

Untersuchungen zur Photophysik einzelner konjugierter Polymerketten bei tiefen Temperaturen

Dissertation

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

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

Florian Arno Feist

geb. in Hilden (NRW)

Mainz, 2010

Dekan:

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:
3. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 08. September 2010

*Diese Arbeit ist meinem Vater gewidmet,
der ihre Fertigstellung nicht mehr erleben durfte.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper	11
2.2	Einzelmolekülspektroskopie	20
2.3	Zur Photophysik konjugierter Polymere	25
2.3.1	Die elektronische Struktur konjugierter Systeme	25
2.3.2	Konjugierte Oligomere und das Polymerlimit	28
2.3.3	Die Beschreibung konjugierter Polymere	33
2.3.4	Konformation und spektroskopische Eigenschaften	40
2.3.5	Delokalisierte Anregungszustände	45
3	Experimenteller Teil	49
3.1	Untersuchte Systeme und Probenpräparation	49
3.1.1	Molmassencharakterisierung von Polymeren	49
3.1.2	MEH-PPV und Phenylvinyl-oligomere	55
3.1.3	LPPentP	61
3.2	Experimenteller Aufbau	63
3.2.1	Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop	63
3.2.1.1	Anregungsstrahlengang	64
3.2.1.2	Detektionsstrahlengang	68
3.2.1.3	Realisierung der verschiedenen Experimente	70
	Anregungsspektroskopie	70
	Emissionsspektroskopie	77
	Experimente mit gepulster Anregung	79
3.2.2	Ensemblespektroskopie	82
4	Ensemblespektroskopische Charakterisierung	83
4.1	Phenylvinyl-oligomere und MEH-PPV	83

4.1.1	Messungen in Lösung und amorpher Matrix	83
4.1.2	Reine MEH-PPV-Filme	90
4.2	LPPentP	95
5	Fluoreszenzemission einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen	97
5.1	Untersuchungen zu den Emissionseigenschaften	97
5.2	Diskussion und Schlussfolgerungen	120
5.2.1	Zum Auftreten von Nullphononenlinien	120
5.2.2	Vergleich verschiedener Molmassen	125
5.2.3	Vergleich verschiedener Wirtsmatrizen	128
5.2.4	Zur Natur der „roten“ Chromophore	132
6	Fluoreszenzanregungsspektroskopie einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen	135
6.1	Experimente mit Pyrromethen 546	136
6.2	Experimente mit Rhodamin 6G	149
6.3	Diskussion und Schlussfolgerungen	159
7	Untersuchung einzelner MEH-PPV-Ketten mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung	165
7.1	Anregungswellenlänge 486 nm	166
7.2	Anregungswellenlänge 566 nm	178
7.3	Diskussion und Schlussfolgerungen	190
7.3.1	Zum Fluoreszenzabklingverhalten von MEH-PPV	190
7.3.2	Modell zur Erklärung der „roten“ Emitter	195
8	Spektroskopie an einzelnen LPPentP-Ketten bei tiefen Temperaturen	199
8.1	Emissionseigenschaften	200
8.2	Anregungsspektroskopie	209
8.3	Diskussion und Schlussfolgerungen	215
9	Zusammenfassung	223
	Literaturverzeichnis	231

1

Einleitung

Es mutet auf eine gewisse Art zukunftsweisend an, dass der Nobelpreis in Chemie im Jahre 2000 – zu Beginn des mit Spannung erwarteten neuen „Millenniums“ – für die „Entdeckung und Entwicklung elektrisch leitender Polymere“ vergeben wurde [1, 2] – eine Entscheidung, die mit der herausragenden wissenschaftlichen Stellung, die dieses Forschungsfeld erreicht hatte, sowie Auswirkungen bezüglich praktischer Anwendungen und der interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik motiviert wurde [2]. Die Preisträger – Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirikawa – hatten im Jahre 1977 über die elektrische Leitfähigkeit des konjugierten Polymers Polyacetylen berichtet, welches zuvor dotiert (d.h. mittels Halogendampf oxidiert) worden war [3, 4]. Damit war es ihnen gelungen, organische Makromoleküle mit einer Eigenschaft zu verbinden, die zuvor als ihrer Natur gegensätzlich angesehen worden war: „Plastik“ spielte bei der Produktion elektrischer Gerätschaften lediglich als Isolator eine Rolle. Sie eröffneten damit ein neues Forschungsgebiet an der Grenze zwischen Chemie und Festkörperphysik mit interessanten fundamentalen Fragestellungen und reichlich Potential für technische Anwendungen [1].

