ einer Anregungssequenz zugeordnet werden. Dabei ergab sich ein zu den Werten in Tabelle 4.13 sehr ähnliches Verhältnis von 16%:22%:62% für die Sequenzen A:B:C (unter Berücksichtigung der relativen Dauern der Anregungszyklen). Die Doppelanregung in Sequenz C, die zu SSA führt, erhöht damit auch die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in den ZZ. Es lässt sich schließen, dass der ZZ – ebenso wie das Photobleichen des PDI-Chromophors – bevorzugt durch den höher angeregten Zustand S_n des PDI bevölkert wird. Aus den experimentellen Beobachtungen lässt sich weiter folgern, dass während des ZZ der TDI-Chromophor intakt vorlag, seine Fluoreszenz allerdings zu einem gewissen Teil gelöscht wurde. Aus den Abklingzeiten vor τ_{vor} und während des ZZ τ_{ZZ} wurde die Löschrates τ_q^{-1} nach Gl. (4.20) bestimmt:

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{1}{\tau_{\text{ZZ}}} - \frac{1}{\tau_{\text{vor}}} \quad (4.20)$$

Im Mittel wurde so eine Löschrates von $\langle \tau_q \rangle^{-1} = (2.7 \text{ ns})^{-1}$ erhalten.

Der PDI-Chromophor emittierte dagegen während des ZZ nicht mehr und übertrug auch keine Energie zum TDI, da die Moleküle im ZZ während der Anregungssequenz A nicht fluoreszierten. Es wird daher angenommen, dass der ZZ durch eine lokale, transiente Modifizierung des PDIs hervorgerufen wurde. Es ist bekannt, dass PDI metastabile Radikal-Ionen bilden kann [173, 199, 200]. In Abb. 4.40 sind die Absorptionsspektren des PDI-Radikalanions und des -kations (aus [173]), sowie das Fluoreszenzemissionsspektrum von TDI in Toluol aufgetragen. Für den elektronischen Energietransfer

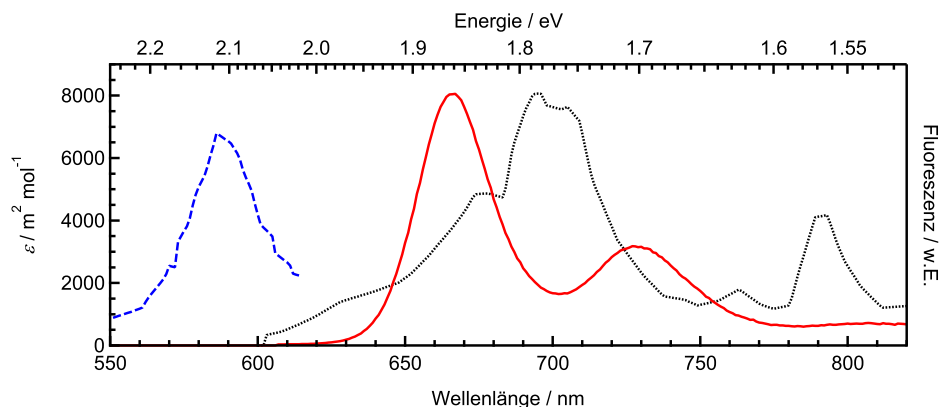


Abbildung 4.40: Absorptionsspektren des PDI-Kations (blau gestrichelt) und des PDI-Anions (schwarz gepunktet) aus Ref. [173], sowie das Fluoreszenzspektrum von TDI (rot) in Toluol.

von TDI zu $\text{PDI}^{\bullet-}$ lässt sich mit den Daten aus Abb. 4.40 nach Förster ein spektraler Überlapp und eine Transferrate abschätzen.

Aus den quantenchemischen Rechnungen zum PDI-Radikalanion aus Abschnitt 4.2.1 kann geschlossen werden, dass der Übergangsdipol des PDI-Anions entlang der langen molekularen Achse ausgerichtet ist. Daraus resultiert ein Orientierungsfaktor von $\kappa^2 = 2.5$. Aus der Förster-Theorie ergibt sich damit eine Transferzeit von 0.5 ns ($R_0 = 5.5$ nm), die für das beobachtete Verhalten zu schnell ist. Transferraten im Bereich der beobachteten Löschraten ergeben sich nur für $\kappa^2 = 0.5$. Aus dem Absorptionsspektrum des PDI-Kations (vgl. 4.40) ließ sich leider keine Transferrate abschätzen, da für den Wellenlängenbereich der TDI-Fluoreszenz keine Werte vorliegen. Wird das vorliegende Kationen-Spektrum als Gauß-Funktion angenähert, kann spekuliert werden, dass ein kleiner spektraler Überlapp möglich ist. Weiterhin wurden in den quantenchemischen Rechnungen noch weitere, erlaubte Übergänge des PDI-Kations gefunden (vgl. Abb. 4.10 auf S. 83), die zum spektralen Überlapp beitragen könnten. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die Bildung eines metastabilen PDI-Radikalkations als Ursache für den ZZ am wahrscheinlichsten.

Im Experiment wurde gefunden, dass sich die Lage des TDI-Emissionsspektrums während des ZZ nicht ändert. Um die Hypothese eines ionisierten PDIs zu überprüfen, wurde der Einfluss einer Punktladung am PDI auf das TDI-Spektrum abgeschätzt. Die elektrische Feldstärke am TDI wurde für eine PMMA-Umgebung ($n_D^{25} = 1.49$) und einen Abstand von 4.1 nm zu 3.9×10^7 V/m berechnet. Die quantenchemischen Rechnungen von G. Diezemann zum Einfluss von elektrischen Feldern auf den ersten elektronischen Übergang von PDI (s. Abschnitt 4.2.1) ergaben für vergleichbare Feldstärken Ände-

rungen im Spektrum von ca. 2 nm. Bei den hier durchgeführten Raumtemperatur-Einzelmolekülmessungen sind solche Änderungen im Bereich der üblichen Fluktuationen während einer Messung [74] und sind deshalb nicht experimentell signifikant. Daraus folgt, dass dieser Gesichtspunkt nicht gegen eine am PDI lokalisierte Ladung spricht.

In den Untersuchungen blieb unklar, wieso der ZZ nicht in PDI-3Ph-TDI gefunden wurde, obwohl es sich um die gleichen Chromophore handelt. Durch den kürzeren interchromophoren Abstand in PDI-3Ph-TDI gegenüber PDI-7Ph-TDI könnte der Löschprozess deutlich effektiver stattgefunden haben, so dass ZZ-Ereignisse nicht von sonstigen kollektiven Auszeiten, die unter gepulster Anregung in beiden Diaden auftraten (vgl. [74]), unterschieden werden konnten.

4.4.4 Fazit und Ausblick

Die Chromophore der Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI wurden selektiv mit zwei Laserpulsen angeregt. Anregen beider Chromophore zur gleichen Zeit induziert gezielt SSA. Bei diesem Energietransferprozess wird die Anregungsenergie vom TDI zum (schon angeregten) PDI übertragen und damit der Energietransferpfad umgekehrt. Der resultierende höher angeregte Zustand des PDI zerfällt nach der Kasha-Regel schnell zum S_1 , wobei ein Anregungsphoton thermalisiert wird. Es wurde weiterhin mit einem Pulsabstand angeregt, der deutlich größer als die Fluoreszenzlebenszeit der Diaden ist. In diesem Fall wurden die Anregungen wieder als Fluoreszenz emittiert. Durch Variation des Pulsabstandes konnte also bei diesem Experiment die Intensität des Fluoreszenzsignals der einzelnen Diaden moduliert werden.

Die Populationen der Zustände sowie die Fluoreszenzintensitäten wurden innerhalb eines kinetischen Modells beschrieben. So können den beobachteten Fluoreszenzmodulationen SSA-Raten zugeordnet werden. In weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet könnte die Fluoreszenzlöschung bei mehreren verschiedenen Pulsabständen und Anregungsenergien gemessen werden, um den genauen funktionellen Zusammenhang zu prüfen.

Darüber hinaus wurde in beiden Diaden bei gleichzeitiger Anregung beider Chromophore eine erhöhte Photobleichwahrscheinlichkeit des PDIs gemessen. Diese wird auf die zwischenzeitliche Population des höher angeregten Zustandes von PDI beim SSA-

Prozess zurückgeführt. In PDI-7Ph-TDI wurde weiterhin eine reversible, transiente Änderung des Fluoreszenzsignals beobachtet, die ebenfalls mit erhöhter Wahrscheinlichkeit bei gleichzeitiger Anregung auftrat. Aus Fluoreszenzspektren und -abklingzeiten ergaben sich Hinweise auf eine lokale Modifikation am PDI, die vorläufig auf eine Ionisierung zum PDI-Radikalkation zurückgeführt wird. Durch die hier vorgestellte gezielte Population eines höheren angeregten Zustandes über induzierte SSA ist es somit möglich, neue Erkenntnisse bezüglich der Photochemie und insbesondere dem Photobleichprozess von einzelnen Emittern zu sammeln.

4.5 Induzierte Singulett-Triplett-Annihilation in HBC-6PMI

In diesem Abschnitt werden Experimente vorgestellt, in denen der Energietransferpfad im Multichromophor HBC-6PMI kontrolliert wurde. Das Molekül setzt sich aus einem HBC-Kern und 6 G0-PMI-Einheiten zusammen (s. Abb. 4.6). Die Polyphenylen-Einheiten (G0) fungieren hauptsächlich als molekulare, kovalente Brücke, führen jedoch auch zu einer spektralen Verschiebung von PMI und HBC. Infolge der hohen Triplettquantenausbeute des HBC nahe 1 [57] sowie der langen Triplett-Lebensdauer im Sekunden-Bereich [55, 56, 160] kann die Fluoreszenz von einzelnen HBC-Molekülen normalerweise nicht verfolgt werden. Die Wahrscheinlichkeit, den Triplettzustand zu besetzen, kann deutlich reduziert werden, indem der S_1 -Zustand des HBC über Energietransfer schnell entvölkert wird. Durch die Synthese von HBC-6PMI [21] konnte dieses Konzept umgesetzt werden. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raumtemperatur-Experimenten waren einzelne HBC-6PMI-Moleküle problemlos zu detektieren, wenn der HBC-Kern des Moleküls selektiv mit Licht der Wellenlänge 405 nm angeregt wurde.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war es, durch selektives Anregen des HBC-Kerns dessen Intersystem-Crossing-Prozess (ISC) zu induzieren. Infolge der hohen Triplettquantenausbeute des HBC sollte dieser Prozess nicht vollständig durch EET unterdrückt sein. Sobald sich HBC im Triplett-Zustand befand, sollten die Akzeptoren (PMI) über Singulett-Triplett-Annihilation (STA, vgl. Abschnitt 2.2.1) gelöscht werden. Die Voraussetzungen für STA in HBC-6PMI wurden mittels Ensemblemessungen untersucht.

4.5.1 Ensemblecharakterisierung

In einem ersten Schritt wurden HBC-6PMI und dessen molekulare Bausteine auf Ensembleebene spektroskopisch charakterisiert. In Abb. 4.41(a) sind die Absorptionsspektren von HBC-6PMI, HBC und G0-PMI (sechsfacher Extinktionskoeffizient) in Toluol aufgetragen. Es sind zusätzlich die Laserwellenlängen eingezeichnet, die für die Einzelmolekülmessungen zur selektiven Anregung der Chromophore verwendet wurden. Bei den untersuchten Konzentrationen ($< 10^{-6}$ mol L $^{-1}$) waren keine Anzeichen von Aggregation zu erkennen. Das Absorptionsspektrum von HBC-6PMI zeigt eine deutliche Rotverschiebung um 0.19 eV (1500 cm $^{-1}$) der HBC-Bande gegenüber dem Absorptionsspektrum von HBC in Toluol. Gleichzeitig ist die Extinktion deutlich erhöht. Die Lage der PMI-Absorptionsbande des Multichromophors ist dagegen unverändert im Vergleich zu G0-PMI. Der molekulare Extinktionskoeffizient ϵ der PMI-Bande ist allerdings etwas kleiner als die sechsfache Extinktion von G0-PMI, was auf Photobleichen oder unvollständige Reaktion zurückgeführt wird. Die Fluoreszenz des HBC-Kerns wird aufgrund von schnellem EET zu den PMI-Chromophoren vollständig gelöscht. Das Fluoreszenzspektrum von HBC-6PMI in Abb. 4.41(b) ist im Vergleich zu G0-PMI um 0.031 eV (250 cm $^{-1}$) rotverschoben und weniger strukturiert. Diese Rotverschiebung, die nur in der Emission auftritt, wird tendenziell auf eine Wechselwirkung der PMI-Arme untereinander zurückgeführt.

Für inkohärenten EET von HBC zu den peripheren PMI-Chromophoren ist spektraler Überlapp des Donor-Fluoreszenz- mit dem Akzeptor-Absorptionsspektrum notwendig. Dabei ist zu beachten, dass die G0-Brücke die Spektren der beiden Substanzen verschiebt. Aus den Ensemble-Spektren lässt sich der spektrale Überlapp der HBC-Fluoreszenz und der G0-PMI-Absorption bestimmen. Es wurde für die Berechnung angenommen, dass sich das Emissionsspektrum des HBCs im Multichromophor ebenso wie dessen Absorption um 0.19 eV ins Rote verschiebt. Der Abstand der Donor-Akzeptor-Mittelpunkte wurde über eine MM2-Kraftfeld-Rechnung zu 2.3 nm bestimmt.

Für HBC in einer *n*-Hexan-Lösung wurden eine Fluoreszenzabklingzeit von $\tau_{fl} = 56$ ns und eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_{fl} = 0.06$ gemessen [57]. Unter der Annahme, dass alle Übergangsdipole in einer Ebene liegen (vgl. Schema in Tabelle 4.14), kann der Orientierungsfaktor κ^2 über eine einfache Mittelung über die möglichen Donor-Übergangsdipol-Orientierungen zu $\langle \kappa^2 \rangle = 2.0$ bestimmt werden. So wird eine Transfer-Zeit von ca. 3.3 ns für einen Akzeptor erhalten, entsprechend ca. 0.55 ns

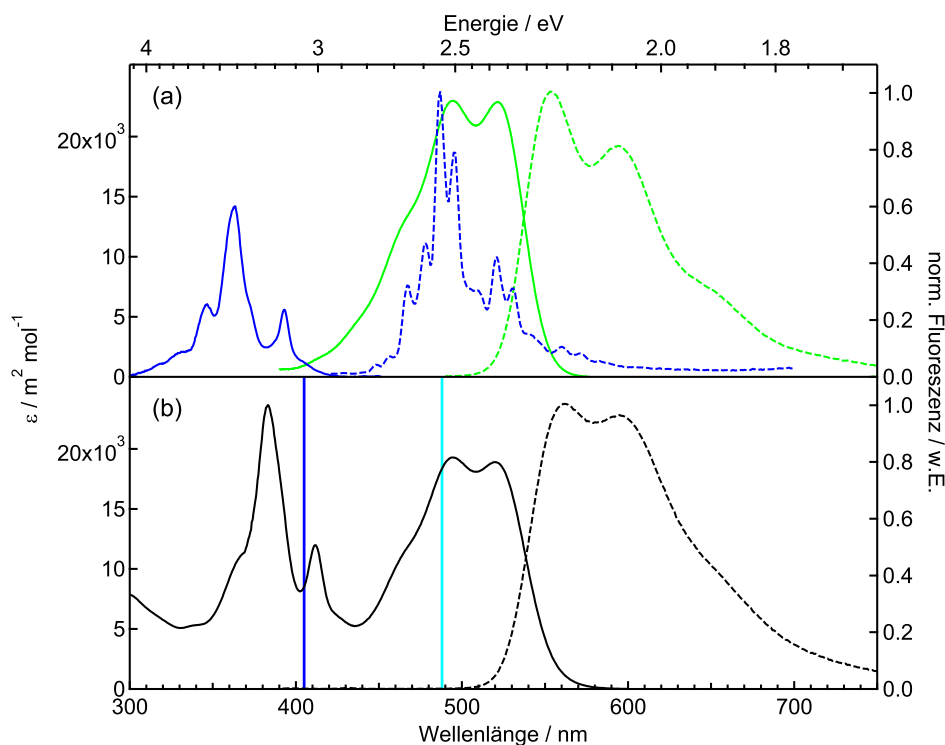
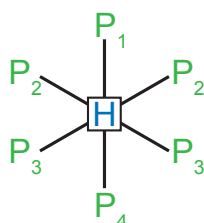


Abbildung 4.41: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) von (a) HBC (blau, $c = 3.0 \times 10^{-6}$ mol/L) und G0-PMI (grün, es ist die sechsfache Extinktion dargestellt, Absorption: $c = 1.5 \times 10^{-5}$ mol/L, Emission: $c = 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L) sowie (b) HBC-6PMI (schwarz, $c = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L) in Toluol. Weiterhin sind die Anregungswellenlängen für die Einzelmolekül-experimente dargestellt.

für sechs Akzeptoren. Eine Übersicht der möglichen Transfer-Zeiten für ein Singulett-Exziton ist in Tabelle 4.14 gegeben. Dort ist auch der Energietransfer zwischen den Chromophoren der PMI-Peripherie berücksichtigt.

Die Intersystem-Crossing-Rate k_{ISC} kann über die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute abgeschätzt werden: Es wird dabei angenommen, dass ISC und Fluoreszenz die beiden entscheidenden Prozesse zur Entvölkerung des S_1 -Zustandes von HBC sind. Infolge der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute ist ISC dominierend und die gemessene Fluoreszenzabklingzeit in etwa so schnell wie der ISC-Prozess. Damit ist der EET deutlich schneller als das Intersystem-Crossing von HBC. Es konnte aus den Raten abgeschätzt werden, dass die Anregung des HBC-Kerns in 99.0% der Fälle auf die PMI-Arme transferiert wird, wogegen weniger als 1.0% zu ISC im HBC-Kern führen sollten. Die Fluoreszenz des HBC ist durch diese beiden Prozesse vollständig unterdrückt. Aufgrund des Einflusses der molekularen Brücke wird davon ausgegangen, dass der EET-Prozess analog zu den Diaden (vgl. Abschnitt 4.2.3) noch schneller stattfindet, als

Tabelle 4.14: Chromophor-Abstände R_{DA} , Orientierungsfaktoren κ^2 , Förster-Radien R_0 und Energietransfer-Zeiten τ_{EET} für ein Singulett-Exziton in HBC-6PMI nach der Förster-Theorie. Die EET-Pfade sind nach dem HBC-6PMI-Schema (links) bezeichnet. Zur Vereinfachung wurde davon ausgegangen, dass alle Übergangsdipolmomente in einer Ebene liegen. Für G0-PMI wurden eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_{fl} = 0.7$ (vgl. Abb. 4.42(a) und [201]) und eine Fluoreszenzlebenszeit von $\tau_{fl} = 4.0$ ns [202] verwendet. Die letzte Zeile (*energy hopping*) gibt die Transfer-Zeit für eine Anregung an, die von einem G0-PMI-Arm zu einem beliebigen anderen springen kann.



Transfer-Pfad	R_{DA} / nm	κ^2	R_0 / nm	τ_{EET} / ns
$H \rightarrow P_i$	2.3	2.0	3.7	3.3
$H \rightarrow 6 \times P_i$				0.55
$P_1 \rightarrow P_2$	2.3	1.56	4.1	0.13
$P_1 \rightarrow P_3$	4.0	3.06	4.6	1.8
$P_1 \rightarrow P_4$	4.6	4	4.8	3.2
<i>energy hopping</i>				0.058

es die Förster-Theorie vorhersagt.

Es ist bekannt, dass G0-PMI auf Einzelmolekülebene Photoblinken zeigt [65]. Neben den exponentiell verteilten Triplett-Auszeiten wurden auch längere Auszeiten beobachtet, die nach einem Potenzgesetz verteilt waren. Dieses Phänomen wird typischerweise auf Ladungstrennung zurückgeführt [65–67]. Darüber hinaus erlaubt das große π -Elektronensystem des HBC eine hohe Ladungsmobilität [157]. Um den möglichen intramolekularen Elektronentransfer in HBC-6PMI zu untersuchen, wurden deshalb die Fluoreszenzquantenausbeuten des Moleküls im Vergleich zu PMI (Quantenausbeute in Toluol: $\phi_{fl} = 0.7$ [201]) bestimmt. In Toluol (Abb. 4.42(a)) ergab sich die gleiche Fluoreszenzquantenausbeute für HBC-6PMI wie für PMI, unabhängig davon, ob HBC-6PMI spektral am HBC-Kern oder in der PMI-Peripherie angeregt wurde.

Im polaren Lösungsmittel Acetonitril (relative Permittivität $\epsilon_r = 37.5$) dagegen waren die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich erniedrigt. Anregung des HBC-Kerns mit 405 nm führte nur noch zu 58% der Fluoreszenzphotonen, die bei Anregung der PMI-Arme mit 488 nm erhalten wurden (vgl. Abb. 4.42(b)). Im Vergleich zu PMI in Acetonitril ist die Fluoreszenzquantenausbeute sogar auf 6% (Anregung des HBC-Kerns) bzw. 11% (PMI-Arme) abgefallen. Dies deutet auf effizienten Elektronentransfer in polarer Umgebung hin. Es wird davon ausgegangen, dass bei intramolekularem Ladungstransfer in HBC-6PMI der HBC-Kern als Elektronendonator und die PMIs als Elektronenakzeptoren fungieren [22].