Konjugierte Polymere zeichnen sich durch einfach besetzte, nicht-hybridisierte *p*-Atomorbitale der Kohlenstoffatome (bzw. Heteroatome) entlang der molekularen Hauptkette aus. Die Wechselwirkung derselben führt zu einem delokalisierten

π -System - die Grundlage der Ladungsträgermobilität. Das Interesse am Einsatz konjugierter Polymere für technische Anwendungen basiert auf der Verbindung der elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters (bzw. Metalls) mit den mechanischen Eigenschaften und verarbeitungstechnischen Vorteilen von Polymeren. Im Vergleich zur klassischen siliziumbasierten Halbleitertechnologie zeichnen sich potentielle elektronische Bauteile auf Polymerbasis durch ein geringes Gewicht und niedrige Herstellungskosten aus. Zudem besteht die Möglichkeit, biegsame Gerätschaften zu konstruieren. Die aktiven Schichten können (bei Bedarf auch zur Abdeckung größerer Flächen) i.d.R. recht einfach aus Lösung aufgebracht werden, z.B. durch *Spin Casting*, *Ink Jet Printing* [5] oder *Screen Printing* [6]. Des Weiteren können die elektronischen Eigenschaften (Ausmaß der Bandlücke) durch chemisch-synthetische Methoden variiert bzw. optimiert werden, z.B. durch Substitution der Polymerhauptkette oder Copolymerisation.

Einen Meilenstein auf dem Weg zu technischer Nutzung von Halbleiterpolymeren stellte die Entdeckung der Elektrolumineszenz des konjugierten Polymers Polyphenylvinyliden (PPV) und die Konstruktion einer darauf basierenden organischen Leuchtdiode (OLED, *organic light emitting diode*) im Jahre 1990 durch die Gruppe um Richard H. Friend dar [7]. Zu den Anwendungen von konjugierten Polymeren, die bis zum heutigen Zeitpunkt von wissenschaftlichen Einrichtungen oder industriellen Unternehmen untersucht werden, gehören:

- *Organische Leuchtdioden (OLED)*

Ein Film des elektrolumineszierenden Materials wird hierbei zwischen zwei Elektroden eingebracht, an welche eine externe elektrische Spannung angelegt wird. Eine der Elektroden muss dabei optisch transparent sein, um das emittierte Licht passieren zu lassen - häufig wird hierbei Indiumzinnoxid (ITO) verwendet, welches sich aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit als Anodenmaterial eignet, über welches „Löcher“ in die Emitterschicht eingebracht werden. Als Kathodenmaterial, über das die Injektion von Elektronen erfolgt, kommen Metalle oder Legierungen mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Calcium, Aluminium, Magnesium-Silber-Legierung) in Betracht. Die Rekombination von Elektronen und Löchern in der Emitterschicht resultiert in einem angeregten Zustand (ein sog. Exziton, d.h. ein durch Coulombkräfte gebundenes Elektron-Loch-Paar), welcher unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand relaxiert [8].

- *Organische Solarzellen*

Für die Umwandlung von Licht in Elektrizität wird in gewisser Weise die Umkehrung des Funktionsprinzips der OLED eingesetzt. Die Absorption von Pho-

tonen durch das Halbleitermaterial führt zu einem angeregten Zustand (Exziton), welcher im Anschluss einer Ladungstrennung unterworfen ist. Dadurch werden freie Ladungsträger erzeugt, die (entsprechend ihrer Ladung) zu einer der sich um die aktive Schicht befindenden Elektroden wandern. Die Ladungstrennung (d.h. die Dissoziation des Exzitons) findet dabei an Grenzflächen zwischen einem Elektronendonator- (z.B. einem PPV-basierten konjugierten Polymer) und einem Elektronakzeptormaterial (z.B. Fullerenderivate) statt, wobei die beiden Materialien entweder in zwei Schichten übereinander aufgebracht (*bilayer-Prinzip*) oder miteinander vermischt werden (*bulk heterojunction-Prinzip*). Der gerichtete Transport zur gewünschten Elektrode wird durch die Verwendung zweier Elektroden aus Materialien unterschiedlicher Austrittsarbeit (z.B. ITO als Anodenmaterial, Aluminium als Kathodenmaterial) gewährleistet [9].

- *Organische Feldeffekt-Transistoren (OFET)*

Zum Schalten elektrischer Signale werden Halbleiterpolymere als steuerbare elektrische Widerstände eingesetzt. An die Halbleiterschicht sind dabei drei Elektroden angeschlossen, die als *Source*, *Drain* und *Gate* bezeichnet werden. Der Stromfluss zwischen *Source*- und *Drain*-Elektrode wird durch Anlegen einer Spannung zwischen *Source* und *Gate* gesteuert, die zu einer Anreicherung von Ladungsträgern im Halbleitermaterial führt [10–12].

- *Festkörperlaser*

Die Konstruktion des ersten Lasers mit einem konjugierten Polymer als aktivem Medium wurde im Jahre 1992 veröffentlicht [13], wobei Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenvinyl) (MEH-PPV) in organischen Lösungsmitteln eingesetzt wurde. Wenige Jahre später wurde auch stimulierte Emission von konjugierten Polymeren im festen Zustand - sowohl dotiert in einer inerten Matrix als auch in reinen Polymerfilmen [14–17] - beobachtet. Es sind in der Folge zahlreiche Lasersysteme mit unterschiedlichen konjugierten Polymeren (z.B. PPV-Derivaten oder Polyfluoren-Derivaten) und unterschiedlichen Laserresonatoren (z.B. ebene oder sphärische *microcavity*-Resonatoren, Mikroring-Resonatoren oder *distributed feedback*-Resonatoren) realisiert worden. Dabei wurde das aktive Medium jeweils optisch gepumpt, um Besetzungsinversion zu erzeugen. Die angestrebte Ausnutzung der Halbleitereigenschaften von konjugierten Polymeren durch die Konstruktion eines elektrisch gepumpten Diodenlasers wird durch ladungsinduzierte Absorption sowie Absorption der Metallelektroden erschwert und konnte bis zum heutigen Tage nicht erreicht werden [18, 19].

Wie aus den Beispielen deutlich wird, beruht ein Großteil der technischen Anwen-

dungen auf der Erzeugung (OLEDs, Laser) oder Umwandlung (Solarzellen) von Licht. Dadurch wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von Studien mittels optischer Spektroskopie an konjugierten Polymeren stimuliert. Zur Beschreibung der photophysikalischen Prozesse hat sich ein Ansatz durchgesetzt, der von der Darstellung der elektronischen Struktur auf Grundlage eines Halbleiter-Bändermodell abweicht und als molekulares Exzitonmodell bezeichnet wird [20]. Eine konjugierte Polymerkette wird dabei meist als eine Aneinanderreihung von weitgehend planaren Segmenten aufgefasst, innerhalb der die π -Elektronen weitgehend delokalisiert sind und zwischen denen die π -Konjugation unterbrochen oder deutlich abgeschwächt ist (z.B. durch chemische Defekte oder Torsionen entlang der Kette) [21, 22]. Elektronische Anregungen werden typischerweise als auf diesen Untereinheiten lokalisiert angesehen, die als chromophore Einheiten bezeichnet werden und die Grundlage der Photophysik der Polymerkette darstellen (Modell der segmentierten Kette). Die optische Übergangsenergie einer chromophoren Einheit wird primär durch ihre Größe und damit das Ausmaß an π -Delokalisierung festgelegt. Die Verteilung an Übergangsenergien der unterschiedlichen Chromophore ist die Voraussetzung für eine der charakteristischsten Eigenschaften konjugierter Polymere: Die Absorption von Strahlung kann durch eine Vielzahl von Einheiten erfolgen, in der Folge findet jedoch strahlungsloser Energietransfer von Chromophoren mit höherer zu solchen mit niedrigerer Übergangsenergie statt, so dass die Fluoreszenz lediglich von einigen wenigen (oder sogar nur einem einzelnen) niederenergetischen Chromophoren ausgeht [22–24].