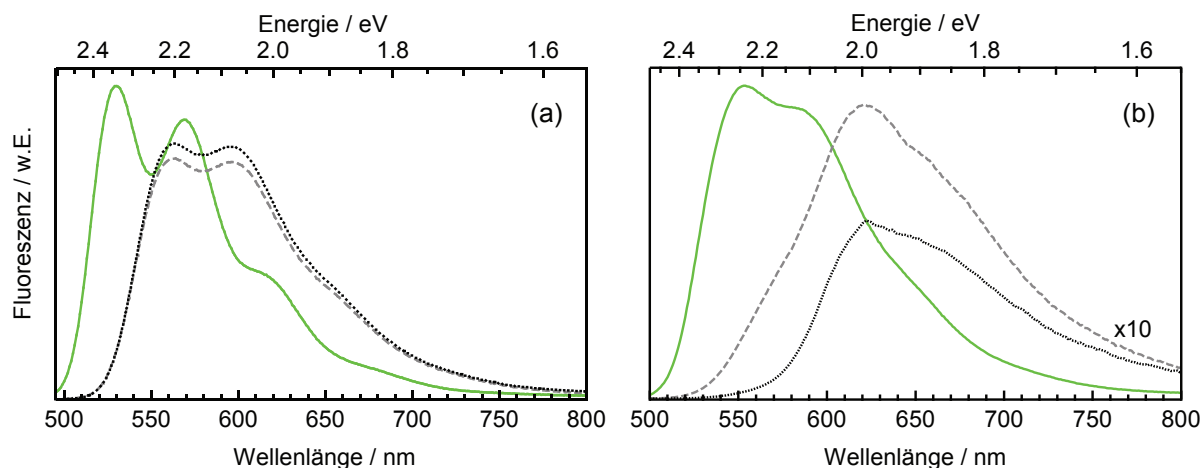


Abbildung 4.42: Fluoreszenzspektren von HBC-6PMI im Vergleich mit PMI in verschiedenen Lösungsmitteln. (a) Emissionsspektren von PMI (grün durchgezogen) sowie HBC-6PMI bei selektiver Anregung im HBC-Kern (schwarz gepunktet) und bei selektiver Anregung der PMI-Arme (grau gestrichelt) in Toluol bei gleicher Absorption. Die relative Fluoreszenzquantenausbeute ist im Rahmen der Messgenauigkeit für alle drei Fälle gleich: PMI: 1.00, HBC-6PMI: 1.03 ($\lambda_{ex} = 390$ nm), 0.97 ($\lambda_{ex} = 485$ nm). (b) Emissionsspektren in Acetonitril normiert auf die Absorption. Die HBC-6PMI-Spektren sind zehnfach vergrößert dargestellt. Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten sind deutlich unterschiedlich: PMI: 1.00, HBC-6PMI: 0.06 ($\lambda_{ex} = 405$ nm), 0.11 ($\lambda_{ex} = 488$ nm).

Die Phosphoreszenzeigenschaften von HBC wurden in dieser Arbeit in PMMA untersucht. Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, aus MMA über radikalische Polymerisation hergestellt. Eine Quarzküvette mit der HBC-dotierten PMMA-Probe wurde unter Vakuum abgeschmolzen. Um ein Phosphoreszenzspektrum der Probe zu messen, wurde von U. Wannek und G. Hinze eine blaue Leuchtdiode (Anregungswellenlänge $\lambda_{ex} = 385$ nm) als Lichtquelle in das Fluorolog-3 eingebaut, die extern angesteuert und mit einer Frequenz von 500 Hz gepulst wurde. Über eine Zeitverzögerungsschaltung ($75 \mu\text{s}$) des Detektors konnte die Fluoreszenz ausgeblendet werden. Das Phosphoreszenzspektrum ist in Abb. 4.43 dargestellt. Obwohl die PMMA-Probe ein relativ hohes Untergrundsignal aufwies, stimmen die gefundenen Peakpositionen bis auf 0.01 eV mit dem Phosphoreszenzspektrum von HBC in entgastem 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K aus der Literatur [56] überein.

Die Phosphoreszenzabklingzeiten von HBC in PMMA wurden mit der gleichen Leuchtdiode gemessen. Dabei wurde mit einer Pulsfrequenz von 0.05 Hz und einer Pulsbreite von 100 ms angeregt, während bei 590 nm detektiert wurde. Die Detektionsergebnisse wurden in ein Histogramm (Abb. 4.44) mit 10000 Kanälen mit einer Breite von 2 ms aufgetragen. Allerdings konnte der Zerfall nicht mit einer einfachen Exponential-

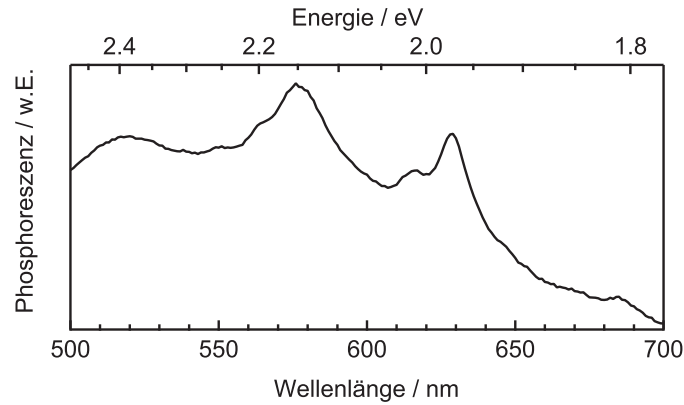


Abbildung 4.43: Phosphoreszenzspektrum von HBC in PMMA bei Raumtemperatur.

funktion angepasst werden. Die Ursache dafür war das relativ hohe Hintergrundsignal der Probe. Deshalb wurde die gleiche Messung an einem PMMA-Stäbchen (ohne HBC) durchgeführt. Die erhaltene Abklingkurve ist auch in Abb. 4.44 aufgetragen und konnte mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden:

$$I(t) = A_1 \exp(k_1 t)^m . \quad (4.21)$$

Aus dieser Anpassung resultierten die Zeitkonstante $k_1 = 21.06 \text{ s}^{-1}$ und der Potenzparameter $m = 0.482$. Diese beiden Parameter wurden nun verwendet, um die HBC-Abklingkurve mit einer einfach exponentiellen Funktion anzupassen, während der Hintergrund über eine gestreckt exponentielle Funktion berücksichtigt wurde:

$$I(t) = A \exp(k_1 t)^m + B \exp(k_2 t) \quad (4.22)$$

Bei der Anpassung mit Gl. 4.22 wurden k_1 und m aus der Messung an PMMA übernommen und festgehalten. An den Residuen und der Anpassung selbst in Abb. 4.44 ist zu erkennen, dass diese Prozedur ein gutes Resultat lieferte. Es ergab sich eine Phosphoreszenzabklingzeit von $\tau_{phos} = (k_2)^{-1} = 2.6 \text{ s}$. In der Literatur wurde bei 77 K in entgastem 2-Methyltetrahydrofuran eine Phosphoreszenzabklingzeit von 8.9 s gemessen [56]. Die Abweichung zu dem hier gemessenen Wert wird auf verbliebenen Sauerstoff in der Probe zurückgeführt.

Schließlich ist für den STA-Prozess zwischen dem T_1 -Zustand des HBCs und dem S_1 -Zustand der PMIs spektraler Überlapp der $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption von HBC mit der Fluoreszenz von G0-PMI notwendig. Die $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption von HBC gelöst in Methylte-

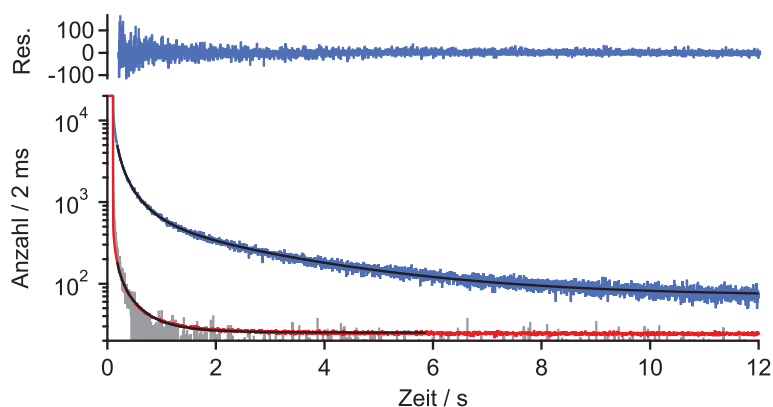


Abbildung 4.44: Phosphoreszenzzerfall (blau) von HBC in PMMA. Es sind die Anpassung (schwarz, s. Text) und die Residuen aufgetragen. Zusätzlich sind die IRF (grau) und das Signal einer reinen PMMA-Probe (rot, mit schwarzer Anpassung) dargestellt.

trahydrofuran wurde mittels transientser Absorptionsspektroskopie bestimmt [57]. Es wurde Absorption im Bereich 440–650 nm mit Maxima bei 500 nm und 540 nm gefunden, die stark mit der PMI-Emission überlappt. Darüber hinaus ergaben auch die quantenchemischen Rechnungen an HBC und PMI aus Abschnitt 4.2.1 spektralen Überlapp der berechneten $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorption von HBC mit der berechneten PMI-Emission.

4.5.2 Einzelmolekülexperimente

Experimentelles

Die Einzelmolekülexperimente an HBC-6PMI wurden mit zwei Laserwellenlängen durchgeführt, um selektiv den HBC-Kern (405 nm) und/oder die PMI-Peripherie (488 nm) anzuregen (vgl. Abb. 4.41(a) und Abschnitt 3.3.2). Die Anregung erfolgte im Dauerstrichmodus. Die Probe wurde während der Messung mit Argon gespült, um den Einfluss von Sauerstoff zu minimieren [70–72, 74]. Im Detektionsstrahlengang wurde die Fluoreszenz (> 488 nm) aufgeteilt und mittels Spektrograph sowie APDs detektiert. Mit dem Ziel, über selektive Anregung des HBC-Kerns STA zu induzieren, wurden vier verschiedene Experimente durchgeführt:

- Im ersten Experiment sollten einzelne Moleküle mittels Anregung bei 488 nm nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde das Blinkverhalten von HBC-6PMI bei selektiver Anregung der PMI-Peripherie beobachtet. Da sich STA in langen

Fluoreszenzauszeiten des Moleküls äußern sollte, war dieses Experiment die Referenz für die weiteren Untersuchungen.

- Im zweiten Experiment wurde der HBC-Kern selektiv mit 405 nm angeregt und die Fluoreszenz verfolgt. Dabei sollte das Blinkverhalten von HBC-6PMI im Vergleich zum ersten Experiment untersucht werden. Signifikante Unterschiede in der Häufigkeit der Auszeiten waren ein erster Hinweis auf STA.
- Das dritte Experiment verwendete beide Anregungswellenlängen. Es wurde durchgängig mit 488 nm angeregt und der 405 nm–Laser mit fester Frequenz mit einem Shutter zu- und abgeschaltet. Hier interessierte besonders, in welcher Anregungsphase die Fluoreszenzauszeiten auftraten. Darüber hinaus wurde die Auszeitenverteilung mit den anderen Experimenten verglichen.
- Schließlich wurde im vierten Aufbau intensitätsabhängig zwischen den Anregungswellenlängen 405 nm und 488 nm umgeschaltet. Dabei sollte so lange mit 405 nm angeregt werden, bis das Molekül keine Fluoreszenz mehr zeigte. Dann wurde automatisch auf 488 nm umgeschaltet. Sobald wieder Fluoreszenz detektiert wurde, sollte wieder bei 405 nm angeregt werden. Ein Frequenzdiskriminator wandelte dabei die Fluoreszenzzählrate in ein Spannungssignal um. Für das Spannungssignal konnte ein Grenzwert gesetzt werden, der das elektronische Umschalten zwischen den beiden Anregungswellenlängen steuerte (vgl. Abschnitt 3.3.4). Ziel des vierten Experimentes war es, abzufragen, ob die PMI-Peripherie während einer Auszeit des HBC-Kerns fluoreszieren kann. Darüber hinaus sollten die Auszeitenverteilungen der unterschiedlichen Experimente verglichen werden.

Bei den Experimenten mit zwei Anregungswellenlängen wurde darauf geachtet, dass die Fluoreszenzzählraten für beide Anregungswellenlängen in etwa gleich waren. Für die Experimente mit nur einer Anregungswellenlänge wurden die Anregungsleistungen stärker variiert. Für den 405 nm–Laser wurden durchweg $0.9\text{--}1.8\text{ kW cm}^{-2}$ ver-

Tabelle 4.15: Absorptionsquerschnitt σ und Anregungsraten k_{ex} für HBC-6PMI bei den verwendeten Anregungswellenlängen.

	HBC-6PMI		6 × G0-PMI
	$\lambda_{ex} = 405\text{ nm}$	488 nm	405 nm
σ/m^2	2.95×10^{-20}	6.78×10^{-20}	3.61×10^{-21}
k_{ex} / s^{-1}	$0.54\text{--}1.1 \times 10^6$	$0.93\text{--}6.2 \times 10^6$	$0.66\text{--}1.3 \times 10^5$

wendet. Bei 488 nm wurden je nach Experiment mit $0.7\text{--}4.5\text{ kW cm}^{-2}$ eingestrahlt. Die Anregungsraten k_{exc} für HBC-6PMI wurden über den Absorptionsquerschnitt σ errechnet und sind in Tabelle 4.15 aufgeführt. Dabei wurde auch die direkte Anregung der PMI-Arme mit 405 nm berücksichtigt, wobei von dem sechsfachen Absorptionsquerschnitt von G0-PMI ausgegangen wurde. Es ergab sich eine achtmal höhere Anregungsrate für den HBC-Kern mit 405 nm als für die PMI-Peripherie. Somit konnte von selektiver Anregung des HBC-Kerns ausgegangen werden.

Die Selektivität wurde mit Testmessungen an einem tetraedrischen Dendrimer mit vier G0-PMI Einheiten (C-TPMI, s. [72]) in PMMA auf Einzelmolekülebene verifiziert. Bei Anregung mit 488 nm konnten sowohl von HBC-6PMI als auch von C-TPMI Fluoreszenzbilder aufgenommen werden, die einzelne Fluoreszenzzentren mit den erwarteten spektralen Eigenschaften aufwiesen. Wurde mit 405 nm angeregt, konnten nur noch für HBC-6PMI das Emissionsmuster aus der Messung mit 488 nm wiedergefunden werden; im Falle von C-TPMI war das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu schlecht, um Strukturen zu erkennen.

Selektive Anregung der PMI-Peripherie mit 488 nm

In Abb. 4.45(a) ist eine Fluoreszenzzeitspur von HBC-6PMI bei Anregung mit 488 nm dargestellt. Es wurde ein Stufenzerfall beobachtet, der auf sequentielles Photobleichen der PMI-Chromophore hindeutet. Photoblinken wurde dagegen nur in sehr vereinzelt Fällen beobachtet. Im Zählratenhistogramm in Abb. 4.45(b) sind die Emissionsniveaus nochmals verdeutlicht. Die spektrale Lage der Emission blieb im zeitlichen Verlauf und unabhängig vom ersten beobachteten Photobleichprozess (bei ca. 300 s) konstant (Abb. 4.45(c), (d)).

Es sollte die Anzahl und Dauer der Auszeiten untersucht werden. Einzelne Zeitspuren boten dabei nicht genug Ereignisse für eine signifikante Statistik. So wurde bspw. in der in Abb. 4.45 dargestellten Zeitspur keine Auszeit detektiert. Deshalb wurden die experimentell aufgenommenen Zeitspuren zusammengefügt und zu einer Masterzeitspur zusammengefasst. Um keine artifiziellen Auszeiten zu generieren, wurden die Zeitspuren bis zur letzten Anzeit vor dem kompletten Ausbleichen der Moleküle verwendet. Über die Fluoreszenzspektren konnte dabei Fluoreszenz von Photoprodukten ausgeschlossen werden. Nach Abzug der Untergrundzählrate wurden so 1.7×10^9 Photonen bei Anregung mit 488 nm auf den APDs detektiert. Es wurden 496 Auszeiten

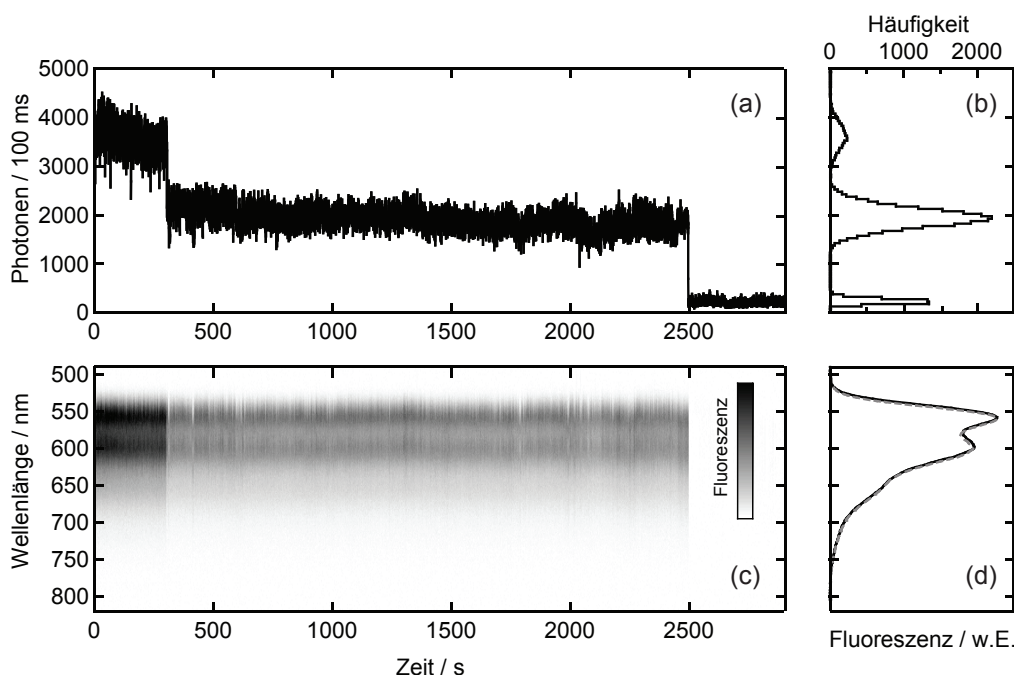


Abbildung 4.45: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz eines einzelnen HBC-6PMI-Moleküls in PMMA bei Anregung mit 488 nm. Die Fluoreszenzzeitkurve in (a) zeigt einen Stufenzerfall, aber kein Blinkverhalten. Die Intensitätsniveaus sind gut im Zählratenhistogramm (b) zu erkennen. (c) Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzspektren, wobei die Intensität in Graustufen dargestellt ist. (d) Normierte Fluoreszenzspektren für die Zeitbereiche vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) der Intensitätsstufe bei ca. 300 s.

registriert, bei denen die Fluoreszenz unter einen festgelegten Grenzwert gefallen war. Im Mittel wurde also nach 3.4×10^6 detektierten Photonen eine Auszeit gefunden.

Die gefundene Auszeitenverteilung ist in Abb. 4.46 dargestellt. Die Auftragung auf einer doppelt-logarithmischen Skala weist auf eine Verteilung nach einem Potenzgesetz hin; eine exponentielle Anpassung lieferte dagegen kein zufriedenstellendes Ergebnis. Unter der Annahme, dass ein Potenzgesetz ($f(x) \propto x^{-m}$) vorliegt, kann direkt aus den Auszeiten nach [203] der Exponent m und dessen Standardabweichung σ_m ermittelt werden

$$m = 1 + N \left[\sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{t_i}{t_{min}} \right) \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \sigma_m = \frac{m-1}{\sqrt{N}}. \quad (4.23)$$

N ist die Gesamtzahl der Auszeiten t_i und t_{min} die zeitliche Auflösung der Messung. Diese Methode ist genauer als die Anpassung eines Potenzgesetzes an ein Histogramm der Auszeiten [74, 203]. Für die hier ermittelten Auszeiten ergab sich ein Wert für

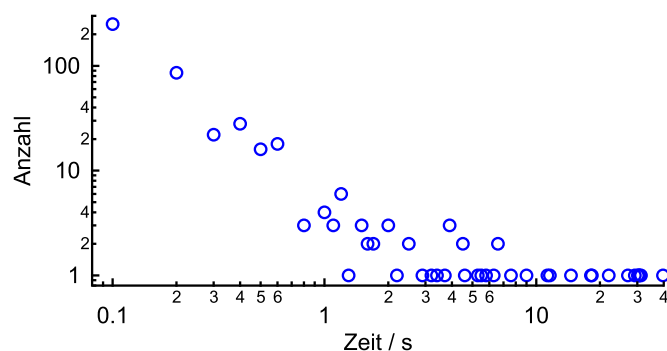


Abbildung 4.46: Auszeitenverteilung für die Experimente mit 488 nm. Die Auftragung auf der doppelt-logarithmischen Skala lässt auf eine Verteilung nach einem Potenzgesetz schließen.

den Exponenten von $m = 1.98$ mit $\sigma_m = \pm 0.044$. Aus Messungen an 40 einzelnen G0-PMI-Molekülen in PMMA unter Vakuum wurde von Haase et al. ein Exponent von $m = 1.5$ gefunden [65]. In der Literatur finden sich für die Auszeitenverteilungen von organischen Farbstoffmolekülen Potenzgesetz-Exponenten zwischen 1.2 und 2.2 [67], je nach Farbstoff und Umgebung.

Selektive Anregung des HBC-Kerns mit 405 nm

Generell wurden bei Anregung mit 405 nm höhere Untergrundzählraten, schnelleres Photobleichen aller Chromophore und häufigere Auszeiten beobachtet als beim vorigen Experiment. Ein Beispiel ist in Abb. 4.47 dargestellt.

Für die Auszeitenanalyse wurde wiederum eine Masterzeitspur erstellt und die Dau-

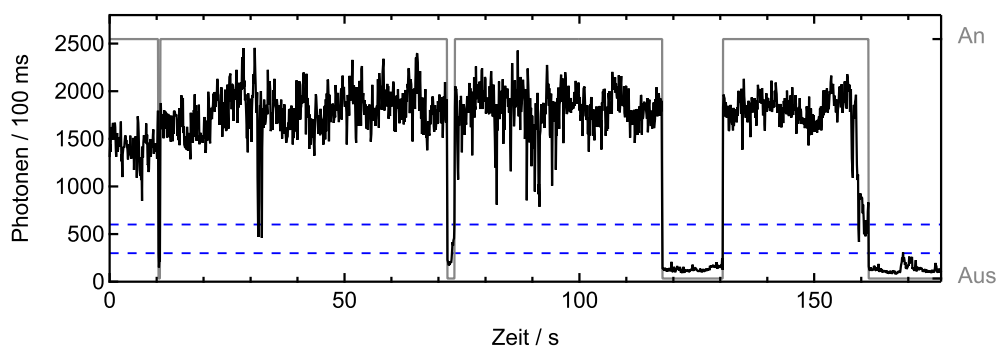


Abbildung 4.47: Zeitspur von HBC-6PMI in PMMA, angeregt mit 405 nm. Es sind die beiden Fluoreszenzintensitätsgrenzwerte (blau gestrichelt) eingezeichnet, sowie eine Projektion der Zeitspur in An- und Auszeiten (grau).

er und Anzahl der Auszeiten bestimmt. Aufgrund von vielen Intensitätsfluktuationen und Spitzen im – verglichen mit den Experimenten mit der Anregungswellenlänge 488 nm – generell höheren Untergrundsignal wurde eine Hysterese für den Intensitätsgrenzwert eingeführt: Für den Übergang aus einer Anzeit in eine Auszeit musste eine bestimmte untere Schranke u unterschritten werden, für einen Übergang von Aus zu Anzeit eine obere Schranke o , mit $o > u$. Die beiden Grenzwerte sind in Abb. 4.47 eingezeichnet.

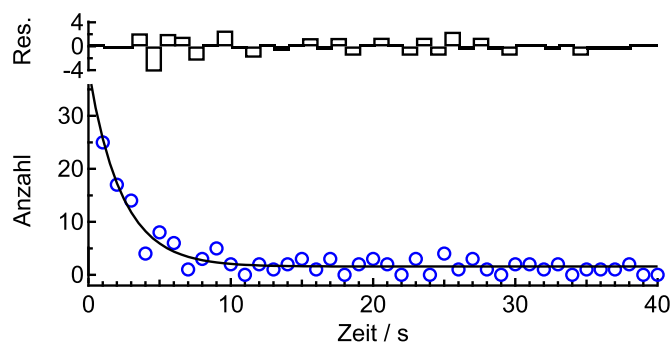


Abbildung 4.48: Auszeitenverteilung für die Experimente mit 405 nm. Es sind zusätzlich die Anpassung mit einer Exponentialfunktion sowie die daraus resultierenden Residuen aufgetragen.

Insgesamt wurden in der Masterzeitspur 7.0×10^7 Photonen (nach Abzug der Untergrundzählrate) detektiert. Dabei wurden 241 Auszeiten registriert, d.h. im Mittel wurde nach 2.9×10^5 detektierten Photonen eine Auszeit gefunden. Im Vergleich zur Anregung mit 488 nm war die Wahrscheinlichkeit, nach einem detektierten Photon eine Auszeit zu registrieren, also etwa um den Faktor 10 erhöht. Die Auszeiten wurden in einem Histogramm aufgetragen und mit einer Exponentialverteilung angepasst. Die Daten sind in Abb. 4.48 dargestellt. Für die monoexponentielle Anpassung ergab sich eine Zeitkonstante von 2.3 s.

Alternierende Anregung

Bei diesem Experiment wurde über einen externen Frequenzgenerator ein Shutter nach dem 405 nm-Laser angesteuert. Bei durchgehender Anregung mit 488 nm wurde so mit einer Frequenz von 0.25 Hz der 405 nm-Laser abwechselnd eingestrahlt und geblockt. Ziel dieses Experimentes war es, zu verifizieren, dass die Auszeiten ihren Ursprung im Anregen des HBC-Kerns mit 405 nm hatten. Es wurde versucht, die Anregungsintensitäten so einzustellen, dass das Einstrahlen beider Farben zu vergleich-

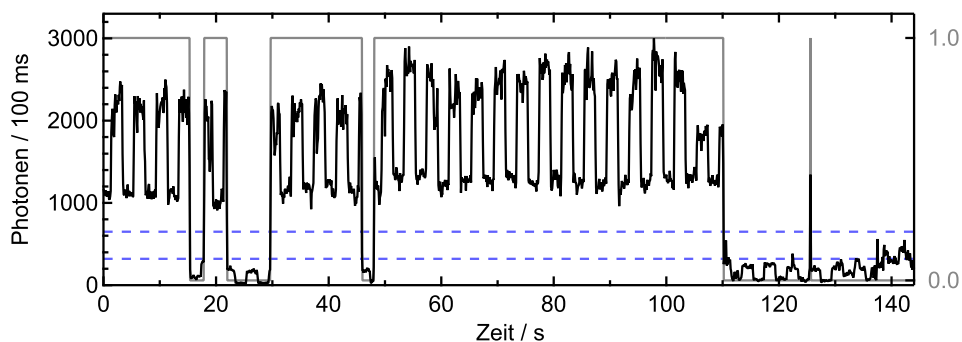


Abbildung 4.49: Zeitspur von HBC-6PMI in PMMA, alternierend angeregt mit beiden Lichtquellen (405 nm und 488 nm) und nur dem 488 nm-Laser. Es sind die beiden Fluoreszenzintensitätsgrenzwerte (blau gestrichelt) eingezeichnet, sowie eine Projektion der Zeitspur in An- und Auszeiten (grau).

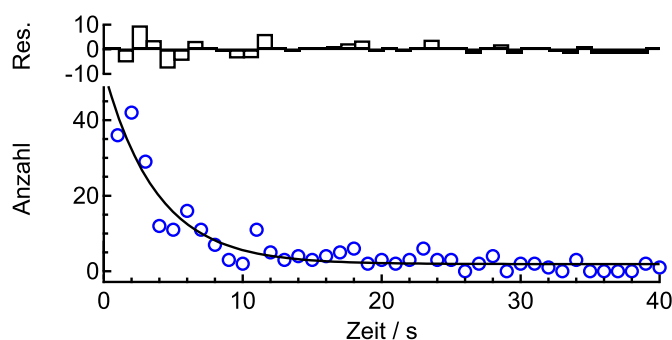


Abbildung 4.50: Auszeitenverteilung für die Experimente mit alternierender Anregung. Es sind zusätzlich die Anpassung mit einer Exponentialfunktion sowie die daraus resultierenden Residuen aufgetragen.

baren Fluoreszenzintensitäten führte. Darüber hinaus sollte erneut aus den Zeitspuren die Zeitkonstante der Auszeiten ermittelt werden.

Es wurden 450 Auszeiten identifiziert, davon 341 (76%) bei Anregung mit beiden Farben, 76 (17%) bei ausschließlicher Anregung mit 488 nm und in 33 Fällen (7%) war nicht zu ermitteln, aus welchem Anregungsbereich die Auszeit erfolgte, da diese Zeiten genau auf das Shutter-Umschalten fielen. Somit wurde auch in diesem Experiment gefunden, dass Einstrahlen von 405 nm eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Auszeiten nach sich zog. Die exponentielle Anpassung an die Auszeitenverteilung (Abb. 4.50) ergab eine Zeitkonstante von 3.8 s.

Intensitätsabhängiges Umschalten der Anregungswellenlänge

Hier wurden die einzelnen HBC-6PMI-Moleküle solange mit 405 nm angeregt, bis eine Auszeit einsetzte. Dann wurde auf 488 nm umgeschaltet. Sobald das Molekül wieder Fluoreszenz zeigte, wurde entsprechend von 488 nm zurück auf 405 nm umgeschaltet. Über einen Frequenzdiskriminator wurde dabei die Zählrate einer APD direkt als Schaltsignal für die Anregung verwendet. Es konnte also während der Auszeit abgefragt werden, ob selektive Anregung der PMI-Arme zu Fluoreszenz führt, oder ob die Anregung gelöscht wird. Tatsächlich führte die Anregung mit 488 nm in einer Auszeit nicht zu Fluoreszenz, sondern wurde vollständig gelöscht.⁸

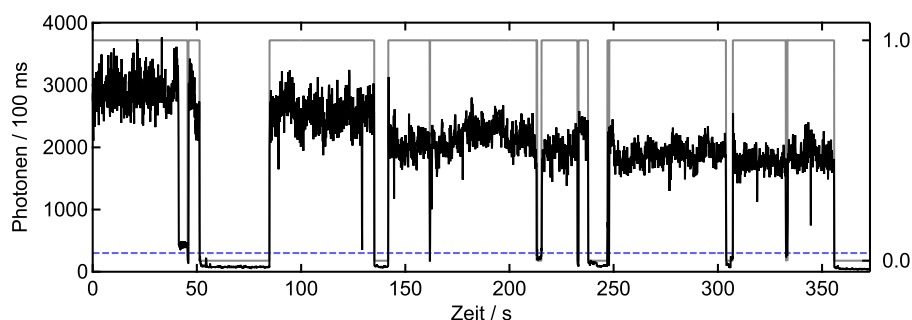


Abbildung 4.51: Ausschnitt einer Zeitspur eines einzelnen HBC-6PMI-Moleküls bei intensitätsabhängiger Anregung mittels 405 nm in den Anzeiten und mittels 488 nm in den Auszeiten. Der Umschalt-Grenzwert ist gestrichelt dargestellt. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität mit der Zeit ist auf thermische Drift der Probe aus dem Anregungsfokus zurückzuführen.

Ein Ausschnitt einer Zeitspur ist in Abb. 4.51 dargestellt. Der Grenzwert für die Auszeiten wurde hier durch Testmessungen vor dem eigentlichen Experiment festgelegt, da er sowohl für die Durchführung als auch für die Auswertung verwendet wurde. Es sind lange Auszeiten zu erkennen, die darauf hindeuten, dass während dieser Auszeiten die Fluoreszenz der PMI-Peripherie vollständig gelöscht wurde. Insgesamt wurden 1278 Auszeiten registriert. Es konnte gezeigt werden, dass die Anregung bei 488 nm keinen messbaren Einfluss auf die Dauer der Auszeiten hatte, deren Zeitkonstante in diesem Experiment zu 3.3 s bestimmt wurde (s. Abb. 4.52).

⁸Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich das gesamte Molekül während den Auszeiten in einem Zustand befand, in dem die Anregung mittels 488 nm zu keiner Absorption führte. Dieses Szenario ist aber sehr unwahrscheinlich, da die PMI-Mittelpunkte bis zu 5 nm voneinander entfernt sind und die spektralen Eigenschaften der Chromophore – trotz des Einflusses der G0-Brücken – in HBC-6PMI recht gut erhalten sind.

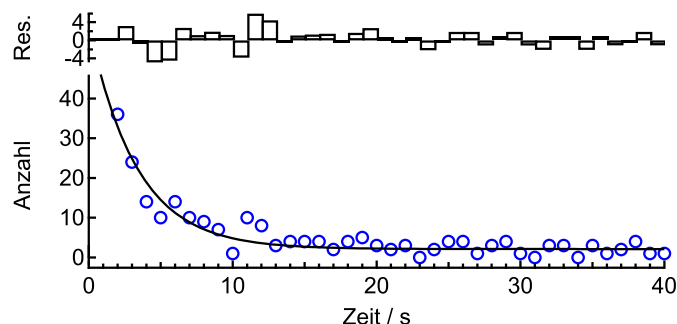


Abbildung 4.52: Auszeitenverteilung für die Experimente, bei denen intensitätsabhängig zwischen den Anregungswellenlängen umgeschaltet wurde. Es sind zusätzlich die Anpassung mit einer Exponentialfunktion sowie die daraus resultierenden Residuen aufgetragen.

4.5.3 Fazit und Ausblick

Mit den verschiedenen Experimente konnte gezeigt werden, dass durch Einstrahlen von 405 nm die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Fluoreszenzauszeiten in einzelnen HBC-6PMI-Molekülen im Vergleich zur Anregung bei 488 nm deutlich erhöht wurde. Im Unterschied zu letzterem Experiment, bei dem die Verteilung der Auszeiten auf ein Potenzgesetz schließen ließ, konnten die Auszeitenhistogramme der Experimente, bei denen auch der HBC-Kern angeregt wurde, mittels eines monoexponentiellen Zerfalls angepasst werden. Während der Auszeiten wurden sämtliche Anregungen auf den PMI-Armen gelöscht. Dabei ergaben sich im Rahmen der Messgenauigkeit, die infolge der relativ geringen Anzahl von Ereignissen nicht besser als ± 1 s war (vgl. Tab. 4.16), übereinstimmende Zeitkonstanten der Auszeitenverteilungen von 2.3 s bis 3.8 s. Diese Zeitkonstanten vergleichen sich weiterhin gut mit der im Ensemble gemessenen Phosphoreszenzabklingzeit von 2.6 s für HBC.⁹ Dies sind starke Hinweise dafür, dass mit 405 nm tatsächlich der ISC-Prozess des HBC-Kerns induziert wurde, der schließlich zur Fluoreszenzlöschung über STA führte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Als Maß für die Wahrscheinlichkeit, eine Auszeit zu erhalten wurde

$$\eta_{off} = \frac{\text{Anzahl Auszeiten}}{\text{Anzahl det. Photonen} - \text{Hintergrundereignisse}} \quad (4.24)$$

⁹Es ist zu beachten, dass sowohl für die Ensemble- als auch die Einzelmoleküluntersuchungen nicht von vollständig sauerstofffreier Umgebung ausgegangen werden konnte. So lässt sich die Diskrepanz zum Literaturwert von 8.9 s [56] für die Phosphoreszenzabklingzeit von HBC erklären.

Tabelle 4.16: Zeitkonstanten der exponentiellen Anpassungen an die Auszeitenverteilungen bzw. an die Phosphoreszenzablinkkurve. Als Maß für den Messfehler sind die doppelten Standardabweichungen $2\sigma_\tau$, die aus den Anpassungen erhalten wurden, angegeben. η_{off} gibt nach Gl. 4.24 die Anzahl der Auszeiten pro detektierten Fluoreszenzphotonen an.

Experiment	τ_{off} / s	$2\sigma_\tau / \text{s}$	η_{off}
Ensemble	2.6	± 0.02	
488 nm	–	–	2.9×10^{-7}
405 nm	2.3	± 0.76	3.4×10^{-6}
Alternierend	3.8	± 0.86	3.6×10^{-6}
Intensitätsabhängig	3.3	± 0.72	4.9×10^{-6}

berechnet, wobei die Anzahl der Hintergrundereignisse aus der mittleren Untergrundzählrate abgeschätzt wurde. Bei den Einzelmolekülexperimenten, bei denen der HBC-Kern angeregt wurde, wurden etwa zehnmal mehr Auszeiten relativ zu den detektierten Photonen gefunden als beim Vergleichsexperiment, bei dem nur 488 nm eingestrahlt wurde.

Der in diesem Abschnitt beschriebene Prozess zeigt deutliche Ähnlichkeit zu der in Abschnitt 4.4 induzierten Singulett-Singulett-Annihilation. In beiden Fällen wird der Energiefluss im Multichromophor umgekehrt. Nachdem der HBC-Kern in den Triplett-Zustand übergeht, wird die Anregungsenergie von der PMI-Peripherie dorthin transferiert. Die Fluoreszenzlöschung geschieht durch schnelle $T_n \rightarrow T_1$ -Relaxation am HBC. Der EET-Donor wird also zum STA-Akzeptor, entsprechend werden die EET-Akzeptoren zu STA-Donoren.

Allerdings war festzustellen, dass auch über die Anregung bei 488 nm Auszeiten erhalten wurden, wie sie auch schon von M. Hasse et al. für einzelne G0-PMI-Moleküle beobachtet wurden [65]. Infolge der relativ geringen Zahl von Ereignissen ist nicht auszuschließen, dass die gemessenen Auszeitenhistogramme mit einer Potenzgesetz-Verteilung überlagert waren, die von Ladungstransferprozessen in HBC-6PMI herrühren. Darüber hinaus wurde keine Verkürzung der Triplett-Lebenszeiten des STA-Akzeptorchromophors beobachtet, wie zum Beispiel von Hübner et al. [36] berichtet wurde. Untersuchungen an ähnlichen, auf HBC basierenden Molekülen, bei denen möglicher Ladungstransfer durch geschickte Wahl der peripheren Chromophore unterbunden wäre, könnten über das Ausmaß von Ladungstransfer in HBC-6PMI eindeutig Aufschluss geben. Bei tiefen Temperaturen ($< 10 \text{ K}$) wurden für das „out-of-plane“-Subniveau des Hexa-*peri*-hexabenzocoronon Triplett-Lebenszeiten gemessen, die etwa

40 s betragen [55]. Insofern wäre die Durchführung der hier vorgestellten Experimente bei tiefen Temperaturen interessant, um eine mögliche Verlängerung der Auszeiten zu beobachten.

4.6 Energietransfer in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung

In der Literatur gibt es eine Reihe von Beispielen für Multichromophore mit mehreren Donor-Chromophoren und einem Akzeptor (z.B. in [6, 22, 38, 204–207]). Die Motivation für die Herstellung solcher Stoffe geht zurück auf die Idee, Energie aus dem Sonnenlicht zu sammeln und über Energietransfer an dem Akzeptor zu lokalisieren, wo schließlich die Umwandlung in chemische oder elektrische Energie erfolgen soll. Eines der Ziele für ein Akzeptor-Donor-Akzeptor System, wie es mit dem Multichromophor TDI-PDI-TDI (Struktur Abb. 4.4, S. 69) in der AG Müllen realisiert wurde, ist die kontrollierte Lenkung der Energie vom Donor zu einem der Akzeptoren.

Der zentrale Donor PDI kann in erster Näherung seine Anregungsenergie auf beide Akzeptoren mit gleicher Wahrscheinlichkeit übertragen. Dies ändert sich allerdings, wenn das Molekül in einer amorphen Matrix eingelagert ist. Die unterschiedlichen Um-

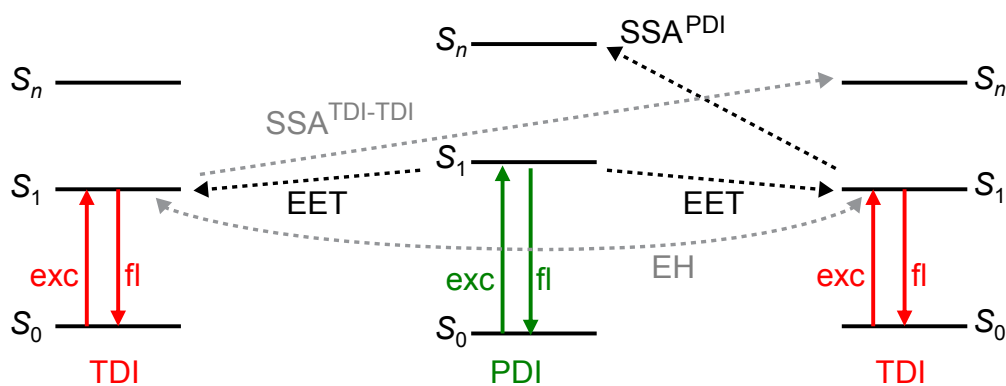


Abbildung 4.53: Schema der wichtigsten elektronischen Energietransferprozesse in TDI-PDI-TDI. Wird der zentrale PDI-Chromophor angeregt, kann die Energie auf eines der beiden TDIs übertragen werden (EET). Sind sowohl PDI und mindestens ein TDI im ersten angeregten Zustand S_1 , kann SSA (vorzugsweise zum PDI, s. Abschnitt 4.4) stattfinden. Falls ein TDI angeregt ist, kann die Energie zwischen den beiden TDIs hin- und herspringen (*energy hopping*, EH), sofern beide angeregt sind, kann prinzipiell auch SSA zwischen den TDIs stattfinden (SSA^{TDI-TDI}).

gebungen der beiden Akzeptoren verschieben deren elektronische Übergänge durch die Wechselwirkung mit der jeweiligen Umgebung spektral. Bei tiefen Temperaturen kann dann aufgrund der Linienverschmälerung [23] zwischen höherenergetischem und niederenergetischem Akzeptor unterschieden werden. Das höherenergetische TDI überträgt seine Anregungsenergie größtenteils auf das niederenergetische, sodass im Emissionsspektrum hauptsächlich die Fluoreszenz des niederenergetischen TDIs sichtbar ist [83]. Ein Versuch, den Energietransfer zu beeinflussen, könnte dann so aussehen, dass der niederenergetische Akzeptor gezielt gesättigt wird und gleichzeitig die Emission des höherenergetischen Akzeptors (bei Anregung des Donors) betrachtet wird. So könnte ein Akzeptor „blockiert“ werden, um (erhöhte) Fluoreszenz des anderen zu erzwingen.

Es ist offensichtlich, dass für ein solches Experiment bekannt sein muss, welche Energietransfer-Pfade für das Molekül verfügbar sind, insbesondere, wenn mehrere Anregungen gleichzeitig auf dem Molekül vorliegen. Deshalb wurde TDI-PDI-TDI im Rahmen dieser Arbeit im Raumtemperatur-Einzelmolekülexperiment charakterisiert. Die wichtigsten Pfade für elektronischen Energietransfer sind in Abb. 4.53 dargestellt. Nach Anregen des zentralen PDI-Chromophors kann die Energie prinzipiell auf beide TDIs übertragen werden. Weiterhin kann die Anregungsenergie auch zwischen den beiden TDIs übertragen werden, für diesen Prozess wird hier der Terminus *energy hopping* (EH) [37] verwendet. Wie oben erwähnt, unterscheiden sich die TDI-Chromophore in ihren Übergangsfrequenzen. Bei Raumtemperatur ist die homogene Verbreiterung der Emissionsspektren allerdings so stark, dass sich die Frage stellte, ob nach Anregen des PDIs im Emissionsspektrum zwei TDI-Peaks oder zumindest eine Verbreiterung gegenüber der Fluoreszenz von einzelnen TDI-Molekülen erhalten würde.