Die optische Spektroskopie eröffnet einen tiefen Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren. Untersuchungen auf Ensembleebene in Lösung sowie an reinen Filmen konnten entscheidende Beiträge zur Aufklärung der elektronischen Niveaustuktur sowie der Dynamik von intra- und intermolekularen Anregungszuständen liefern. So wurden für das anwendungstechnisch lange Zeit als interessant erachtete und daher intensiv erforschte MEH-PPV beispielsweise die Lebensdauern von angeregten Zuständen bestimmt [25–27], Informationen über elektronische Energietransferprozesse gewonnen [28, 29] sowie die Beeinflussung der Photophysik durch Kettenkonformation bzw. Filmmorphologie untersucht [30].

Eine Reihe zusätzlicher experimenteller Möglichkeiten wurde durch die Anwendung einzelnmolekülspektroskopischer Methoden auf konjugierte Polymere eröffnet. Die Einzelmolekülspektroskopie ist heutzutage eine etablierte Technik und findet Anwendung in unterschiedlichsten Forschungsgebieten wie z.B. der Quan-

tenoptik, Festkörperphysik, Materialwissenschaft und Biophysik [31–34]. Ihre „Geburtsstunde“ kann auf das Jahr 1989 datiert werden, als es W. E. Moerner und L. Kador gelang, das Absorptionssignal eines einzelnen Pentacenmoleküls, eingelagert in einen *p*-Terphenyl-Kristall, mit einer Frequenzdoppelmodulationstechnik unter Ausnutzung des Prinzips der spektralen Selektion¹ zu detektieren [35]. Im darauffolgenden Jahr erreichten M. Orrit und J. Bernard eine deutliche Steigerung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses durch die Anwendung der Fluoreszenzanregungsspektroskopie am gleichen Probensystem, da bei dieser Technik die Stokes-verschobene Fluoreszenz mit spektralen Filtern ohne großen Aufwand von gestreutem Anregungslicht abgetrennt werden kann [36]. Wenig später gelang es auch, einzelne Moleküle bei Raumtemperatur zu untersuchen - zunächst an Proben in wässriger Lösung [37], später an immobilisierten Molekülen mittels Nah- [38] und Fernfeldmikroskopie [39]. Bei Raumtemperatur ist eine spektrale Selektion nicht möglich, weshalb sich unter diesen Bedingungen nur ein einziger Absorber im Anregungsvolumen befinden darf (räumliche Selektion).

Eine große Stärke der Einzelmolekülspektroskopie ist die Abwesenheit der Mittelung über eine Verteilung von physikalischen Parametern, wie sie bei der Untersuchung eines Ensembles auftritt. Die Anwendung der Methode auf konjugierte Polymere im Speziellen profitiert darüber hinaus von dem Umstand, dass die charakteristischen elektronischen Energietransferprozesse auf eine einzige Kette beschränkt bleiben, was die Untersuchungen deutlich vereinfacht. Folglich lieferte die Spektroskopie an einzelnen Polymerketten eine Vielzahl von Erkenntnissen, welche über die durch Ensemblemethoden zugänglichen hinausgehen. So konnten bei der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität Effekte wie einstufiges Photobleichen, diskrete Intensitätsniveaus sowie Fluoreszenzblinken beobachtet werden, die als Zeichen für ein kollektives Verhalten der Vielzahl an durch strahlungslosen Energietransfer miteinander „kommunizierenden“ chromophoren Einheiten gedeutet werden [40–45]. Eine genauere Analyse der Fluoreszenzintensitätsfluktuationen erlaubte Rückschlüsse auf Längen- und Zeitskalen der intramolekularen Energiemigration [43, 46]. Polarisationsaufgelöste Messungen, welche Informationen über die relative räumliche Orientierung der Chromophore liefern, legten mögliche Konformationen nahe, die eine Polymerkette einnehmen kann [47, 48]. Es konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, inwieweit das zur Probenpräparation verwendete Lösungsmittel [49, 50] sowie