Sind mehrere Anregungen im Molekül vorhanden, können Annihilationsprozesse (vgl. Abschnitt 2.2) stattfinden. Diese würden die oben beschriebene Blockade eines Energietransfer-Pfades stören und waren deshalb von besonderer Bedeutung. Sind PDI und wenigstens ein TDI im S_1 -Zustand, kann nach Abschnitt 4.4 davon ausgegangen werden, dass SSA in Richtung von PDI stattfinden wird. Ein besonderer Schwerpunkt wurde darauf gelegt, die Wechselwirkung von zwei angeregten TDIs ($SSA^{\text{TDI-TDI}}$) mittels Photonen-Koinzidenzmessungen (vgl. Abschnitt 3.3.5) zu untersuchen. Dabei erlaubte die hohe Photostabilität von TDI, sowie der im Vergleich zu den anderen Modellverbindungen große interchromophore Abstand (6.8 nm) zum ersten Mal eine Quantifi-

zierung des SSA-Prozesses auf Einzelmolekülebene.

4.6.1 Spektrale Eigenschaften

Ensemblebetrachtungen

Für einige der in Abb. 4.53 dargestellten Energietransferprozesse konnte aus den Ensemblespektren (Toluol) die Transfer-Zeit nach der Förster-Gleichung (2.28) berechnet werden. Dabei wurde von einer linearen Geometrie des Moleküls ausgegangen. Aus einer MM2-Kraftfeldrechnung wurden die Abstände der Mittelpunkte der Chromophore ermittelt: $R_{\text{PDI-TDI}} = 3.4 \text{ nm}$ und $R_{\text{TDI-TDI}} = 6.8 \text{ nm}$. Als Transfer-Zeiten ergaben sich für EET von PDI zu einem TDI $\tau_{\text{EET}} = 31 \text{ ps}$ (entsprechend die halbe Zeitkonstante für zwei Akzeptoren), sowie für den EH-Prozess zwischen den beiden TDIs $\tau_{\text{EH}} = 1.2 \text{ ns}$. Wird PDI angeregt, wird die Energie also schnell zu einem der TDIs transferiert werden. Die beiden TDIs können aber diese Anregungsenergie im Sinne von EH austauschen. Es war zwar davon auszugehen, dass bei Raumtemperatur beide TDIs emittieren, allerdings war unklar, in welchem Verhältnis. Im Ensemblespektrum machte dies keinen

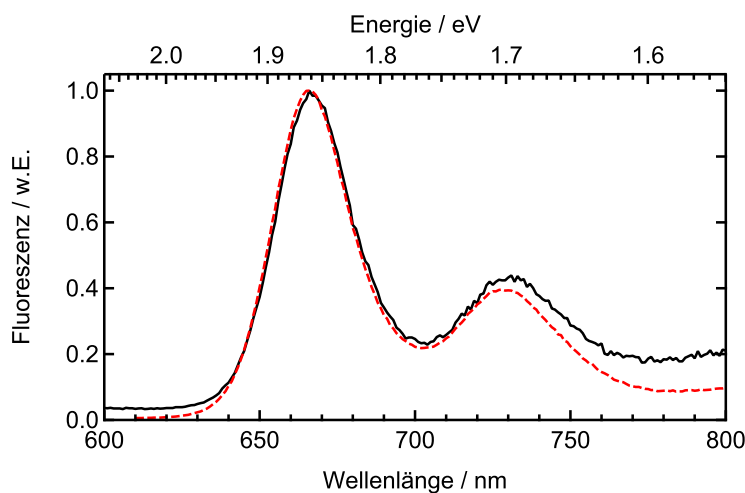


Abbildung 4.54: Fluoreszenzspektraleigenschaften von TDI-PDI-TDI (schwarz durchgezogen) und TDI (rot gestrichelt) in Toluol. Die erste Bande ist im Ensemble von Lage und Breite her identisch. Die Abweichungen in der zweiten Bande sind ein experimentelles Artefakt (s. Text).

Unterschied. Für ein Ensemble von gleichartigen Emittoren ist es grundsätzlich unerheblich, ob sie paarweise über eine Brücke verknüpft sind oder nicht, solange die elektronische Kopplung zwischen den Emittoren schwach ist. Letztere Bedingung ist

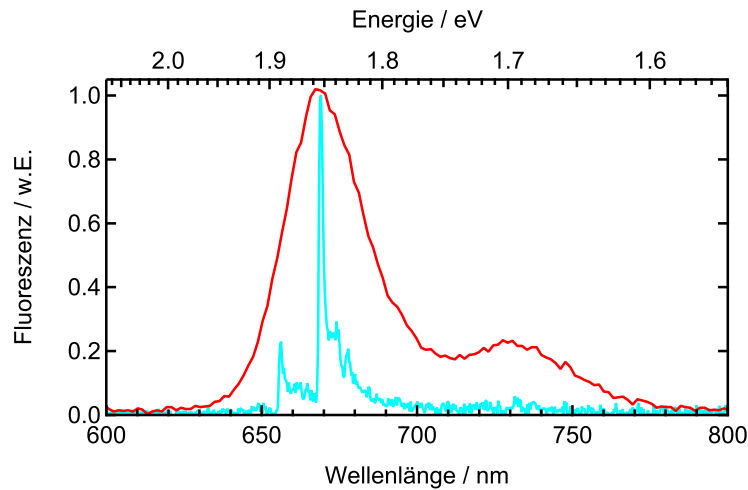


Abbildung 4.55: Fluoreszenzspektren individueller TDI-PDI-TDI-Moleküle in PMMA bei Raumtemperatur (breites Spektrum) und bei 1.2 K (scharfes Spektrum) [83] nach Anregung mit 488 nm.

in TDI-PDI-TDI aufgrund des großen interchromophoren Abstandes gegeben. Entsprechend zeigen die Fluoreszenzspektren in einer Toluol-Lösung¹⁰ von TDI und TDI-PDI-TDI in Abb. 4.54 keinen Unterschied in der spektralen Lage und der Halbwertsbreite der ersten Bande $w_0 = 690 \text{ cm}^{-1}$ (31 nm). Der Unterschied in der zweiten Bande ist ein experimentelles Artefakt: Wegen der niedrigeren Konzentration war das Signal von TDI-PDI-TDI schwächer und wurde stärker von der (internen) Korrekturkurve des Spektrometers beeinflusst.

Einzelmolekül-Experimente

Es stellte sich nun die Frage, ob im Einzelmolekül-Emissionsspektrum bei geeigneter spektraler Lage zwei TDI-Maxima sichtbar wären oder ob vorrangig ein TDI emittiert. Darüber hinaus sollte die Halbwertsbreite w_0 der ersten Bande betrachtet werden, um eventuelle Änderungen gegenüber der Emission von einzelnen TDIs festzustellen. Dafür wurden Emissionsspektren einzelner TDI-PDI-TDI-Moleküle in PMMA nach Anregung mit 488 nm (cw , $I_0 \approx 4 \text{ kW cm}^{-2}$) aufgenommen. Über die spektrale Halbwertsbreite der 488 nm-Laserlinie wurde ein Auflösungsvermögen von etwa 50 cm^{-1} (2 nm) abgeschätzt. Die Halbwertsbreiten der korrigierten TDI-PDI-TDI-Spektren wurden auf der Wellenzahlen-Skala bestimmt. Eine Anpassung mit einer Gauß-Funktion an die erste Fluoreszenzbande lieferte keine hinreichenden Ergebnisse. Zum Vergleich

¹⁰Für eine Ensemble-Charakterisierung in einem PMMA-Film stand nicht genug Substanz von TDI-PDI-TDI zur Verfügung.

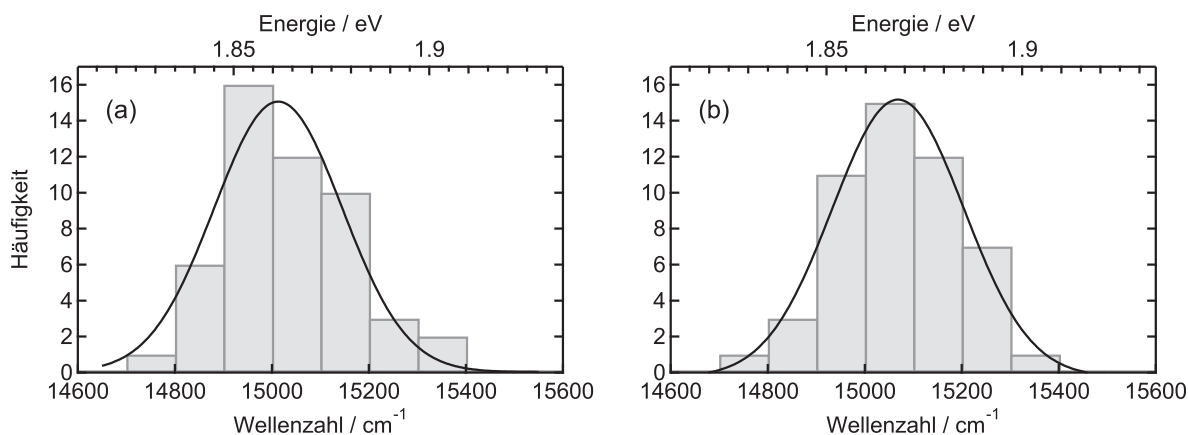


Abbildung 4.56: Verteilungen der Emissionsmaxima von (a) 49 TDI-PDI-TDI-Molekülen und (b) 48 PDI-7Ph-TDI-Molekülen in PMMA. Es sind Anpassungen mit Gauß-Funktionen an die experimentellen Werte eingezeichnet. Die Mittelwerte der Gauß-Anpassungen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

wurden 48 Fluoreszenzspektren von einzelnen PDI-7Ph-TDI-Molekülen in PMMA [31] herangezogen, deren erste Bande des Emissionsübergangs mit einer Gauß-Funktion angepasst werden konnte.

In Abb. 4.55 sind zwei Beispiele für Fluoreszenzemissionsspektren individueller TDI-PDI-TDI-Moleküle bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Untersuchungen von F. Diehl bei 1.2 K an dieser Substanz ergaben, dass in etwa 50% der Fälle zwei scharfe Nullphononenlinien [23], die den beiden TDI-Chromophoren zugeordnet werden können, zu beobachten waren [83]. Das Maximum der ersten Bande des Fluoreszenzspektrums bei Raumtemperatur (Abb. 4.55) liegt bei 14984 cm^{-1} (667 nm) mit einer Halbwertsbreite von $w_0 = 675\text{ cm}^{-1}$ (30 nm). Es wurden 49 TDI-PDI-TDI-Moleküle bei Raumtemperatur untersucht. In keinem Fall waren zwei TDI-Emissionsmaxima zu erkennen, da sich die Banden der elektronischen Übergänge zu stark verbreiterten.

Die Verteilungen der Emissionsmaxima, die aus den Einzelmolekülspektren von TDI-PDI-TDI und PDI-7Ph-TDI ermittelt wurden, sind in Abb. 4.56 aufgetragen. Aus Gauß-Anpassungen ergaben sich im Rahmen der Messgenauigkeit die gleichen Mittelwerte der Verteilungen von 15013 cm^{-1} (666 nm) für TDI-PDI-TDI und 15069 cm^{-1} (664 nm) für PDI-7Ph-TDI. Wie aus den Ensemblebetrachtungen in Toluol (Abb. 4.54) erwartet, unterscheidet sich die Lage der mittleren Emissionsmaxima der beiden Substanzen in PMMA also nicht.

Die Verteilungen der Halbwertsbreiten der ersten Bande w_0 sind in Abb. 4.57 dargestellt. Hier zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen TDI-PDI-TDI und PDI-7Ph-

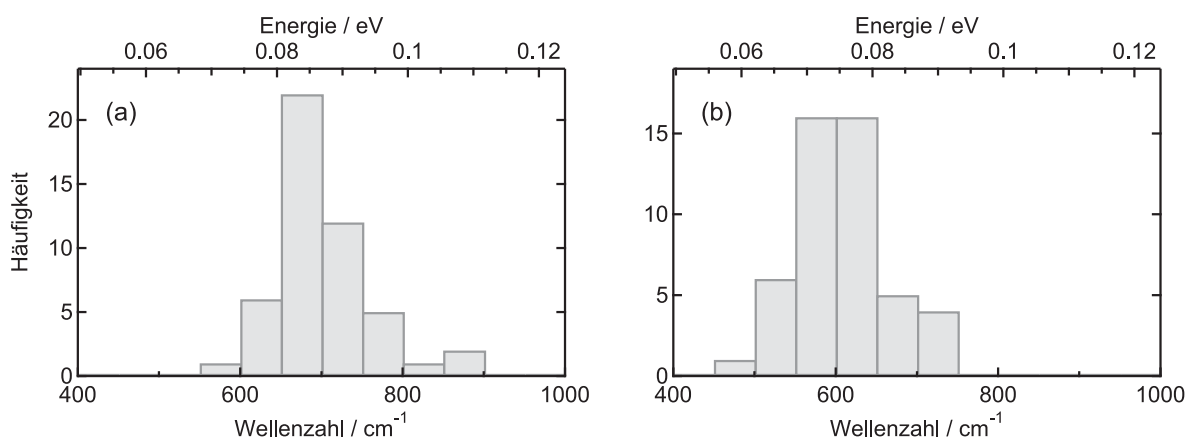


Abbildung 4.57: Verteilungen der Halbwertsbreiten (w_0) der ersten Bande der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren von (a) TDI-PDI-TDI und (b) PDI-7Ph-TDI in PMMA. Die arithmetischen Mittelwerte weichen deutlich voneinander ab (s. Text).

TDI. Der Mittelwert der Halbwertsbreiten von TDI-PDI-TDI $\langle w_0 \rangle = 700 \text{ cm}^{-1}$ (31 nm) ist deutlich größer als der von PDI-7Ph-TDI $\langle w_0 \rangle = 607 \text{ cm}^{-1}$ (26 nm). Die Verbreiterung der ersten Bande der Einzelmolekülspektren von TDI-PDI-TDI gegenüber PDI-7Ph-TDI lässt sich auf Emission aus beiden TDIs im Fall von TDI-PDI-TDI zurückführen. Die spektralen Positionen der elektronischen Übergänge der beiden Emitter können durch die jeweilige lokale Umgebung unterschiedlich stark beeinflusst werden. Wenn nach Anregung des zentralen PDI-Chromophors Fluoreszenz aus zwei TDI-Chromophoren mit unterschiedlicher spektraler Lage erhalten wird, verbreitern sich die Fluoreszenzspektren gegenüber der Emission eines einzelnen TDI-Chromophors. Dieser Effekt erklärt die hier gemessene Verbreiterung der ersten Fluoreszenzbande der Einzelmolekülspektren von TDI-PDI-TDI gegenüber PDI-7Ph-TDI.¹¹

Mit Monte-Carlo-Simulationen sollte überprüft werden, ob bei Raumtemperatur in Einzelmolekülspektren von TDI-PDI-TDI zwei Emissionsmaxima erhalten werden könnten. Dafür wurden zwei gaußförmig verbreiterte Banden mit gleicher Amplitude betrachtet, deren Maxima und Halbwertsbreiten unabhängig voneinander aus der für PDI-7Ph-TDI erhaltenen Verteilungen zufällig gezogen wurden. Das Fazit dieser Simulationen ist, dass sich zwei Emissionsmaxima erst ab einer Halbwertsbreite der ersten Bande des Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrums größer 950 cm^{-1} unterscheiden lassen. Solche Fälle traten in den Messungen nicht auf (vgl. Abb. 4.57) und wurden auch bei den Simulationen nur selten ($< 2\%$) erhalten.

¹¹Auf die Verteilungsbreiten der Abb. 4.56 und 4.57 soll wegen der recht geringen Anzahl an Einträgen (je knapp 50) nicht eingegangen werden.

4.6.2 Wechselwirkung der Akzeptoren: Bestimmung der SSA-Rate

Ein möglicher Energietransferpfad zwischen den beiden TDI-Chromophoren des Moleküls ist Singulett-Singulett-Annihilation (SSA). Sind beide TDIs im ersten angeregten Zustand S_1 , kann Energietransfer stattfinden, bei dem ein TDI in einen höher angeregten Singulettzustand S_n übergeht, während das andere TDI in den Grundzustand relaxiert (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bis jetzt wurde die Dynamik von SSA-Prozessen nur auf Ensemble-Ebene quantifiziert [38, 208, 209]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Abschätzung für die SSA-Zeitkonstanten in den Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI vorgestellt werden (vgl. Abschnitt 4.4). Für TDI-PDI-TDI wurde nun eine Methode entwickelt, erstmals die Rate des SSA-Prozesses zwischen zwei Emittlern auf Einzelmolekülebene zu quantifizieren. Dafür wurden Photonen-Koinzidenzmessungen an einzelnen TDI-PDI-TDI-Molekülen durchgeführt.

Photonen-Koinzidenzmessungen werden seit einiger Zeit zum qualitativen Nachweis von SSA auf Einzelmolekülebene verwendet [36, 37]. Dabei werden mittels eines Hanbury Brown & Twiss-Aufbaus (s. Abschnitt 3.3.5) die zeitlichen Abstände zwischen zwei Signalen aufgezeichnet. Die entscheidende Frage hierbei ist, ob ein Molekül zwei Photonen zur gleichen Zeit aussenden kann [36–38, 78, 210, 211]. Während ein einzelner Emitter aufgrund der endlichen Lebenszeit des angeregten Zustandes nur ein Photon zu einer bestimmten Zeit aussenden kann (*photon antibunching*, vgl. Abschnitt 2.1.4 sowie die Literaturstellen [76, 78]), können n unabhängige, angeregte Emitter n Photonen aussenden. So kann mittels Photonen-Koinzidenzexperimenten die Anzahl unabhängiger Emitter in einzelnen Molekülen untersucht werden [75, 212]. Effektive SSA wurde darüber nachgewiesen, dass Multichromophore nicht mehr als ein Photon zu einem bestimmten Zeitpunkt emittieren [36–38, 78, 210, 211]. Da das Photonen-Koinzidenzexperiment davon abhängt, dass mehrere Fluorophore gleichzeitig im angeregten Zustand vorliegen, werden üblicherweise relativ hohe Anregungsraten benötigt, die schnelles Photobleichen nach sich ziehen. Die außergewöhnlich hohe Photostabilität von TDI [31, 74] erlaubte für die hier durchgeführten Koinzidenzmessungen ein hohes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Aus den Koinzidenzhistogrammen wurden dann mittels eines analytischen Ausdrucks, der im Rahmen dieser Arbeit hergeleitet wurde, die SSA-Zeiten ermittelt und diese mit Monte-Carlo-Simulationen bestätigt.

Experimentelles

Um die Photonen-Koinzidenzmessungen durchzuführen, wurde der Detektionspfad im Sinne eines Hanbury Brown & Twiss-Setups [79] aufgebaut (vgl. Abschnitt 3.3.5 und Abb. 3.11). Ein Spiegel auf einer beweglichen Halterung, die extern gesteuert wurde, erlaubte es, kurzzeitig die Hälfte der Fluoreszenzphotonen auf einen Spektrographen mit CCD-Kamera umzuleiten, um Emissionsspektren aufzunehmen. Für die Anregung wurde eine gepulste Laserdiode der Wellenlänge 635 nm mit einer Pulsfrequenz von 20 MHz verwendet. Bei dieser Wellenlänge wurden ausschließlich die TDI-Chromophore angeregt. Im Emissionsstrahlengang wurde Fluoreszenzlicht oberhalb von ca. 655 nm detektiert.

Die experimentelle Vorgehensweise wird im Folgenden beschrieben: Nachdem ein Fluoreszenzbild ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) aufgenommen wurde, wurde ein einzelnes Fluoreszenzzentrum selektiert. Nun wurde ein Emissionsspektrum aufgenommen, um Verunreinigungen auszuschließen. Danach wurden die zeitaufgelösten Daten aufgezeichnet bis beide Chromophore ausgebleicht waren. Die sequentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität war dabei ein Indiz für das Vorhandensein zweier Chromophore [36]. Die verschiedenen Signalniveaus wurden zur späteren Auswertung genutzt. Zeitspuren, die kein zweistufiges Bleichen aufwiesen, wurden verworfen. Im Anschluss wurde eine Photonen-Koinzidenzanalyse der beiden Fluoreszenzniveaus durchgeführt, um die jeweiligen Koinzidenzhistogramme zu erzeugen.

Analyse und Resultate

Von allen untersuchten Molekülen wiesen ca. 45% ein zweistufiges Bleichverhalten auf, wie in Abb. 4.58(a) dargestellt. Ein weiteres Auswahlkriterium für die anschließende Datenanalyse war eine ausreichende Anzahl an Einträgen im Koinzidenzhistogramm. Diese beiden Kriterien erfüllten etwa 10% der insgesamt aufgenommenen Zeitspuren. Zwei Beispiele für Koinzidenzhistogramme sind in Abb. 4.58(b) zu sehen. Dabei entspricht das rote Histogramm der Emission bei zwei intakten TDI-Chromophoren, während das grüne aus dem Fluoreszenzsignal nach Bleichen eines TDI generiert wurde. Die Koinzidenzen bei $\tau = 0$ entsprechen den Fällen, bei denen auf beiden APDs gleichzeitig ein Photon detektiert wurde (zentraler Peak). Die lateralen Peaks stammen von Detektionsereignissen im Abstand von einer bzw. mehrerer Pulsperioden ($\tau = \pm 50 \text{ ns}$, $\pm 100 \text{ ns}$).

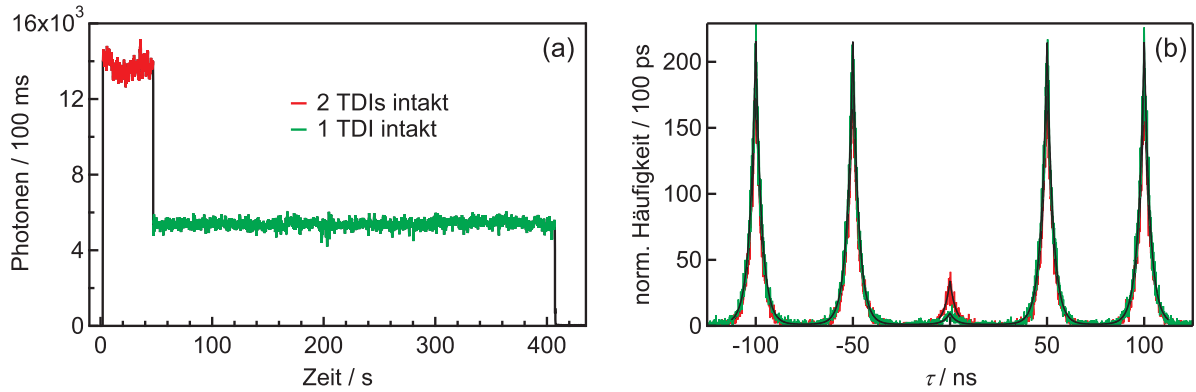


Abbildung 4.58: (a) Zeitspur von TDI-PDI-TDI in PMMA bei einer Anregungswellenlänge von 635 nm (gepulst, 20 MHz). Ein zweistufiges Ausbleichen der TDI-Chromophore ist deutlich zu erkennen. Die Emissionsniveaus von zwei (rot) und einem (grün) TDI-Chromophor sind farblich markiert. (b) Normierte Photonen-Koinzidenzhistogramme der beiden Emissionsniveaus. Nach dem Photobleichen eines Chromophors wird die relative Intensität des zentralen Peaks deutlich geringer. Zusätzlich sind Anpassungen mit Gl. (4.25) an die Histogramme als durchgezogene Linien dargestellt.

Abhängig von der Anzahl der emittierenden TDIs verändert sich die relative Intensität des zentralen Peaks N_C . Da ein einzelner Emittierer nur ein Photon zu einem Zeitpunkt emittieren kann [76, 78] verschwindet der zentrale Peak für diesen Fall nahezu, und es bleiben nur Signal-Hintergrund- und Hintergrund-Hintergrund-Koinzidenzen übrig. Für zwei Emittierer dagegen ist die relative Intensität des zentralen Peaks höher, da nun Signal-Signal-Koinzidenzen beitragen. Dieser Unterschied ist in Abb. 4.58(b) deutlich zu erkennen.

Um die Histogramme auszuwerten, wurden die Daten mittels folgendem Ausdruck angepasst [78]:

$$I(\tau) = I_0 + \sum_j A_j \exp\left(-\frac{|\tau + jT|}{\tau_{fl}}\right); \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (4.25)$$

wobei I_0 den unkorrelierten Hintergrund, A_j die Amplitude des j ten Peaks, T den zeitlichen Abstand der Anregungspulse (50 ns) und $\tau_{fl} = k_{fl}^{-1}$ die Fluoreszenzabklingzeit von TDI bezeichnen. Bei der Anpassung wurden die Amplituden $A_{j \neq 0}$ der lateralen Peaks ($j = \pm 1, \pm 2$) gleichgroß gehalten, während die Amplitude A_0 des zentralen Peaks unabhängig angepasst wurde.

Es wurde nun die Amplitude des zentralen Peaks relativ zur Amplitude der lateralen Peaks betrachtet, also das Verhältnis $R = A_0/A_{j \neq 0}$. Die resultierenden Verteilungen vor

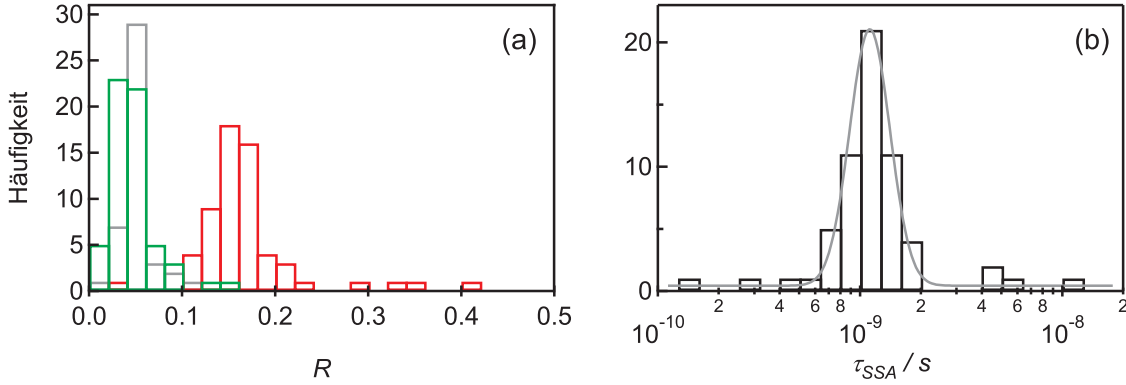


Abbildung 4.59: (a) Histogramm der Verhältnisse ($R = A_0/A_{j \neq 0}$) der Amplituden des zentralen Peaks A_0 zu den lateralen Peaks $A_{j \neq 0}$, die mittels Gleichung (4.25) erhalten wurden. Es sind die Verhältnisse für zwei intakte TDI-Chromophore (rot), nach Ausbleichen eines Chromophors (grün) und für Messungen an isolierten TDI-Molekülen (grau) angegeben. (b) Histogramm der SSA-Zeitenverteilung für 60 Moleküle. Die SSA-Zeiten τ_{SSA} wurden mittels Gleichung (4.36) erhalten und über Monte-Carlo-Simulationen verifiziert (s. Text). Eine Anpassung mit einer Gauß-Funktion an die logarithmierten Werte von τ_{SSA} ergab einen Mittelwert $\langle \tau_{SSA} \rangle = 1.1$ ns mit einer Standardabweichung von $\pm 36\%$.

(rot) und nach (grün) dem Photobleichen eines Chromophors sind in Abb. 4.59 dargestellt. Zusätzlich sind die Resultate von Messungen an isolierten TDI-Molekülen in PMMA (grau) aufgetragen. Für zwei unabhängige Emitter und einem idealem, hintergrundfreien Aufbau wird ein Verhältnis von $R^{II} = 0.5$ erwartet [36, 37, 210, 212]. Für zwei intakte TDI-Chromophore wurde dagegen ein mittleres Verhältnis von $\langle R^{II} \rangle = 0.167$ gemessen und somit SSA nachgewiesen. Nach dem Bleichen eines Chromophors änderte sich das mittlere Verhältnis zu $\langle R^I \rangle = 0.045$, in Übereinstimmung mit dem Mittelwert für einzelne TDI-Moleküle $\langle R_{TDI}^I \rangle = 0.050$.

Im Folgenden sollen aus den Koinzidenzhistogrammen quantitative Aussagen über die Effizienz des SSA-Prozesses gemacht werden. Dafür wird die Nomenklatur von Weston et al. [212] verwendet. Es müssen die normierte Emissionswahrscheinlichkeit p_i der beiden Chromophore ($i = 1, 2$; $\sum_i p_i = 1$), sowie die relative Detektionseffizienz der APDs $F_j = I_j/[I_1 + I_2]$ ($j = 1, 2$) betrachtet werden, wobei I_j die Signalintensität auf APD j ist. Für den Fall von zwei unabhängigen Emittlern kann die Fläche des zentralen Peaks N_C^{II} wie folgt beschrieben werden [212]:

$$N_C^{II} = B^2 + S\overline{F_2}B + S(1 - \overline{F_2})B + f_C^{II}S^2, \quad (4.26)$$

mit

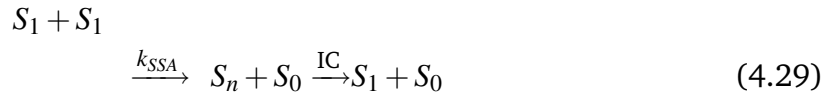
$$\overline{F_2} = F_2 p_1 + F_2 p_2 \text{ und } (\overline{1 - F_2}) = (1 - F_2) p_1 + (1 - F_2) p_2 .$$

Hier bezeichnen B den Hintergrund, S die Signalintensität und f_C^{II} die Wahrscheinlichkeit, zwei Signal-Photonen zu detektieren, die durch Anregung mit dem gleichen Laserpuls erzeugt wurden

$$f_C^{II} = F_2(1 - F_2)p_1 p_2 + F_2(F_2(1 - F_2))p_2 p_1 . \quad (4.27)$$

f_C^{II} beinhaltet die Wahrscheinlichkeit, die Emission von Chromophor 1 auf APD 1 und von Chromophor 2 auf APD 2 bzw. von Chromophor 1 auf APD 2 und von Chromophor 2 auf APD 1 zu detektieren. Dies gilt für zwei unabhängige Emittter.

SSA steht allerdings in Konkurrenz zur Fluoreszenz, wenn beide Chromophore angeregt sind [36]. Welcher Prozess überwiegt, hängt also von den Ratekonstanten k_{SSA} und k_{fl} ab:



Dabei können beide Chromophore aus dem doppelt angeregten Ausgangszustand fluoreszieren, ebenso wie Energietransfer (SSA) in zwei Richtung stattfinden kann.

Da SSA mögliche Fluoreszenzphotonen löscht, sinkt das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der SSA-Effizienz f_{SSA} , die wie folgt definiert wird:

$$f_{SSA} = \frac{k_{SSA}}{k_{SSA} + k_{fl}}; \quad f_{SSA}^* = 1 - f_{SSA} = \frac{k_{fl}}{k_{SSA} + k_{fl}} . \quad (4.30)$$

Somit wird die Intensität des zentralen Peaks reduziert:

$$N_{C,SSA}^{II} = B^2 + z (S\overline{F_2}B + S(\overline{1 - F_2}))B + f_{SSA}^* f_C^{II} S^2 \quad (4.31)$$

mit $z = q \times (0.5 + 0.5 f_{SSA}^*) + (1 - q) \times 1$
 $= 1 - 0.5 q f_{SSA}$,

wobei q die Wahrscheinlichkeit ist, mit einem Laserpuls einen Chromophor anzuregen.

q muss berücksichtigt werden, da SSA nur stattfinden kann, wenn beide Chromophore angeregt sind. Der Faktor z gibt somit den Teil des Fluoreszenzsignals an, der durch SSA gelöscht wird. Maximal, d.h. bei Sättigungsanregung und vollständiger SSA, entspricht dieser Teil der Hälfte der Fluoreszenzphotonen. Allerdings ist anzumerken, dass Gl. (4.31) die Detektortotzeiten nicht berücksichtigt. Bei niedrigen Detektionseffizienzen, wie sie im Experiment gegeben sind, ist diese Näherung jedoch gültig. Dies konnte mittels Monte-Carlo-Simulationen gezeigt werden (s. u.).

Die lateralen Peaks des Koinzidenzhistogramms müssen ebenfalls angepasst werden:

$$N_{L,SSA}^{II} = B^2 + z(\overline{SF_2}B + S(\overline{1-F_2}))B + z^2 f_L^{II} S^2 \quad (4.32)$$

mit [212]

$$f_L^{II} = F_2(1-F_2)(p_1p_1 + p_1p_2 + p_2p_1 + p_2p_2) . \quad (4.33)$$

Im Gegensatz zum zentralen Peak können hier die zwei Photonen, die für das Koinzidenz-Experiment notwendig sind, vom gleichen Chromophor stammen, da die Einträge der lateralen Peaks von unterschiedlichen Laserpulsen stammen.

Sobald ein Chromophor geblichen ist, ändern sich auch die Intensitäten der Peaks:

$$N_C^I = B^2 + S^I F_2 B + S^I (1 - F_2) B \quad (4.34)$$

und

$$N_L^I = B^2 + S^I F_2 B + S^I (1 - F_2) B + F_2 (1 - F_2) (S^I)^2 , \quad (4.35)$$

wobei S^I das Fluoreszenzsignal des verbleibenden Emitters bezeichnet.

Die Gleichungen können vereinfacht werden, wenn die experimentellen Parameter berücksichtigt und bestimmte Annahmen gemacht werden: Beide APDs haben die gleiche Detektionseffizienz ($F_2 = 1 - F_2 = 0.5$) und beide Chromophore haben gleiche Anteile am Fluoreszenzsignal ($p_1 = p_2 = 0.5$). Letztere Annahme wird darüber gerechtfertigt, dass es für die Intensität des Fluoreszenzsignals keine Rolle spielt, welcher der beiden Chromophore emittiert, sofern deren Übergangsdipolmomente gleich ausgerichtet sind. Dies ist in TDI-PDI-TDI infolge der weitestgehend linearen Molekülgeometrie (vgl. Abb. 4.4) gegeben.

Mit den obigen Annahmen ergeben sich für Gl. (4.27) $f_C^{II} = 0.125$ und für Gl. (4.33) $f_L^{II} = 0.25$. Um die SSA-Rate k_{SSA} aus den experimentellen Daten zu extrahieren, wurden die Intensitäten der zentralen Peaks mit denen der lateralen Peaks verglichen: $R^{II} = N_{C,SSA}^{II}/N_{L,SSA}^{II}$.¹² Weiterhin wurde substituiert: $B = aS$, wobei a das inverse Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ist, das für jedes Molekül aus der Zeitspur bestimmt wurde. Somit können die Gln. (4.31) und (4.32) kombiniert werden:

$$f_{SSA}^* = \frac{1 + 4aq + R^{II}(q^2 - 2q - 4aq) - \sqrt{1 + 8aq + 16a^2q^2 + R^{II}(q^2(2 - 16a^2) - q(8a - 4))}}{q^2 R^{II}}. \quad (4.36)$$

Die Anregungswahrscheinlichkeit q wurde für jedes untersuchte Molekül aus der Zählrate und dem Hintergrund der Fluoreszenzzeitspur ermittelt. Es ergaben sich Anregungswahrscheinlichkeiten im Bereich $q \in [0.02, 0.08]$. Dafür wurde die Detektionseffizienz $p_{det} = 0.075$ verwendet, die unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Transmission der optischen Elemente im Detektionsstrahlengang (Objektiv, Spiegel, Strahlteiler, Filter), der Quanteneffizienz der APDs, sowie der Einsammeleffizienz des Objektivs abgeschätzt wurde. Um k_{SSA} mittels Gl. (4.30) zu bestimmen, wurden die Fluoreszenzabklingzeiten $k_{fl} = \tau_{fl}^{-1}$ aus den Anpassungen an die jeweiligen Koinzidenzhistogramme verwendet.

Die so erhaltene Verteilung der SSA-Zeiten ist in Abb. 4.59(b) aufgetragen. Eine Anpassung mittels Gauß-Funktion (graue Linie) an die logarithmierten SSA-Zeiten lieferte einen Mittelwert von $\langle \tau_{SSA} \rangle = 1.1$ ns mit einer Standardabweichung von $\pm 36\%$. Somit ist der SSA-Prozess im Mittel ca. dreimal schneller als der konkurrierende Fluoreszenzprozess $\langle \tau_{fl} \rangle = 3.1$ ns, dessen Zeiten aus den Anpassungen mit Gl. (4.25) erhalten wurden. Im Vergleich zur nach der Förster-Theorie ermittelten Zeitkonstante für den Energietransfer von einem angeregten TDI zu einem TDI im Grundzustand in TDI-PDI-TDI ($\tau_{EH} = 1.2$ ns) ist der SSA-Prozess etwa gleich schnell.

Die Abschätzung von p_{det} - und damit auch von q - kann Ungenauigkeiten unterworfen sein [119]. In Abb. 4.60 ist der Einfluss von q auf τ_{SSA} für drei verschiedene Werte von R^{II} aufgetragen: 0.2 (gestrichelt, blau), 0.15 (durchgezogen, rot) und 0.1 (gepunktet, grün). Hierfür wurden der experimentelle Mittelwert des Signal-zu-Rauschen-Verhältnis' von 150, sowie die Fluoreszenzabklingzeit $\tau_{fl} = 3.1$ ns verwendet. Es zeigt sich, dass die Werte für τ_{SSA} im Bereich $q \in [0.02, 0.08]$ um weniger als

¹²Es entsprechen sich das Verhältnis der Intensitäten und das Verhältnis der Amplituden, also $R^{II} = N_{C,SSA}^{II}/N_{L,SSA}^{II} = A_0/A_{j \neq 0}$.

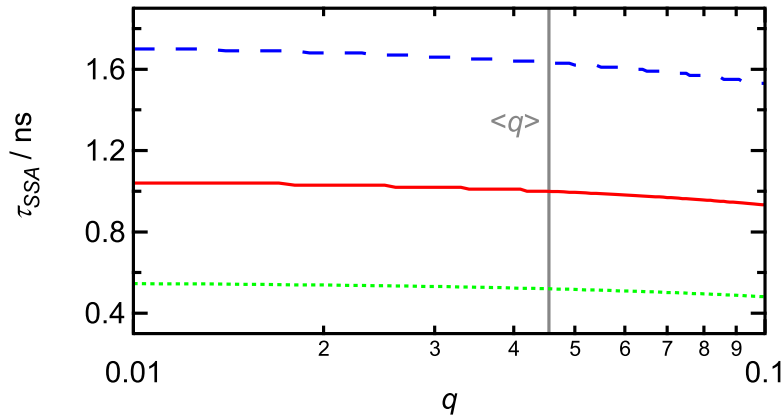


Abbildung 4.60: Die SSA-Zeiten errechnet mittels Gl. (4.36) in Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit q für drei verschiedene Verhältnisse von R^{II} : 0.2 (gestrichelt, blau), 0.15 (durchgezogen, rot), 0.1 (gepunktet, grün). Es wurden das experimentell bestimmte mittlere Signal-zu-Rauschen-Verhältnis von 150 ($a = 0.067$), sowie $\tau_{fl} = 3.1$ ns verwendet. Die mittlere Anregungswahrscheinlichkeit wurde zu $\langle q \rangle = 0.045$ bestimmt.

10% schwanken.

Zusätzlich zur Auswertung über Gl. (4.36) wurde ein Monte-Carlo-Algorithmus von G. Hinze verwendet, um das Experiment zu simulieren. Das Ziel war dabei, die experimentellen Gegebenheiten so realistisch wie möglich zu modellieren. Dafür wurde eine periodische Anregung (20 MHz) implementiert, bei der jeder Puls die Anregungswahrscheinlichkeit q hatte. Sobald sich ein Chromophor im angeregten Zustand befand, wurde eine Wartezeit für den Fluoreszenzzerfall aus einer exponentiellen Wartezeitenverteilung (mit dem Erwartungswert τ_{fl}) gezogen. Zusätzlich wurden SSA-Wartezeiten ermittelt, sofern beide Chromophore im angeregten Zustand vorlagen. Der Prozess mit der kürzesten Wartezeit wurde danach ausgeführt, d.h., für SSA wurde ein Chromophor in den Grundzustand zurückgesetzt, für Fluoreszenz zusätzlich ein Photon ausgesendet. Für die Emission wurde der Detektionspfad so simuliert, dass die Photonen zufällig und mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf einen der beiden Detektoren trafen, der das Photon mit der Wahrscheinlichkeit p_{det} detektierte. Die unkorrelierte Dunkelzählrate wurde durch einen zusätzlichen Poissonprozess mit der Zeitkonstanten τ_{DC} berücksichtigt. Der mit den Anregungspulsen korrelierte Hintergrund (nicht herausgefilterte Streuung, Matrixfluoreszenz) [212] wurde über die Wahrscheinlichkeit p_{PL} , bei einem Puls ein Hintergrundereignis zu detektieren, berücksichtigt.

Die Simulationen erzeugten ein Datenfile analog zu den realen Messungen, das auch entsprechend ausgewertet wurde. Die Ergebnisse der Simulationen stimmten für be-

liebige Startparameter mit den Ergebnissen von Gl. (4.36) überein. Darüber hinaus konnten die Detektortotzeiten in dem Monte-Carlo-Algorithmus berücksichtigt werden. Für den Parameterraum der Experimente beeinträchtigte dies allerdings nicht die Übereinstimmung zwischen Gl. (4.36) und den Simulationen. Bei einer Detektionseffizienz von $p_{det} = 0.075$ und einer Anregungswahrscheinlichkeit von $q = 1$ ergaben sich Abweichungen kleiner als 5%.

4.6.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt wurden Energietransfer-Prozesse in dem Multichromophor TDI-PDI-TDI untersucht. Es wurde eine signifikante Verbreiterung der ersten Bande der Einzelmolekül-Emissionsspektren gegenüber der Emission einzelner TDI-Chromophore in PDI-7Ph-TDI gemessen. Diese Verbreiterung ließ auf Emission aus beiden Akzeptoren (TDI) nach Anregen des zentralen Donors (PDI) schließen. Der zentrale Donor überträgt also zu beiden Akzeptoren und/oder es findet EH zwischen den TDIs statt.

Es wurde weiterhin die Wechselwirkung zweier angeregter TDIs betrachtet, wobei der zentrale PDI-Chromophor dafür in erster Näherung keine Rolle spielte. Die SSA-Zeitkonstante von einzelnen Molekülen konnte aus deren Photonen-Koinzidenzhistogramm ermittelt und durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt werden. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, SSA-Zeitkonstanten einzelner Moleküle zu messen. Im Mittel ist der SSA-Prozess ($\langle \tau_{SSA} \rangle = 1.1$ ns) etwa dreimal schneller als der konkurrierende Fluoreszenzzerfall ($\langle \tau_{fl} \rangle = 3.1$ ns) von TDI. Für den SSA-Prozess wurde eine Zeitkonstantenverteilung erhalten, die eine Standardabweichung von $\pm 36\%$ für τ_{SSA} ergab.