¹Bei der spektralen Selektion einzelner Absorber wird ausgenutzt, dass bei tiefen Temperaturen und geeigneten Probesystemen die homogene Linienbreite der Chromophore um Größenordnungen kleiner ist als die durch unterschiedliche lokale Umgebungen hervorgerufene Verteilung ihrer Übergangsfrequenzen.

die Wirtsmatrix [48, 51, 52], in welche die Polymermoleküle eingelagert sind, die Konformation derselben beeinflussen. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass viele spektroskopische Beobachtungen entscheidend von der Konformation abhängen infolge ihres Einflusses auf die Effizienz der intramolekularen Energiemigration. Dazu gehören beispielsweise Fluoreszenzblinker [48–51], die Form der Emissionsspektren [49, 51, 52] sowie die Photonenkorrelation [50].

Viele Untersuchungen an einzelnen Polymerketten sind bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden. Sie profitierten von deutlich verschmälerten Emissionsspektren sowie einer reduzierten konformationellen Dynamik im Vergleich zur Raumtemperatur. Unter diesen Bedingungen konnte direkt verifiziert werden, dass die Fluoreszenzemission einer Polymerkette infolge von effizientem Energietransfer von einer einzigen oder einigen wenigen chromophoren Einheiten ausgeht [44, 53, 54]. Zudem konnte spektrale Diffusion, d.h. zeitliche Änderungen der Übergangsfrequenz eines Chromophors, detailliert unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht werden [42, 55–58]. Darüber hinaus wurde über das Auftreten sog. Nullphononenlinien (*zero phonon lines*, ZPL) berichtet, welche rein elektronische (0-0)-Übergänge ohne Beteiligung von Matrixphononen kennzeichnen [55, 56, 59], wobei insbesondere im Falle des MEH-PPV unterschiedliche Forschungsgruppen höchst diskrepante Beobachtungen bezüglich der Emissionsspektren in der Literatur beschreiben [44, 55, 56, 60–62]. Die bislang geringsten Linienbreiten wurden durch Schindler et al. veröffentlicht – sie betragen ca. 20 cm^{-1} und wurden bei einer Temperatur von 5 K anhand von Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Ketten bestimmt, die in eine Polystyrol-Matrix eingelagert waren [55, 56]. Die Autoren schlossen, dass es sich hierbei um die homogene Linienbreite handele. Dies wäre sehr verwunderlich, da die von Schindler et al. bestimmten Linienbreiten trotz der niedrigen Temperatur um Größenordnungen breiter sind als der Wert, der sich aufgrund der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands ergäbe, welche einige Hundert Pikosekunden beträgt [27].

Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische Experimente an einzelnen konjugierten Polymerketten bei sehr tiefen Temperaturen (1,2 K) durchgeführt. Die Probemoleküle wurden dazu in amorphen Wirtsmatrizen immobilisiert und mit Hilfe eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops abgebildet und einzeln untersucht, wobei die tiefe Temperatur durch Positionierung der Proben in einem mit flüssigem Helium befüllten optischen Kryostaten erreicht wurde. Der überwiegende Teil der Arbeiten widmete sich dem bereits erwähnten Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylvinyl) (MEH-PPV). Eine der grundle-

genden Fragen, die hierbei untersucht werden sollten, war die nach der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Nullphononenlinien sowie deren homogenener Linienbreite. Letztere enthält grundlegende Informationen über die Populationsrelaxation elektronisch angeregter Zustände sowie das Abklingen der Kohärenz zwischen den an einem optischen Übergang beteiligten Zuständen (infolge von Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung), die mit anderen Methoden nicht einfach zugänglich sind [31]. Es wurden unterschiedliche Probesysteme untersucht und miteinander verglichen (MEH-PPV unterschiedlicher Molmasse, verschiedene Wirtsmatrizen), um zu klären, welche Faktoren die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von ZPLs bestimmen und inwieweit dieselbe durch die Wahl der Wirts-Gast-Kombination sowie die Variation sonstiger experimenteller Parameter (insbesondere der Temperatur) beeinflusst werden kann.