Es stellt sich die Frage, ob die Energie des bei SSA kurzzeitig entstehenden S_n -Zustandes genutzt werden kann. Im S_n -Zustand liegen die Energien der beiden Anregungsphotonen für kurze Zeit als Summe vor. Im Falle von zwei angeregten TDIs entspräche das einer Energie von etwa 2×1.8 eV (29000 cm^{-1} , 344 nm). Ein Molekül, das in diesem Energie-Bereich absorbiert, könnte prinzipiell also über Energietransfer die Energie des S_n aufnehmen. Bei diesem Prozess würde der Energiedonor vom S_n in den S_0 relaxieren.¹³ Der hypothetische Energietransfer müsste also mit der üblicherweise sehr schnellen, strahlungslosen $S_n \rightarrow S_1$ -Relaxation konkurrieren. Trotzdem wäre ein solcher Energietransfer-Prozess nachweisbar, wenn der Akzeptor die Anregungsenergie

¹³Im Rahmen der Förster-Theorie wäre dieser Prozess strenggenommen nur möglich, wenn auch $S_n \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz möglich wäre.

gie als Photon emittieren könnte (und nicht wieder an die TDIs zurücküberträgt): Es würde prinzipiell ein frequenzverdoppeltes Photon erhalten werden. Die spektralen Eigenschaften von Naphthalin [213] bzw. Naphthalin-Derivaten [214] scheinen für ein solches Experiment geeignet. Würden TDI-Dimere in eine Matrix mit vielen umgebenden Naphthalin-Molekülen eingebracht werden, könnte ein solcher Effekt beobachtbar sein.

5

Zusammenfassung

Beim inkohärenten elektronischen Energietransfer geht die Anregungsenergie von einem Donorchromophor auf einen Akzeptorchromophor über. Treibende Kraft dieses Resonanzphänomens ist die elektronische Kopplung zwischen den Übergangsmomenten der beteiligten Chromophore. Für die Dynamik des Transferprozesses lässt sich eine einfache Rate formulieren, die nach der Förster-Theorie aus den spektralen Eigenschaften der Chromophore sowie deren Orientierung zueinander abgeleitet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Mechanismus, der Dynamik und der Kontrolle des elektronischen Energietransfers in multichromophoren Modellsystemen durchgeführt. Es wurden zwei Diaden (PDI-3Ph-TDI, PDI-7Ph-TDI), eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI) und ein auf Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) basierender Multichromophor (HBC-6PMI) untersucht. Als Untersuchungsmethoden wurden hauptsächlich die konfokale Einzelmolekülspektroskopie und die Quantenchemie eingesetzt. Für die Experimente wurden mit den zu untersuchenden Farbstoffen dotierte Polymerfilme verwendet, in denen die Farbstoffe immobilisiert vorlagen. Dies ermöglichte die räumliche Selektion einzelner Moleküle. Der Aufbau des Einzelmolekülmikroskops wurde bezüglich der Anregungs- und Detek-

tionskomponenten variiert, um die unterschiedlichen Experimente durchzuführen. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf Dichtefunktional- und Coupled-Cluster-Niveau durchgeführt. Die aus den Rechnungen erhaltenen zusätzlichen Informationen über experimentell zum Teil schwer zugängliche Eigenschaften der Farbstoffe unterstützten die Interpretation der experimentellen Befunde.

Die Energietransfer-Raten in den Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI wurden bereits in früheren Untersuchungen bestimmt [30–32]. In diesen Experimenten wurde neben den Transfer-Raten auch die energetische Lage der elektronischen Übergänge gemessen. So konnten für die einzelnen Diaden die Energietransfer-Raten nach der Förster-Theorie berechnet werden, die erheblich von den gemessenen Ratekonstanten abwichen. Für PDI-3Ph-TDI waren die gemessenen Werte im Mittel um fast eine Größenordnung gegenüber den nach Förster berechneten Raten erhöht, im Fall von PDI-7Ph-TDI um etwa einen Faktor 2. Daher war ein Ziel der vorliegenden Arbeit, diese Abweichungen zu erklären. Zu diesem Zweck wurde die Geometrie der Diaden experimentell untersucht, sowie die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren quantenchemisch berechnet.

Die relative Orientierung der Chromophore in den Diaden wurde in einem Experiment mit rotierender Anregungspolarisation abgefragt. Einzelne Diaden-Moleküle wurden dabei mit zwei abwechselnd eingestrahnten Laserwellenlängen untersucht, so dass die spektral unterschiedlichen Chromophore selektiv angeregt werden konnten. Aus der resultierenden Modulation des Fluoreszenzsignals wurde die relative Orientierung der beiden Chromophor-Übergangsdipolmomente zueinander bestimmt. Für die in erster Näherung lineare Diade PDI-3Ph-TDI wurde in Übereinstimmung mit einer früheren Untersuchung [186] ein mittlerer Winkel von 22° zwischen den Übergangsdipolmomenten gefunden. Über quantenchemische Rechnungen wurde verifiziert, dass die Übergangsdipolmomente der Chromophore auch unter dem Einfluss starker Felder entlang der molekularen Hauptachse ausgerichtet sind. Somit wurde ausgeschlossen, dass die Winkelverteilungen auf lokal induzierte Felder der ungeordneten Umgebung zurückzuführen sind. Die Abweichung von der linearen Geometrie konnte schließlich eindeutig auf die Flexibilität der Oligophenyl-Brücke der Diade zurückgeführt werden. Die verwendeten Farbstoffe eignen sich darüber hinaus als Sonden für weitere polarisationsabhängige Experimente, um die Konformation von großen Molekülen und deren Dynamik zu untersuchen. Die Unterschiede der gemessenen Energietransfer-Raten zu den nach der Förster-Theorie ermittelten Werten konnten jedoch nicht über die mo-

lekulare Flexibilität der Diaden erklärt werden.

Aufklärung über die Diskrepanzen zur Förster-Theorie ergaben die quantenchemischen Rechnungen. Im Vordergrund stand dabei, den Gültigkeitsbereich der von Förster verwendeten Dipol-Dipol-Näherung für die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren, sowie den Einfluss der Oligophenylene-Brücke auf den Energietransfer zu untersuchen. In früheren Arbeiten [46–50] wurde gezeigt, dass die quantenchemische Berechnung der elektronischen Kopplung Aufschluss über den Mechanismus der Energieübertragung geben kann. In Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Coupled-Cluster-Theorie zur Berechnung der elektronischen Kopplung eingesetzt, deren qualitative und quantitative Genauigkeit typischerweise die bisher eingesetzten Methoden auf dichtefunktionaltheoretischer oder semi-empirischer Basis übertrifft. In einem ersten Schritt wurden die elektronischen Übergänge der isolierten Chromophore betrachtet. Aus den erhaltenen Übergangsdichten konnte sowohl die volle als auch die Dipol-Dipol-genäherte elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren berechnet werden. Signifikante Abweichungen von der Förster-Theorie wurden für Donor-Akzeptor-Abstände kleiner 5 nm erhalten. Je nach relativer Orientierung der Chromophore werden die Transfer-Raten erhöht (kollineare Übergangsdipolmomente) oder erniedrigt (parallele Übergangsdipolmomente). Die Betrachtung der isolierten Chromophore reichte aber nicht aus, um die gemessenen Abweichungen von der Förster-Theorie zu erklären. Erst die Berücksichtigung der molekularen Brücke führte zu deutlich erhöhten Transfer-Raten. Dafür wurden in den Rechnungen Oligophenylene-Einheiten zwischen den Chromophoren platziert. Die deutliche Verstärkung der elektronischen Kopplung ist auf die Polarisierbarkeit der Brücke zurückzuführen. Für diese Rechnungen war es besonders wichtig, über die Dipol-Dipol-Näherung hinauszugehen. Der Effekt wurde inzwischen von Chen et al. aufgegriffen und systematisch für verschiedene Brückenmoleküle untersucht [153].

Hinweise für Ladungstransfer in den Diaden wurden dagegen weder auf quantenchemischer noch auf experimenteller Seite gefunden. Zusammenfassend konnten die Abweichungen der gemessenen Energietransfer-Raten zur Förster-Theorie mit den quantenchemischen Rechnungen unter Berücksichtigung der Brücke für PDI-7Ph-TDI (Faktor 2) vollständig erklärt werden. Im Fall von PDI-3Ph-TDI wurde eine Erhöhung der Transfer-Rate um einen Faktor von ca. 3.5 gegenüber den isolierten Chromophoren in der Dipol-Dipol-Näherung gefunden. Es blieb noch ein Faktor von etwa 2.5 ungeklärt, dessen Ursprung Gegenstand zukünftiger Untersuchungen ist.

Nach diesen Betrachtungen stand die Kontrolle des Energietransfers im Fokus der weiteren Untersuchungen. In der Literatur wurde gezeigt, dass der Transfer zwischen zwei verbrückten Fluorophoren über eine reversible photochemische Reaktion an- und ausgeschaltet werden kann [215]. In einem weiteren Ansatz wurden die Energien der elektronischen Übergänge durch den Stark-Effekt verschoben und damit die Energietransfereffizienz modifiziert [216]. Darüber hinaus kann der Energiefluss in einem Multichromophor durch die Erzeugung mehrerer Anregungen verändert werden. Sowohl an einem Ensemble von Farbstoffen [193, 194] als auch an einzelnen Molekülen [54, 195] wurde beobachtet, dass eine Anregung, die an dem Akzeptor-Chromophor lokalisiert ist, eine erhöhte Donor-Fluoreszenz zur Folge haben kann (exzitonische Blockade). Auf der anderen Seite können Annihilationsprozesse stattfinden, bei denen die Energie zwischen den angeregten Chromophoren übertragen wird [1, 36, 37]. Dabei werden höher angeregte elektronische Zustände populiert, die typischerweise schnell relaxieren. In dieser Arbeit sollten gezielt zwei Anregungen in den Diaden PDI-3Ph-TDI und PDI-7Ph-TDI erzeugt werden, um deren Einfluss auf den Energietransfer zu untersuchen.

In den durchgeführten Einzelmolekülexperimenten wurden die Chromophore der Diaden selektiv mit zwei Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge angeregt. Beim gleichzeitigen Anregen beider Chromophore wurde Singulett-Singulett-Annihilation (SSA) induziert, ein Energietransferprozess, bei dem die Anregungsenergie von TDI (dem vorigen Akzeptor) zu PDI (dem vorigen Donor) übertragen wird. Bei gleichzeitiger Anregung beider Chromophore kehrt sich also der Energietransferpfad in den Diaden um. Der resultierende höher angeregte Zustand (S_n) des PDI zerfällt nach der Kasha-Regel schnell zum S_1 , wobei ein Anregungsphoton thermalisiert wird. Wurde dagegen mit einem Pulsabstand angeregt, der deutlich größer als die Fluoreszenzabklingzeiten der Chromophore war, wurde eine höhere Fluoreszenzintensität detektiert. Somit konnte über den zeitlichen Abstand der Anregungspulse das Fluoreszenzsignal beeinflusst werden. Die zeitabhängige Population der Zustände sowie die daraus resultierenden Fluoreszenzintensitäten wurden innerhalb eines kinetischen Modells beschrieben. Aus den beobachteten Fluoreszenzmodulationen konnten SSA-Raten abgeschätzt werden. In weiterführenden Arbeiten auf diesem Gebiet könnte die Fluoreszenzlöschung bei mehreren Pulsabständen und Anregungsintensitäten gemessen werden, um den genauen funktionellen Zusammenhang zu prüfen. Durch gezielte Population des S_n von PDI wurde darüber hinaus die Photobleichwahrscheinlichkeit des PDI-Chromophors erhöht, sowie eine reversible, transiente Änderung des Fluoreszenzsignals in PDI-

7Ph-TDI beobachtet. Letzteres Phänomen konnte über Fluoreszenzabklingzeiten sowie Emissionsspektren näher untersucht und vorläufig auf die Bildung eines metastabilen PDI-Kations zurückgeführt werden. Die gezielte Population eines höher angeregten elektronischen Zustandes über SSA eröffnet somit einen neuen Weg, um das Photobleichen einzelner Moleküle zu untersuchen.

Konzeptionell verwandte Einzelmolekülexperimente wurden an HBC-6PMI durchgeführt. Dabei wurden mit zwei Laserwellenlängen selektiv der HBC-Kern und die PMI-Peripherie angeregt. HBC zeichnet sich durch Triplett-Lebensdauern im Bereich von einigen Sekunden und effektives Intersystem-Crossing (ISC) aus. In HBC-6PMI ist der ISC-Prozess des HBC-Kerns durch schnellen Energietransfer zur PMI-Peripherie größtenteils unterdrückt. Allerdings konnte gezeigt werden, dass selektive Anregung des HBC-Kerns in dieser Verbindung die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenzauszeiten deutlich erhöht. Die Auszeitenverteilungen ergaben für verschiedene Anregungsbedingungen Zeitkonstanten im Bereich der Triplett-Lebenszeit von HBC. Daher werden die Auszeiten auf effektive Singulett-Triplett-Annihilation (STA) zurückgeführt. Bei diesem Energietransfer-Prozess löscht der im Triplett-Zustand vorliegende HBC-Kern die Fluoreszenz der PMI-Peripherie. Auch im Fall von STA in HBC-6PMI wird also der Energietransferpfad in dem Multichromophor umgekehrt. Die gemessenen Auszeitenverteilungen sind wahrscheinlich mit einer Potenzgesetz-Verteilung überlagert, die auf Fluoreszenzblinken der PMI-Peripherie zurückzuführen ist. Untersuchungen an ähnlichen, auf HBC basierenden Molekülen, bei denen das Photoblinken durch geschickte Wahl der peripheren Chromophore unterbunden wäre, könnten dieses Problem umgehen.

In den eben beschriebenen Experimenten wurde also die Richtung des Energieflusses in einzelnen Molekülen durch den Zeitabstand der eingestrahnten Laserpulse bzw. durch die Präparation eines Triplett-Zustandes beeinflusst. Dies hatte eine Veränderung des Fluoreszenzsignals der individuellen Emitter zur Folge. Die Kontrolle der internen Freiheitsgrade von einzelnen Atomen und Molekülen ist eines der zentralen Ziele der Nanotechnologie. Beispiele aus dem optischen Bereich sind die gezielte Präparation elektronischer Zustände eines einzelnen Atoms [217] und des Spin-Zustandes individueller Defektstellen in Diamant [218], sowie die Erzeugung einzelner Photonen zu einem vorgegebenen Zeitpunkt [219, 220]. Weiterhin konnte durch Einstrahlen von Licht die optische Übergangsfrequenz [76, 221, 222] sowie die Emissionsintensität [223] individueller Farbstoffe reversibel verändert werden.

Abschließend wurde der Energiefluss im Multichromophor TDI-PDI-TDI, der aus einem zentralen Energiedonor und zwei sich gegenüberliegenden Akzeptoren aufgebaut ist, bei Raumtemperatur untersucht. Es konnte eine Verbreiterung der Einzelmolekül-Emissionsspektren gegenüber der Fluoreszenz einzelner TDI-Chromophore nachgewiesen werden. Diese Verbreiterung lässt auf Emission aus beiden Akzeptoren schließen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen an TDI-PDI-TDI lag auf der Betrachtung der Wechselwirkung zweier angeregter TDIs, der zentrale PDI-Chromophor spielte dafür in erster Näherung keine Rolle. Aufbauend auf früheren Untersuchungen zu SSA in einzelnen Multichromophoren [36, 212] wurde eine Methode entwickelt, die es zum ersten Mal erlaubte, die SSA-Zeitkonstante individueller Moleküle zu bestimmen. Hierfür wurden die Daten der gemessenen Photonen-Koinzidenzhistogramme mittels eines im Rahmen dieser Arbeit hergeleiteten analytischen Zusammenhangs ausgewertet, der über Monte-Carlo-Simulationen bestätigt wurde. Zur Bestimmung der SSA-Rate in komplexeren multichromophoren Systemen könnte die vorgestellte Methode in zukünftigen Arbeiten erweitert werden.

Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht [224–226].

Literaturverzeichnis

- [1] GRONDELLE, R. VAN: *Excitation-Energy Transfer, Trapping and Annihilation in Photosynthetic Systems*. *Biochim. Biophys. Acta*, 811(2):147–195, 1985.
- [2] SUNDSTRÖM, V., T. PULLERITS und R. VAN GRONDELLE: *Photosynthetic light-harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit*. *J. Phys. Chem. B*, 103(13):2327–2346, 1999.
- [3] BALZANI, V., A. CREDI und M. VENTURI: *Photochemical conversion of solar energy*. *ChemSusChem*, 1(1-2):26–58, 2008.
- [4] FRIEND, R. H., R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHES, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BRÉDAS, M. LÖGD-LUND und W. R. SALANECK: *Electroluminescence in conjugated polymers*. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [5] SCHWARTZ, B. J.: *Conjugated polymers as molecular materials : How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54:141–172, 2003.
- [6] WEIL, T., E. REUTHER und K. MÜLLEN: *Shape-persistent, fluorescent polyphenylene dyads and a triad for efficient vectorial transduction of excitation energy*. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41(11):1900, 2002.
- [7] PARK, M., M. C. YOON, Z. S. YOON, T. HORI, X. B. PENG, N. ARATANI, J. I. HOTTA, H. UJI-I, M. SLIWA, J. HOFKENS, A. OSUKA und D. KIM: *Single-molecule spectroscopic investigation of energy migration processes in cyclic porphyrin arrays*. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(12):3539–3544, 2007.
- [8] KIM, D. und A. OSUKA: *Directly linked porphyrin arrays with tunable excitonic interactions*. *Accounts Chem. Res.*, 37(10):735–745, 2004.

- [9] ARMAROLI, N. und V. BALZANI: *The future of energy supply: Challenges and opportunities*. Angew. Chem. Int. Edit., 46(1-2):52–66, 2007.
- [10] ANDREWS, D. L.: *Energy harvesting: a review of the interplay between structure and mechanism*. J. Nanophot., 2:022502, 2008.
- [11] KANG, I. N., D. H. HWANG, H. K. SHIM, T. ZYUNG und J. J. KIM: *Highly improved quantum efficiency in blend polymer LEDs*. Macromolecules, 29(1):165–169, 1996.
- [12] WOUTERSEN, S. und H. J. BAKKER: *Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water*. Nature, 402(6761):507–509, 1999.
- [13] MEER, B. W. VAN DER, G. COKER und S.-Y. S. CHEN: *Resonance Energy Transfer - Theory and Data*. John Wiley & Sons Inc, 1994.
- [14] SCHOLES, G. D.: *Long-range resonance energy transfer in molecular systems*. Annu. Rev. Phys. Chem., 54:57–87, 2003.
- [15] STRYER, L. und R. P. HAUGLAND: *Energy Transfer - a Spectroscopic Ruler*. P. Natl. Acad. Sci. USA, 58(2):719, 1967.
- [16] FÖRSTER, TH.: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Ann. Phys., 437:55, 1948.
- [17] FÖRSTER, TH.: *Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*. Z. Naturforschung, 49:321, 1949.
- [18] FÖRSTER, TH. In: SINANOĞLU, O. (Herausgeber): *Modern Quantum Chemistry: Action of Light and Organic Crystals*. Academic Press, New York, 1965.
- [19] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic Publishers, New York, 1999.
- [20] NOLDE, F.: *Terrylendiimide als Biolabel und funktionelle Farbstoffe*. Dissertation, MPI für Polymerforschung und Johannes Gutenberg-Universität, 2008.
- [21] WU, J. S., J. Q. QU, N. TCHEBOTAREVA und K. MÜLLEN: *Hexa-peri-hexabenzocoronene/perylenedicarboxymonoimide and diimide dyads as models to study intramolecular energy transfer*. Tetrahedron Lett., 46(9):1565–1568, 2005.

- [22] GRIMSDALE, A. C. und K. MÜLLEN: *The chemistry of organic nanomaterials*. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 44(35):5592–5629, 2005.
- [23] BASCHÉ, TH., W. E. MOERNER, M. ORRIT und U. P. WILD: *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. VCH, Weinheim, 1997.
- [24] NIE, S. M., D. T. CHIU und R. N. ZARE: *Probing Individual Molecules with Confocal Fluorescence Microscopy*. *Science*, 266(5187):1018–1021, 1994.
- [25] OIJEN, A. M. VAN, M. KETELAARS, J. KÖHLER, T. J. AARTSMA und J. SCHMIDT: *Unraveling the electronic structure of individual photosynthetic pigment-protein complexes*. *Science*, 285(5426):400–402, 1999.
- [26] HA, T., T. ENDERLE, D. F. OGLETREE, D. S. CHEMLA, P. R. SELVIN und S. WEISS: *Probing the interaction between two single molecules: Fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 93(13):6264–6268, 1996.
- [27] HUSER, T. und M. YAN: *Solvent-related conformational changes and aggregation of conjugated polymers studied by single molecule fluorescence spectroscopy*. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 144(1):43–51, 2001.
- [28] CHRIST, T., F. PETZKE, P. BORDAT, A. HERRMANN, E. REUTHER, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Investigation of molecular dimers by ensemble and single molecule spectroscopy*. *J. Lumin.*, 98(1-4):23–33, 2002.
- [29] GREY, J. K., D. Y. KIM, Y. J. LEE, J. J. GUTIERREZ, N. LUONG, J. P. FERRARIS und P. F. BARBARA: *Single-molecule studies of electronic energy transfer in a diblock conjugated polymer*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(38):6207–6210, 2005.
- [30] HINZE, G., M. HAASE, F. NOLDE, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Time-resolved measurements of intramolecular energy transfer in single donor/acceptor dyads*. *J. Phys. Chem. A*, 109(30):6725–6729, 2005.
- [31] HINZE, G., R. MÉTIVIER, F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Intramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy*. *J. Chem. Phys.*, 128(12):124516, 2008.

- [32] MÉTIVIER, R., F. NOLDE, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Electronic excitation energy transfer between two single molecules embedded in a polymer host*. Phys. Rev. Lett., 98(4):047802, 2007.
- [33] YU, J., D. H. HU und P. F. BARBARA: *Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O-2 quenching*. Science, 289(5483):1327–1330, 2000.
- [34] LEE, M., J. Y. TANG und R. M. HOCHSTRASSER: *Fluorescence lifetime distribution of single molecules undergoing Forster energy transfer*. Chem. Phys. Lett., 344(5-6):501–508, 2001.
- [35] LIPPITZ, M., C. G. HÜBNER, T. CHRIST, H. EICHNER, P. BORDAT, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Coherent electronic coupling versus localization in individual molecular dimers*. Phys. Rev. Lett., 92(10):103001–1, 2004.
- [36] HÜBNER, C. G., G. ZUMOFEN, A. RENN, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Photon antibunching and collective effects in the fluorescence of single bichromophoric molecules*. Phys. Rev. Lett., 91(9):93903–1, 2003.
- [37] HOFKENS, J., M. COTLET, T. VOSCH, P. TINNEFELD, K. D. WESTON, C. EGO, A. GRIMSDALE, K. MÜLLEN, D. BELJONNE, J. L. BRÉDAS, S. JORDENS, G. SCHWEITZER, M. SAUER und F. DE SCHRYVER: *Revealing competitive Förster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules*. P. Natl. Acad. Sci. USA, 100(23):13146–13151, 2003.
- [38] DE SCHRYVER, F. C., T. VOSCH, M. COTLET, M. VAN DER AUWERAER, K. MÜLLEN und J. HOFKENS: *Energy dissipation in multichromophoric single dendrimers*. Accounts Chem. Res., 38(7):514–522, 2005.
- [39] HOOGENBOOM, J. P., E. M. H. P. VAN DIJK, J. HERNANDO, N. F. VAN HULST und M. F. GARCÍA-PARAJÓ: *Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules*. Phys. Rev. Lett., 95(9):097401, 2005.
- [40] FEIST, F. A., G. TOMMASEO und T. BASCHÉ: *Observation of very narrow linewidths in the fluorescence excitation spectra of single conjugated polymer chains at 1.2 K*. Phys. Rev. Lett., 98(20):208301, 2007.

- [41] SADEGHIAN, K. und M. SCHÜTZ: *On the photophysics of artificial blue-light photoreceptors: An ab initio study on a flavin-based dye dyad at the level of coupled-cluster response theory*. J. Am. Chem. Soc., 129(13):4068–4074, 2007.
- [42] ENGEL, E., K. SCHMIDT, D. BELJONNE, J. L. BRÉDAS, J. ASSA, H. FRÖB, K. LEO und M. HOFFMANN: *Transient absorption spectroscopy and quantum-chemical studies of matrix-isolated perylene derivatives*. Phys. Rev. B, 73(24):245216, 2006.
- [43] PABST, M. und A. KÖHN: *Implementation of transition moments between excited states in the approximate coupled-cluster singles and doubles model*. J. Chem. Phys., 129(21):214101, 2008.
- [44] KÖHN, A.: *Analytische Gradienten elektronisch angeregter Zustände und Behandlung offenschaliger Systeme im Rahmen der Coupled-Cluster-Methode RI-CC2*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [45] LEVINE, I. N.: *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999. 5th Edition.
- [46] BRÉDAS, J. L., D. BELJONNE, V. COROPCEANU und J. CORNIL: *Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture*. Chem. Rev., 104(11):4971–5003, 2004.
- [47] WONG, K. F., B. BAGCHI und P. J. ROSSKY: *Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: Beyond the Förster theory*. J. Phys. Chem. A, 108(27):5752–5763, 2004.
- [48] WIESENHOFER, H., D. BELJONNE, G. D. SCHOLES, E. HENNEBICQ, J. L. BRÉDAS und E. ZOJER: *Limitations of the Förster description of singlet exciton migration: The illustrative example of energy transfer to ketonic defects in ladder-type poly(para-phenylenes)*. Adv. Funct. Mater., 15(1):155–160, 2005.
- [49] TRETIKOV, S., W. M. ZHANG, V. CHERNYAK und S. MUKAMEL: *Excitonic couplings and electronic coherence in bridged naphthalene dimers*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 96(23):13003–13008, 1999.
- [50] KRUEGER, B. P., G. D. SCHOLES und G. R. FLEMING: *Calculation of couplings and energy-transfer pathways between the pigments of LH2 by the ab initio transition density cube method*. J. Phys. Chem. B, 102(27):5378–5386, 1998.

- [51] HA, T., T. A. LAURENCE, D. S. CHEMLA und S. WEISS: *Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules*. J. Phys. Chem. B, 103(33):6839–6850, 1999.
- [52] YING, L. M. und X. S. XIE: *Fluorescence spectroscopy, exciton dynamics, and photochemistry of single allophycocyanin trimers*. J. Phys. Chem. B, 102(50):10399–10409, 1998.
- [53] GÜTTLER, F., J. SEPIOL, T. PLAKHOTNIK, A. MITTERDORFER, A. RENN und U. P. WILD: *Single-Molecule Spectroscopy - Fluorescence Excitation-Spectra with Polarized-Light*. J. Lumin., 56(1-6):29–38, 1993.
- [54] BERGLUND, A. J., A. C. DOHERTY und H. MABUCHI: *Photon statistics and dynamics of fluorescence resonance energy transfer*. Phys. Rev. Lett., 89(6):068101–1, 2002.
- [55] BRÄUCHLE, C.: *Symmetry Distortions and Pseudo-Jahn-Teller Effect of Peri-Hexabenzocoronene and Cata-Hexabenzocoronene in Their Triplet-States as Observed by Odmr Techniques*. Chem. Phys., 67(1):97–109, 1982.
- [56] EL HAMAOU, B., F. LAQUAI, S. BALUSCHEV, J. S. WU und K. MÜLLEN: *A phosphorescent hexa-peri-hexabenzocoronene platinum complex and its time-resolved spectroscopy*. Synth. Met., 156(18-20):1182–1186, 2006.
- [57] BIASUTTI, M. A., J. ROMMENS, A. VAES, S. DE FEYTER, F. D. DE SCHRYVER, P. HERWIG und K. MÜLLEN: *Photophysical properties of a new class of discotic liquid crystalline compounds: Hexa (dodecyl) hexa peri benzyl coronene*. Bulletin Des Societes Chimiques Belges, 106(11):659–664, 1997.
- [58] MAY, V. und O. KÜHN: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, Weinheim, 2nd Auflage, 2004.
- [59] LEVINE, I. N.: *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [60] PETZKE, F.: *Skript zum Praktikum über Molekülspektroskopie*, 2003.
- [61] HECHT, E.: *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 4. Auflage Auflage, 2005.
- [62] KNOX, R. S. und H. VAN AMERONGEN: *Refractive index dependence of the Förster resonance excitation transfer rate*. J. Phys. Chem. B, 106(20):5289–5293, 2002.

- [63] ZEHETMAYER, P.: *Das Monomer des Lichtsammelkomplexes Phycoerythrocyanin: Optische Experimente am Ensemble, an einzelnen Molekülen und Modellierung des Energietransferverhaltens*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 2003.
- [64] BASCHÉ, T., S. KUMMER und C. BRÄUCHLE: *Direct Spectroscopic Observation of Quantum Jumps of a Single-Molecule*. *Nature*, 373(6510):132–134, 1995.
- [65] HAASE, M., C. G. HÜBNER, E. REUTHER, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Exponential and power-law kinetics in single-molecule fluorescence intermittency*. *J. Phys. Chem. B*, 108(29):10445–10450, 2004.
- [66] ZONDERVAN, R., F. KULZER, S. B. ORLINSKII und M. ORRIT: *Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet*. *J. Phys. Chem. A*, 107(35):6770–6776, 2003.
- [67] CICHOS, F., C. VON BORCZYKOWSKI und M. ORRIT: *Power-law intermittency of single emitters*. *Curr. Opin. Colloid In.*, 12(6):272–284, 2007.
- [68] YIP, W. T., D. H. HU, J. YU, D. A. VANDEN BOUT und P. F. BARBARA: *Classifying the photophysical dynamics of single- and multiple-chromophoric molecules by single molecule spectroscopy*. *J. Phys. Chem. A*, 102(39):7564–7575, 1998.
- [69] HA, T., T. ENDERLE, D. S. CHEMLA, P. R. SELVIN und S. WEISS: *Quantum jumps of single molecules at room temperature*. *Chem. Phys. Lett.*, 271(1-3):1–5, 1997.
- [70] CHRIST, T., F. KULZER, P. BORDAT und T. BASCHÉ: *Watching the photooxidation of a single aromatic hydrocarbon molecule*. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 40(22):4192–4195, 2001.
- [71] ZONDERVAN, R., F. KULZER, M. A. KOL'CHENKO und M. ORRIT: *Photobleaching of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol) at the ensemble and single-molecule levels*. *J. Phys. Chem. A*, 108(10):1657–1665, 2004.
- [72] CHRIST, T.: *Einzelmolekülspektroskopie zwischen 1.4 K und Raumtemperatur - Untersuchungen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen sowie zur Photooxidation von Terrylen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2002.
- [73] TURRO, N. J.: *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978.

- [74] HAASE, M.: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2010.
- [75] HOLLARS, C. W., S. M. LANE und T. HUSER: *Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules*. Chem. Phys. Lett., 370(3-4):393–398, 2003.
- [76] BASCHÉ, T., W. E. MOERNER, M. ORRIT und H. TALON: *Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid*. Phys. Rev. Lett., 69(10):1516–1519, 1992.
- [77] KIMBLE, H. J., M. DAGENAIS und L. MANDEL: *Photon Anti-Bunching in Resonance Fluorescence*. Phys. Rev. Lett., 39(11):691–695, 1977.
- [78] LOUNIS, B. und M. ORRIT: *Single-photon sources*. Rep. Prog. Phys., 68(5):1129–1179, 2005.
- [79] HANBURY BROWN, R. und R. Q. TWISS: *Correlation between Photons in 2 Coherent Beams of Light*. Nature, 177(4497):27–29, 1956.
- [80] KASHA, M.: *Energy Transfer Mechanisms and Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates*. Radiation Research, 20(1):55, 1963.
- [81] COLLINI, E. und G. D. SCHOLLES: *Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature*. Science, 323(5912):369–373, 2009.
- [82] COLLINI, E. und G. D. SCHOLLES: *Electronic and Vibrational Coherences in Resonance Energy Transfer along MEH-PPV Chains at Room Temperature*. J. Phys. Chem. A, 113(16):4223–4241, 2009.
- [83] DIEHL, FLORIAN. persönliche Mitteilung.
- [84] BRETON, J. und N. E. GEACINTOV: *Picosecond fluorescence kinetics and fast energy transfer processes in photosynthetic membranes*. Biochim. Biophys. Acta, 594(1):1–32, 1980.
- [85] STERNLICHT, H., G. W. ROBINSON und G. C. NIEMAN: *Triplet-Triplet Annihilation and Delayed Fluorescence in Molecular Aggregates*. J. Chem. Phys., 38(6):1326, 1963.

- [86] ARBOGAST, J. W., A. P. DARMANYAN, C. S. FOOTE, Y. RUBIN, F. N. DIEDERICH, M. M. ALVAREZ, S. J. ANZ und R. L. WHETTEN: *Photophysical Properties of C60*. J. Phys. Chem., 95(1):11–12, 1991.
- [87] MCLEAN, A. J. und T. G. TRUSCOTT: *Efficiency of Triplet-Photosensitized Singlet Oxygen Generation in Benzene*. J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 86(14):2671–2672, 1990.
- [88] BALUSCHEV, S., V. YAKUTKIN, T. MITEVA, Y. AVLASEVICH, S. CHERNOV, S. ALESHCHENKOV, G. NELLES, A. CHEPRAKOV, A. YASUDA, K. MÜLLEN und G. WEGNER: *Blue-green up-conversion: Noncoherent excitation by NIR light*. Angew. Chem. Int. Edit., 46(40):7693–7696, 2007.
- [89] EKINS-DAUKES, N. J. und T. W. SCHMIDT: *A molecular approach to the intermediate band solar cell: The symmetric case*. Appl. Phys. Lett., 93(6):063507, 2008.
- [90] ATKINS, P. und R. FRIEDMAN: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Fourth Edition Auflage, 2005.
- [91] DEXTER, D. L.: *A theory of sensitized luminescence in solids*. J. Chem. Phys., 21(5):836, 1953.
- [92] SCHOLES, G. D. und R. D. HARCOURT: *Configuration interaction and the theory of electronic factors in energy transfer and molecular exciton interactions*. J. Chem. Phys., 104(13):5054–5061, 1996.
- [93] SUMI, H. und T. KAKITANI: *Unified theory on rates for electron transfer mediated by a midway molecule, bridging between superexchange and sequential processes*. J. Phys. Chem. B, 105(39):9603–9622, 2001.
- [94] FEIST, F. A.: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung des Energietransfers in einer Donor-Akzeptor-Diade bei tiefen Temperaturen, Diplomarbeit*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [95] PETTERSSON, K., A. KYRYCHENKO, E. RÖNNOW, T. LJUNGDAHL, J. MARTENSSON und B. ALBINSSON: *Singlet energy transfer in porphyrin-based donor-bridge-acceptor systems: Interaction between bridge length and bridge energy*. J. Phys. Chem. A, 110(1):310–318, 2006.

- [96] SCHOLES, G. D., X. J. JORDANIDES und G. R. FLEMING: *Adapting the Förster theory of energy transfer for modeling dynamics in aggregated molecular assemblies*. J. Phys. Chem. B, 105(8):1640–1651, 2001.
- [97] SPEISER, S.: *Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: Solution and supersonic jet studies*. Chem. Rev., 96(6):1953–1976, 1996.
- [98] NAGAE, H., T. KAKITANI, T. KATOH und M. MIMURO: *Calculation of the excitation transfer matrix elements between the S2 or S1 state of carotenoid and the S2 or S1 state of bacteriochlorophyll*. J. Chem. Phys., 98(10):8012–8023, 1993.
- [99] DAMJANOVIC, A., T. RITZ und K. SCHULTEN: *Energy transfer between carotenoids and bacteriochlorophylls in light-harvesting complex II of purple bacteria*. Phys. Rev. E, 59(3):3293–3311, 1999.
- [100] BELJONNE, D., J. CORNIL, R. SILBEY, P. MILLIÉ und J. L. BRÉDAS: *Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach*. J. Chem. Phys., 112(10):4749–4758, 2000.
- [101] HOWARD, I. A., F. ZUTTERMAN, G. DEROOVER, D. LAMOEN und C. VAN ALSENOY: *Approaches to calculation of exciton interaction energies for a molecular dimer*. J. Phys. Chem. B, 108(50):19155–19162, 2004.
- [102] BEENKEN, W. J. D. und T. PULLERITS: *Excitonic coupling in polythiophenes: Comparison of different calculation methods*. J. Chem. Phys., 120(5):2490–2495, 2004.
- [103] MADJET, M. E., A. ABDURAHMAN und T. RENGER: *Intermolecular Coulomb couplings from ab initio electrostatic potentials: Application to optical transitions of strongly coupled pigments in photosynthetic antennae and reaction centers*. J. Phys. Chem. B, 110(34):17268–17281, 2006.
- [104] SMITH, T. A., N. LOKAN, N. CABRAL, S. R. DAVIES, M. N. PADDON-ROW und K. P. GHIGGINO: *Photophysics of novel donor-saturated rigid hydrocarbon bridge-acceptor systems exhibiting efficient excitation energy transfer*. J. Photoch. Photo-bio. A, 149(1-3):55–69, 2002.
- [105] KILSÅ, K., J. KAJANUS, J. MARTENSSON und B. ALBINSSON: *Mediated electronic coupling: Singlet energy transfer in porphyrin dimers enhanced by the bridging chromophore*. J. Phys. Chem. B, 103(34):7329–7339, 1999.

- [106] EL-GHAYOURY, A., A. HARRIMAN, A. KHATYR und R. ZIESSEL: *Controlling electronic communication in ethynylated-polypyridine metal complexes*. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 39(1):185, 2000.
- [107] MCCONNELL, H.: *Intramolecular Charge Transfer in Aromatic Free Radicals*. *J. Chem. Phys.*, 35(2):508–515, 1961.
- [108] IOZZI, M. F., B. MENNUCCI, J. TOMASI und R. CAMMI: *Excitation energy transfer (EET) between molecules in condensed matter: A novel application of the polarizable continuum model (PCM)*. *J. Chem. Phys.*, 120(15):7029–7040, 2004.
- [109] SCHOLES, G. D., C. CURUTCHET, B. MENNUCCI, R. CAMMI und J. TOMASI: *How solvent controls electronic energy transfer and light harvesting*. *J. Phys. Chem. B*, 111:6978, 2007.
- [110] HSU, C. P., G. R. FLEMING, M. HEAD-GORDON und T. HEAD-GORDON: *Excitation energy transfer in condensed media*. *J. Chem. Phys.*, 114(7):3065–3072, 2001.
- [111] CURUTCHET, C., B. MENNUCCI, G. D. SCHOLES und D. BELJONNE: *Does Förster theory predict the rate of electronic energy transfer for a model dyad at low temperature?* *J. Phys. Chem. B*, 112(12):3759–3766, 2008.
- [112] MOERNER, W. E. und D. P. FROMM: *Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy*. *Rev. Sci. Instrum.*, 74(8):3597–3619, 2003.
- [113] MAIS, S., J. TITTEL, T. BASCHÉ, C. BRÄUCHLE, W. GÖHDE, H. FUCHS, G. MÜLLER und K. MÜLLEN: *Terrylenediimide: A novel fluorophore for single-molecule spectroscopy and microscopy from 1.4 K to room temperature*. *J. Phys. Chem. A*, 101(45):8435–8440, 1997.
- [114] CORLE, T. R. und G. S. KINO: *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [115] WEBB, R. H.: *Confocal optical microscopy*. *Rep. Prog. Phys.*, 59(3):427–471, 1996.
- [116] KOBERLING, F.: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.

- [117] KULZER, F.: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [118] NOVOTNY, L. und B. HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [119] ENDERLEIN, J.: *Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture*. Opt. Lett., 25(9):634–636, 2000.
- [120] MOERNER, W. E. und T. BASCHÉ: *Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids*. Angew. Chem. Int. Ed., 32(4):457–476, 1993.
- [121] WAGNER, MICHAELA. persönliche Mitteilung.
- [122] PETZKE, FRANK. persönliche Mitteilung.
- [123] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 5 Auflage, 2007.
- [124] KELLER, U. und A. C. TROPPER: *Passively modelocked surface-emitting semiconductor lasers*. Phys. Rep., 429(2):67–120, 2006.
- [125] SHIN, J. Y., J. Y. PARK, C. Y. LIU, J. S. HE und S. C. KIM: *Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers - (IUPAC technical report)*. Pure Appl. Chem., 77(5):801–814, 2005.
- [126] TREUTLER, O. und R. AHLRICHS: *Efficient Molecular Numerical-Integration Schemes*. J. Chem. Phys., 102(1):346–354, 1995.
- [127] FURCHE, F. und R. AHLRICHS: *Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties*. J. Chem. Phys., 117(16):7433–7447, 2002.
- [128] KÖHN, A. und C. HÄTTIG: *Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation*. J. Chem. Phys., 119(10):5021–5036, 2003.
- [129] TURBOMOLE V5.9. www.turbomole.com, 2007.
- [130] BECKE, A. D.: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, 38:3098, 1988.
- [131] PERDEW, J. P.: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 33:8822, 1988.

- [132] BECKE, A. D.: *A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories*. J. Chem. Phys., 98(2):1372–1377, 1993.
- [133] CHRISTIANSEN, O., H. KOCH und P. JØRGENSEN: *The 2nd-Order Approximate Coupled-Cluster Singles and Doubles Model CC2*. Chem. Phys. Lett., 243(5-6):409–418, 1995.
- [134] HÄTTIG, C.: *Geometry optimizations with the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation*. J. Chem. Phys., 118(17):7751–7761, 2003.
- [135] DEWAR, M. J. S., E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY und J. J. P. STEWART: *The Development and Use of Quantum-Mechanical Molecular-Models: 76. AM1 - A New General-Purpose Quantum-Mechanical Molecular-Model*. J. Am. Chem. Soc., 107(13):3902–3909, 1985.
- [136] *Spartan'02*. Wavefunction Inc., Irvine.
- [137] APED, P. und N. L. ALLINGER: *A Molecular Mechanics Study of Cyclopropanes within the Mm2 and Mm3 Force-Fields*. J. Am. Chem. Soc., 114(1):1–16, 1992.
- [138] SZABO, A. und N. S. OSTLUND: *Modern Quantum Chemistry*. Dover, 1996.
- [139] HÄTTIG, C. und F. WEIGEND: *CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation*. J. Chem. Phys., 113(13):5154–5161, 2000.
- [140] DREUW, A., J. L. WEISMAN und M. HEAD-GORDON: *Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange*. J. Chem. Phys., 119(6):2943–2946, 2003.
- [141] DREUW, A. und M. HEAD-GORDON: *Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes*. J. Am. Chem. Soc., 126(12):4007–4016, 2004.
- [142] TOZER, D. J.: *Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn-Sham theory*. J. Chem. Phys., 119(24):12697–12699, 2003.
- [143] SCHÄFER, A., H. HORN und R. AHLRICHS: *Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for Atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys., 97(4):2571–2577, 1992.