Neben der Emissionsspektroskopie kam die Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie zum Einsatz. Hierbei wurden die Proben mit einem verstimmbaren Farbstofflaser angeregt und die Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert. Die Anregungsspektroskopie zeichnet sich im Vergleich zur Emissionsspektroskopie durch zwei entscheidende Vorteile aus: Zum Einen weist sie ein erheblich besseres spektrales Auflösungsvermögen auf, wovon die Bestimmung der Linienbreiten von ZPLs profitiert. Zum Anderen sind in Emissionsspektren lediglich die niederenergetischen Chromophore einer Polymerkette zu beobachten, die als Akzeptoren im intramolekularen Energietransferprozess fungieren und von denen Fluoreszenz ausgeht, während Anregungsspektren prinzipiell den Zugang auch zu höherenergetischen Einheiten eröffnen - potentiellen Energiedonoren. In der Vergangenheit konnte an einfachen multichromophoren Modellsystemen - kovalent aneinander gebundenen Ryleneimidfarbstoffen - gezeigt werden, dass die Untersuchung der Linienbreiten der ZPLs von Donoreinheiten die experimentelle Bestimmung von Energietransferraten ermöglicht [63–67]. Voraussetzung hierfür ist, dass ihre Linienbreiten durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt werden, welche im Vergleich zu der eines Akzeptorchromophors infolge der Anregungsdepopulation durch Energietransfer signifikant verkürzt ist. Hier sollte untersucht werden, inwieweit ZPLs von Donorchromophoren innerhalb einer MEH-PPV-Kette - einem deutlich komplexeren multichromophoren System - zugänglich sind und Aussagen über die Energietransferkinetik erlauben.

Eine weitere Fragestellung behandelte die Ursache einer bimodalen Verteilung von Emissionsspektren einzelner Chromophore, die bei MEH-PPV-Proben höherer Molmasse (ab ca. 150.000 g/mol) in der Literatur beschrieben worden sind

[60, 68, 69]. Es war bisher nicht eindeutig geklärt worden, ob die Subpopulation an Emittlern mit niedrigeren Übergangsenergien durch längere chromophore Einheiten mit einem ausgedehnteren delokalisierten π -System oder durch Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Chromophoren, die sich durch Rückfaltung der Polymerkette in hinreichender räumlicher Nähe zueinander befinden und Aggregate oder Exzimere ausbilden, hervorgerufen wird. Der Vergleich von Emissions- sowie Fluoreszenzanregungsspektren von Chromophoren der „blauen“ und „roten“ Subpopulation, die in dieser Arbeit untersucht wurden, erlaubt diesbezüglich bereits einige Rückschlüsse. Um weitere Einblicke zu gewinnen, wurde darüber hinaus das Fluoreszenzabklingverhalten mittels zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) untersucht.

Des Weiteren wurden Fluoreszenzemissions- und -anregungsexperimente an einzelnen Molekülen eines anderen konjugierten Polymers - leiterartig verknüpftem (*laddertype*) Polypentaphenylen (LPPentP) - durchgeführt. Dieses zeichnet sich im Vergleich zu MEH-PPV durch eine verminderte strukturelle Flexibilität aus und lässt daher eine weniger starke Elektron-Phonon-Kopplung erwarten. Es stellte sich die Frage, inwieweit sich dieser Umstand auf die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Nullphononenlinien und - im Falle von ZPLs von Donorchromophoren - auf die Möglichkeit der Bestimmung von Energietransferzeiten auswirkt.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und der dabei erzielten Ergebnisse ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden zunächst einige theoretische Grundlagen vorgestellt, die zum Verständnis der Experimente und der Interpretation ihrer Resultate von Bedeutung sind. Kapitel 3 befasst sich mit den untersuchten Probesystemen und den verwendeten experimentellen Aufbauten. In Kapitel 4 werden die hier untersuchten konjugierten Polymere ensemblespektroskopisch charakterisiert.

Kapitel 5 widmet sich den Fluoreszenzemissionseigenschaften einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen. Im Vordergrund stehen dabei die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von ZPLs, der Einfluss der verwendeten Wirtsmatrix sowie der Molmasse des untersuchten MEH-PPV auf die charakteristischen Emissionseigenschaften und Rückschlüsse auf die Ursache der niederenergetischen Subpopulation von Emittlern bei höhermolekularen Proben. Des Weiteren wird der Einfluss experimenteller Parameter - wie Temperatur, Integrationszeit und Anregungsintensität - untersucht.

In Kapitel 6 werden die Experimente zur Anregungsspektroskopie an MEH-PPV unter Verwendung zweier Laserfarbstoffe mit unterschiedlichem zugänglichen Spek-

tralbereich vorgestellt, wobei wiederum verschiedene Probe-Matrix-Systeme miteinander verglichen werden. In erster Linie interessiert hierbei die Frage nach der homogenen Linienbreite von MEH-PPV-Chromophoren sowie die Möglichkeit, solche Chromophore zu beobachten, die als Donoren des intramolekularen Energietransfers fungieren, und aus den dabei beobachteten Linienbreiten Energietransferraten zu bestimmen.

Kapitel 7 behandelt die Untersuchungen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung an einer Probe höherer Molmasse, wobei ein Vergleich des Fluoreszenzabklingverhaltens von Chromophoren der „blauen“ und „roten“ Subpopulation angestellt wird. Im Anschluss folgt auf Grundlage aller vorliegenden Erkenntnisse und mit Bezug auf theoretische Untersuchungen der Vorschlag eines Modells zur Erklärung der niederenergetischen Subpopulation an Emittern in höhermolekularen MEH-PPV-Proben.

Kapitel 8 wendet sich schließlich Untersuchungen zu Emissions- und Anregungseigenschaften des konjugierten Polymers LPPentP zu. Diese werden mit Literaturstudien an strukturell verwandten Polymeren - v.a. leiterartig verbrücktem Polyparaphenylen (LPPP) - und natürlich mit den Erkenntnissen zu MEH-PPV verglichen, insbesondere in Bezug auf das Auftreten von Nullphononenlinien, die Linienbreiten derselben und die Möglichkeit der Bestimmung von Energietransferraten aus Anregungsspektren von Donorchromophoren. Die Arbeit schließt in Kapitel 9 mit einem zusammenfassenden Überblick über die Resultate.

2

Theoretische Grundlagen

2.1 Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten spektroskopischen Untersuchungen wurden an einzelnen konjugierten Polymerketten bei sehr tiefen Temperaturen (1,2 K) durchgeführt. Die Probemoleküle waren hierbei in amorphen Polymermatrizen immobilisiert und räumlich isoliert. Zum Verständnis der unter diesen Bedingungen zu beobachtenden Spektren sollen einführend einige Betrachtungen zur optischen Spektroskopie im Festkörper angestellt werden.

Optische Übergänge, Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden

In Abb. 2.1(a) ist der Übergang eines Probemoleküls in fester Matrix in einen höheren elektronischen Zustand anhand eines vereinfachten Energieniveaudiaagramms dargestellt. Es zeigt den elektronischen Grundzustand S_0 sowie den elektronisch angeregten Zustand S_1 , jeweils bestehend aus zwei Niveaus ν_0, ν_1 bzw. ν'_0, ν'_1 , die den Molekülschwingungen entsprechen. Als Konsequenz der Einlagerung in eine feste Matrix sind diesen Schwingungsniveaus jeweils eine Reihe wei-