- [144] SCHÄFER, A., C. HUBER und R. AHLRICHS: *Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys., 100(8):5829–5835, 1994.
- [145] WEIGEND, F., M. HÄSER, H. PATZELT und R. AHLRICHS: *RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency*. Chem. Phys. Lett., 294(1-3):143–152, 1998.
- [146] BAUERNSCHMITT, R. und R. AHLRICHS: *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory*. Chem. Phys. Lett., 256(4-5):454–464, 1996.
- [147] HÄTTIG, C. und A. KÖHN: *Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation*. J. Chem. Phys., 117(15):6939–6951, 2002.
- [148] KÖHN, ANDREAS. persönliche Mitteilung.
- [149] RADEMACHER, A., S. MÄRKLE und H. LANGHALS: *Soluble Perylene Fluorescent Dyes with High Photostability*. Chem. Ber., 115(8):2927–2934, 1982.
- [150] HERRMANN, A. und K. MÜLLEN: *From industrial colorants to single photon sources and biolabels: The fascination and function of rylene dyes*. Chem. Lett., 35(9):978–985, 2006.
- [151] HOFKENS, J., T. VOSCH, M. MAUS, F. KÖHN, M. COTLET, T. WEIL, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und F. C. DE SCHRYVER: *Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule*. Chem. Phys. Lett., 333(3-4):255–263, 2001.
- [152] LANG, E., R. HILDNER, H. ENGELKE, P. OSSWALD, F. WÜRTHNER und J. KÖHLER: *Comparison of the photophysical parameters for three perylene bisimide derivatives by single-molecule spectroscopy*. ChemPhysChem, 8(10):1487–1496, 2007.
- [153] CHEN, Z. J., A. LOHR, C. R. SAHA-MÖLLER und F. WÜRTHNER: *Self-assembled pi-stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features*. Chem. Soc. Rev., 38(2):564–584, 2009.
- [154] DIEHL, F.: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylenimid-Farbstoffen, Diplomarbeit*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.

- [155] HERWIG, P., C. W. KAYSER, K. MÜLLEN und H. W. SPIESS: *Columnar mesophases of alkylated hexa-peri-hexabenzocoronenes with remarkably large phase widths*. *Adv. Mater.*, 8(6):510, 1996.
- [156] SCHMIDT-MENDE, L., A. FECHTENKÖTTER, K. MÜLLEN, E. MOONS, R. H. FRIEND und J. D. MACKENZIE: *Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics*. *Science*, 293(5532):1119–1122, 2001.
- [157] WU, J. S., W. PISULA und K. MÜLLEN: *Graphenes as potential material for electronics*. *Chem. Rev.*, 107(3):718–747, 2007.
- [158] WU, J. S., A. FECHTENKÖTTER, J. GAUSS, M. D. WATSON, M. KASTLER, C. FECHTENKÖTTER, M. WAGNER und K. MÜLLEN: *Controlled self-assembly of hexa-peri-hexabenzocoronenes in solution*. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(36):11311–11321, 2004.
- [159] FLEMING, A. J., J. N. COLEMAN, A. B. DALTON, A. FECHTENKÖTTER, M. D. WATSON, K. MÜLLEN, H. J. BYRNE und W. J. BLAU: *Optical spectroscopy of isolated and aggregate hexabenzocoronene derivatives: A study of self-assembling molecular nanowires*. *J. Phys. Chem. B*, 107(1):37–43, 2003.
- [160] FETZER, J. C. und M. ZANDER: *Fluorescence, Phosphorescence, and E-Type Delayed Fluorescence of Hexabenzobenzocoronene Derivatives*. *Z. Naturforschung*, 45a(5):727–729, 1990.
- [161] LANGHALS, H. und W. JONA: *Intense dyes through chromophore-chromophore interactions: Bi- and trichromophoric perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s*. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 37(7):952–955, 1998.
- [162] LANGHALS, H., S. DEMMIG und H. HUBER: *Rotational Barriers in Perylene Fluorescent Dyes*. *Spectrochim. Acta A*, 44(11):1189–1193, 1988.
- [163] MÉTIVIER, R., F. KULZER, T. WEIL, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Energy transfer rates and pathways of single donor chromophores in a multichromophoric dendrimer built around a central acceptor core*. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(44):14364–14365, 2004.
- [164] GEIL, B. und G. HINZE: *Influence of Data Treatment on the Shape of H-2 NMR T(1) Curves*. *Chem. Phys. Lett.*, 216(1-2):51–55, 1993.

- [165] HOLMAN, M. W., R. C. LIU, L. ZANG, P. YAN, S. A. DIBENEDETTO, R. D. BOWERS und D. M. ADAMS: *Studying and switching electron transfer: From the ensemble to the single molecule*. J. Am. Chem. Soc., 126(49):16126–16133, 2004.
- [166] HOLMAN, M. W., P. YAN, D. M. ADAMS, S. WESTENHOFF und C. SILVA: *Ultrafast spectroscopy of the solvent dependence of electron transfer in a perylenebisimide dimer*. J. Phys. Chem. A, 109(38):8548–8552, 2005.
- [167] HOLMAN, M. W., P. YAN, K. C. CHING, R. C. LIU, F. I. ISHAK und D. M. ADAMS: *A conformational switch of intramolecular electron transfer*. Chem. Phys. Lett., 413(4-6):501–505, 2005.
- [168] DIEHL, F. P., C. ROOS, H. JANKOWIAK, R. BERGER, A. KÖHN, G. DIEZEMANN und T. BASCHÉ: *Combined experimental and theoretical study of the vibronic spectra of perylenecarboximides*. J. Phys. Chem. B, Seite zum Druck angenommen, 2010.
- [169] FORD, W. E. und P. V. KAMAT: *Photochemistry of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride Dyes .3. Singlet and Triplet Excited-State Properties of the Bis(2,5-Di-Tert-Butylphenyl)Imide Derivative*. J. Phys. Chem., 91(25):6373–6380, 1987.
- [170] ORRIT, M., J. BERNARD, A. ZUMBUSCH und R. I. PERSONOV: *Stark effect on single molecules in a polymer matrix*. Chem. Phys. Lett., 196(6):595, 1992.
- [171] KOHLER, B. E. und J. C. WOEHLE: *Measuring Internal Electric-Fields with Atomic-Resolution*. J. Chem. Phys., 102(20):7773–7781, 1995.
- [172] GEISSINGER, P., M. R. DUPREY, I. J. SCHWABACHER, J. C. WOEHLE und B. J. PRINCE: *Evaluation and properties of a model for the determination of internal electric fields in proteins from the stark effect of spectral holes*. Opt. Spectrosc., 98(5):669–674, 2005.
- [173] KIRCHER, T. und H. G. LÖHMANNSRÖBEN: *Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile*. Phys. Chem. Chem. Phys., 1(17):3987–3992, 1999.
- [174] MONTILLA, F., R. ESQUEMBRE, R. GÓMEZ, R. BLANCO und J. L. SEGURA: *Spectroelectrochemical Study of Electron and Energy Transfer in Poly(fluorene-alt-phenylene) with Perylenediimide Pendant Groups*. J. Phys. Chem. C, 112(42):16668–16674, 2008.

- [175] SHIRMAN, E., A. USTINOV, N. BEN-SHITRIT, H. WEISSMAN, M. A. IRON, R. COHEN und B. RYBTCHINSKI: *Stable aromatic dianion in water*. J. Phys. Chem. B, 112(30):8855–8858, 2008.
- [176] YOUNG, D. C.: *Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [177] DUNNING, T. H.: *Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen*. J. Chem. Phys., 90(2):1007–1023, 1989.
- [178] PABST, MATHIAS. persönliche Mitteilung.
- [179] LUKEŠ, V., A. J. A. AQUINO, H. LISCHKA und H.-F. KAUFFMANN: *Dependence of Optical Properties of Oligo-para-phenylenes on Torsional Modes and Chain Length*. J. Phys. Chem. B, 111:7954, 2007.
- [180] MATSUOKA, S., H. FUJII, T. YAMADA, C. PAC, A. ISHIDA, S. TAKAMUKU, M. KUSABA, N. NAKASHIMA, S. YANAGIDA, K. HASHIMOTO und T. SAKATA: *Photocatalysis of Oligo(Para-Phenylenes) - Photoreductive Production of Hydrogen and Ethanol in Aqueous Triethylamine*. J. Phys. Chem., 95(15):5802–5808, 1991.
- [181] DIEZEMANN, GREGOR. persönliche Mitteilung.
- [182] IZQUIERDO, M. A., T. D. M. BELL, S. HABUCHI, E. FRON, R. PILOT, T. VOSCH, S. DE FEYTER, J. VERHOEVEN, J. JACOB, K. MÜLLEN, J. HOFKENS und F. C. DE SCHRYVER: *Switching of the fluorescence emission of single molecules between the locally excited and charge transfer states*. Chem. Phys. Lett., 401(4-6):503–508, 2005.
- [183] DANIELS, G. J. und D. L. ANDREWS: *The electronic influence of a third body on resonance energy transfer (vol 116, pg 6701, 2002)*. J. Chem. Phys., 117(14):6882–6893, 2002.
- [184] CHEN, H. C., Z. Q. YOU und C. P. HSU: *The mediated excitation energy transfer: Effects of bridge polarizability*. J. Chem. Phys., 129(8):084708, 2008.
- [185] BARALDI, I. und G. PONTERINI: *Theoretical Conformational-Analysis of Para-Terphenyl, Meta-Terphenyl, and Ortho-Terphenyl*. J. Mol. Struct.: Theochem, 23(3-4):287–298, 1985.

- [186] HÜBNER, C. G., V. KSENOFONTOV, F. NOLDE, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Three-dimensional orientational colocalization of individual donor-acceptor pairs*. J. Chem. Phys., 120(23):10867–10870, 2004.
- [187] HINZE, G.: *Geometry and time scale of the rotational dynamics in supercooled toluene*. Phys. Rev. E, 57(2):2010–2018, 1998.
- [188] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, 3 Auflage, 2007.
- [189] ANDERSON, J. E.: *Environmental Fluctuations and Rotational Processes in Liquids*. Faraday Symposia of the Chemical Society, 6:82, 1972.
- [190] VANHEE, S., R. RULKENS, U. LEHMANN, C. ROSENAUER, M. SCHULZE, W. KÖHLER und G. WEGNER: *Synthesis and characterization of rigid rod poly(p-phenylenes)*. Macromolecules, 29(15):5136–5142, 1996.
- [191] PETEKIDIS, G., D. VLASSOPOULOS, P. GALDA, M. REHAHN und M. BALLAUFF: *Determination of chain conformation of stiff polymers by depolarized Rayleigh scattering in solution*. Macromolecules, 29(27):8948–8953, 1996.
- [192] FARMER, B. L., B. R. CHAPMAN, D. S. DUDIS und W. W. ADAMS: *Molecular-Dynamics of Rigid-Rod Polymers*. Polymer, 34(8):1588–1601, 1993.
- [193] AUGULIS, R., A. PUGZLYS, J. H. HURENKAMP, B. L. FERINGA, J. H. VAN ESCH und P. H. M. VAN LOOSDRECHT: *Optical energy transport and interactions between the excitations in a coumarin-perylene bisimide dendrimer*. J. Phys. Chem. A, 111(50):12944–12953, 2007.
- [194] NEUWAHL, F. V. R., R. RIGHINI, A. ADRONOV, P. R. L. MALENFANT und J. M. J. FRECHET: *Femtosecond transient absorption studies of energy transfer within chromophore-labeled dendrimers*. J. Phys. Chem. B, 105(7):1307–1312, 2001.
- [195] WALTER, M. J., N. J. BORYS, K. J. VAN SCHOOTEN und J. M. LUPTON: *Light-Harvesting Action Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Nanowires*. Nano Lett., 8(10):3330–3335, 2008.
- [196] WACHTVEITL, JOSEF. persönliche Mitteilung.
- [197] EGGELING, C., J. WIDENGREN, R. RIGLER und C. A. M. SEIDEL: *Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single-molecule detection: Evidence of two-step photolysis*. Anal. Chem., 70(13):2651–2659, 1998.

- [198] DITTRICH, P. S. und P. SCHWILLE: *Photobleaching and stabilization of fluorophores used for single-molecule analysis with one- and two-photon excitation*. Appl. Phys. B-Lasers O, 73(8):829–837, 2001.
- [199] FORD, W. E., H. HIRATSUKA und P. V. KAMAT: *Photochemistry of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride Dyes .4. Spectroscopic and Redox Properties of Oxidized and Reduced Forms of the Bis(2,5-Di-Tert-Butylphenyl)Imide Derivative*. J. Phys. Chem., 93(18):6692–6696, 1989.
- [200] LEE, S. K., Y. B. ZU, A. HERRMANN, Y. GEERTS, K. MÜLLEN und A. J. BARD: *Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terylene, and quaterylene diimides in aprotic solution*. J. Am. Chem. Soc., 121(14):3513–3520, 1999.
- [201] BOOS, ANNE: *Spektroskopische Untersuchung der Rylenfarbstoffe Perylendiimid und Perylenmonoimid - Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten*, 2007. Praktikumsbericht, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [202] MAUS, M., R. DE, M. LOR, T. WEIL, S. MITRA, U. M. WIESLER, A. HERRMANN, J. HOFKENS, T. VOSCH, K. MÜLLEN und F. C. DE SCHRYVER: *Intramolecular energy hopping and energy trapping in polyphenylene dendrimers with multiple peryleneimide donor chromophores and a teryleneimide acceptor trap chromophore*. J. Am. Chem. Soc., 123(31):7668–7676, 2001.
- [203] HOOGENBOOM, J. P., W. K. DEN OTTER und H. L. OFFERHAUS: *Accurate and unbiased estimation of power-law exponents from single-emitter blinking data*. J. Chem. Phys., 125(20):204713, 2006.
- [204] MÉTIVIER, R., T. CHRIST, F. KULZER, T. WEIL, K. MÜLLEN und TH. BASCHÉ: *Single-molecule spectroscopy of molecular aggregates at low temperature*. J. Lumines., 110(4):217–224, 2004.
- [205] HANIA, P. R., D. J. HEIJS, T. BOWDEN, A. PUGZLYS, J. VAN ESCH, J. KNOESTER und K. DUPPEN: *Ultrafast energy transport in a first-generation coumarin-tetraphenylporphyrin dendrimer*. J. Phys. Chem. B, 108(1):71–81, 2004.
- [206] FLORS, C., I. OESTERLING, T. SCHNITZLER, E. FRON, G. SCHWEITZER, M. SLIWA, A. HERRMANN, M. VAN DER AUWERAER, F. C. DE SCHRYVER, K. MÜLLEN und J. HOFKENS: *Energy and electron transfer in ethynylene bridged perylene diimide multichromophores*. J. Phys. Chem. C, 111(12):4861–4870, 2007.

- [207] FLAMIGNI, L., B. VENTURA, C. C. YOU, C. HIPPIUS und F. WÜRTHNER: *Photophysical characterization of a light-harvesting tetra naphthalene imide/perylene bisimide array*. J. Phys. Chem. C, 111(2):622–630, 2007.
- [208] LARSEN, J., B. BRÜGGEMANN, T. POLÍVKA, V. SUNDSTRÖM, E. AKESSON, J. SLY und M. J. CROSSLEY: *Energy transfer within Zn-porphyrin dendrimers: Study of the singlet-singlet annihilation kinetics*. J. Phys. Chem. A, 109(47):10654–10662, 2005.
- [209] SOKOLIK, I., R. PRIESTLEY, A. D. WALSER, R. DORSINVILLE und C. W. TANG: *Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum*. Appl. Phys. Lett., 69(27):4168–4170, 1996.
- [210] MASUO, S., T. VOSCH, M. COTLET, P. TINNEFELD, S. HABUCHI, T. D. M. BELL, I. OESTERLING, D. BELJONNE, B. CHAMPAGNE, K. MÜLLEN, M. SAUER, J. HOFKENS und F. C. DE SCHRYVER: *Multichromophoric dendrimers as single-photon sources: A single-molecule study*. J. Phys. Chem. B, 108(43):16686–16696, 2004.
- [211] SEKI, K. und M. TACHIYA: *Theory of antibunching of photon emission I*. J. Chem. Phys., 130(2):–, 2009.
- [212] WESTON, K. D., M. DYCK, P. TINNEFELD, C. MÜLLER, D. P. HERTEN und M. SAUER: *Measuring the number of independent emitters in single-molecule fluorescence images and trajectories using coincident photons*. Anal. Chem., 74(20):5342–5349, 2002.
- [213] KOCH, K. H. und K. MÜLLEN: *Polyarylenes and Poly(Arylenevinylene)s, V. Synthesis of Tetraalkyl-Substituted Oligo(1,4-Naphthylene)S and Cyclization to Soluble Oligo(Peri-Naphthylene)S*. Chem. Ber., 124(9):2091–2100, 1991.
- [214] BARROS, T. C., G. R. MOLINARI, P. BERCI FILHO, V. G. TOSCANO und M. J. POLITI: *Photophysical Properties of N-Alkyl-naphthalimides and Analogs*. J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 76(1-2):55–60, 1993.
- [215] IRIE, M., T. FUKAMINATO, T. SASAKI, N. TAMAI und T. KAWAI: *Organic chemistry: A digital fluorescent molecular photoswitch*. Nature, 420(6917):759–760, 2002.
- [216] BECKER, K., J. M. LUPTON, J. MÜLLER, A. L. ROGACH, D. V. TALAPIN, H. WELLER und J. FELDMANN: *Electrical control of Förster energy transfer*. Nature Materials, 5(10):777–781, 2006.

- [217] NAGOURNEY, W., J. SANDBERG und H. DEHMELT: *Shelved Optical Electron Amplifier - Observation of Quantum Jumps*. Phys. Rev. Lett., 56(26):2797–2799, 1986.
- [218] JELEZKO, F., T. GAEBEL, I. POPA, A. GRUBER und J. WRACHTRUP: *Observation of coherent oscillations in a single electron spin*. Phys. Rev. Lett., 92(7):076401, 2004.
- [219] MICHLER, P., A. KIRAZ, C. BECHER, W. V. SCHOENFELD, P. M. PETROFF, L. D. ZHANG, E. HU und A. IMAMOGLU: *A quantum dot single-photon turnstile device*. Science, 290(5500):2282, 2000.
- [220] LOUNIS, B. und W. E. MOERNER: *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*. Nature, 407(6803):491–493, 2000.
- [221] TAMARAT, P., B. LOUNIS, J. BERNARD, M. ORRIT, S. KUMMER, R. KETTNER, S. MAIS und T. BASCHÉ: *Pump-Probe Experiments with a Single-Molecule - Ac-Stark Effect and Nonlinear-Optical Response*. Phys. Rev. Lett., 75(8):1514–1517, 1995.
- [222] KULZER, F., S. KUMMER, R. MATZKE, C. BRÄUCHLE und T. BASCHÉ: *Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl*. Nature, 387(6634):688–691, 1997.
- [223] HEILEMANN, M., E. MARGEAT, R. KASPER, M. SAUER und P. TINNEFELD: *Carbocyanine dyes as efficient reversible single-molecule optical switch*. J. Am. Chem. Soc., 127(11):3801–3806, 2005.
- [224] FÜCKEL, B., G. HINZE, G. DIEZEMANN, F. NOLDE, K. MÜLLEN, J. GAUSS und TH. BASCHÉ: *Flexibility of phenylene oligomers revealed by single molecule spectroscopy*. J. Chem. Phys., 125(14):144903, 2006.
- [225] FÜCKEL, B., A. KÖHN, M. E. HARDING, G. DIEZEMANN, G. HINZE, TH. BASCHÉ und J. GAUSS: *Theoretical investigation of electronic excitation energy transfer in bichromophoric assemblies*. J. Chem. Phys., 128(7):074505, 2008.
- [226] FÜCKEL, B., G. HINZE, F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Control of the Electronic Energy Transfer Pathway between Two Single Fluorophores by Dual Pulse Excitation*. Phys. Rev. Lett., 103(10):103003, 2009.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die folgenden Personen nicht möglich gewesen. Ihnen gilt mein vollster Dank. Zuerst möchte ich Prof. Dr. T. B. erwähnen, der es mir ermöglicht hat, in seiner hervorragend ausgestatteten Gruppe die vorliegende Arbeit anzufertigen. Dabei hat er mich bei allen Fragestellungen und Belangen unterstützt. Dr. G. H. stand mir unermüdlich für Detailfragen zu Experimenten und Analysen zur Verfügung. Neben seiner Fachkenntnis hat mir sein Optimismus oft sehr geholfen. Darüber hinaus haben T. M., Dr. U. W. und M. W. mitgeholfen, die jeweiligen Experimente zu realisieren.

Für die Einführung in Igor Pro und das Einzelmolekülmikroskop, sowie den regen Austausch möchte ich M. H. danken. Äußerst hilfreich war auch der fachliche Austausch mit F. F. und F. D., bei dem der ein oder andere Sachverhalt klarer wurde. Ebenso haben mir die Gespräche mit Dr. R. M. und Dr. F. P., aber auch mit Dr. P. M. und Dr. G. T. weiter helfen können. Bei Dr. V. B., S. S. und A. B. möchte ich mich darüber hinaus für den angenehmen Alltag in unserem Büro bedanken, der die Arbeit erleichterte. Allen weiteren und ehemaligen Mitgliedern der Gruppe gilt mein Dank für die schöne Zeit, die Grillfeste und Unternehmungen.

Für die erfolgreiche und interessante Zusammenarbeit mit der Theorie-Gruppe möchte ich mich vor allem bei Prof. Dr. J. G., Prof. Dr. G. D. und Dr. A. K. bedanken. Die ganze Theorie-Gruppe hat mir bei Detailfragen weitergeholfen, hervorheben möchte ich dabei vor allem Dr. T. M., Dr. M. H. und M. P..

Für die schnelle und genaue Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich an erster Stelle bei Prof. T. B., Prof. G. D. und Dr. G. H. bedanken. Im Kampf gegen den Fehler-teufel standen mir darüber hinaus Dr. A. M., Dr. B. L., M. L.-L., F. F. und F. D. bei.

Schließlich möchte ich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die mich auf andere Gedanken gebracht haben und mir so verschiedene Sichtweisen ermöglichten. Ganz besonders danke ich meinen Eltern, die mir nicht nur mein Studium ermöglicht, sondern mich in allen Situationen und Vorhaben unterstützt haben.