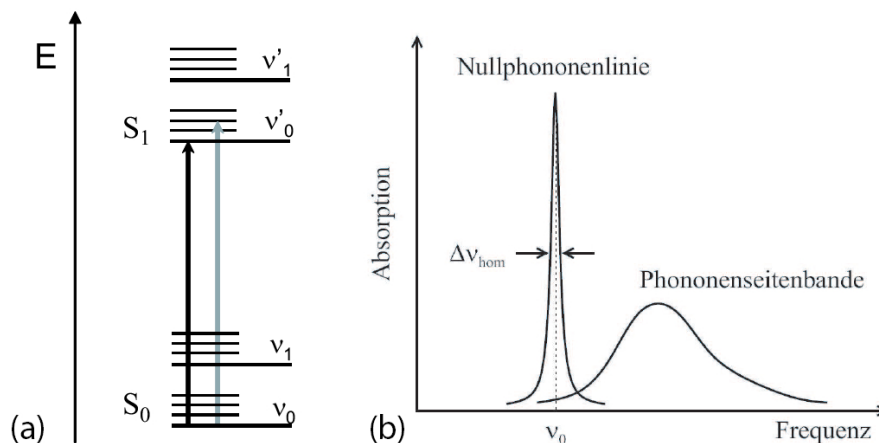


Abbildung 2.1: (a) Energieniveaudiagramm eines Moleküls in fester Matrix. Der rein elektronische Übergang (schwarz) führt zur Nullphononenlinie, Übergänge unter Beteiligung von Wirtsphononen (grau) zur Phononenseitenbande. (b) Nullphononenlinie und Phononenseitenbande eines Absorptionsspektrums bei tiefen Temperaturen (nach [70])

terer Energiezustände überlagert, die auf die Kopplung von niederenergetischen Gitterschwingungen der Matrix (Phononen) an den elektronischen bzw. vibronischen Zustand zurückzuführen sind (lineare Elektron-Phonon-Kopplung) [71]. Ein elektronischer bzw. vibronischer Übergang des Moleküls kann ohne Beteiligung der Wirtsphononen stattfinden, wie dies in Abb. 2.1(a) durch den schwarzen Pfeil dargestellt ist. Diese Übergänge äußern sich in den elektronischen Spektren durch die sog. Nullphononenlinien (*zero phonon lines*, ZPL). Es sind aber auch Übergänge möglich, die unter Erzeugung oder Vernichtung von Wirtsphononen verlaufen. Die Linien dieser Übergänge im Spektrum sind allerdings aufgrund der sehr kurzen Lebensdauern der durch Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufenen Zustände so stark verbreitert, dass sie nicht einzeln aufgelöst werden können. Vielmehr überlagern sie sich zu einer einzigen, breiten Bande, die die Form einer Poisson-Verteilung hat [72]. Man bezeichnet sie als Phononenseitenbande (PSB). Bei sehr tiefen Temperaturen (wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden) kann davon ausgegangen werden, dass weder vibratorische noch phononische Zustände thermisch angeregt sind¹. Der Absorptionsübergang geht daher immer vom Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustandes in Abwesenheit von Matrix-Gitterschwingungen aus. Da bei der Absorption von Strahlung Übergänge unter Beteiligung von Wirtsphononen höhere Energie erfordern als die rein elektronischen bzw. vibronischen (grauer Pfeil in Abb. 2.1(a)), tritt bei tiefen Tem-

¹Die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus betragen typischerweise $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, die der phononischen Zustände $20 - 200 \text{ cm}^{-1}$, die thermische Energie bei $1,2 \text{ K}$ dagegen entspricht $kT \cong 0,8 \text{ cm}^{-1}$.

peraturen die Phononenseitenbande im Absorptions- oder Anregungsspektrum bei höheren Frequenzen als die Nullphononenlinie auf (Abb. 2.1(b)).

Das Auftreten der Phononenseitenbande kann mittels des Konfigurationskoordinatenmodells verstanden werden, bei dem die elektronischen Zustände gekoppelt an die Phononen der Matrix als harmonische Parabelpotentiale behandelt werden (Abb. 2.2) [71, 73]. Übergänge aus der Gleichgewichtslage q_0 des Grundzustands finden gemäß dem Franck-Condon-Prinzip statt: der elektronische Übergang ist wesentlich schneller als die Relaxation der Atomkerne in die neue Gleichgewichtslage q_1 , die sich aus der veränderten Ladungsverteilung im angeregten Zustand ergibt. Die Verschiebung der Potentialkurven aufgrund unterschiedlicher Gleichgewichtsgeometrien in Grund- und angeregtem Zustand führt zu einer endlichen Wahrscheinlichkeit der Phononenanregung entsprechend der jeweiligen Franck-Condon-Faktoren.

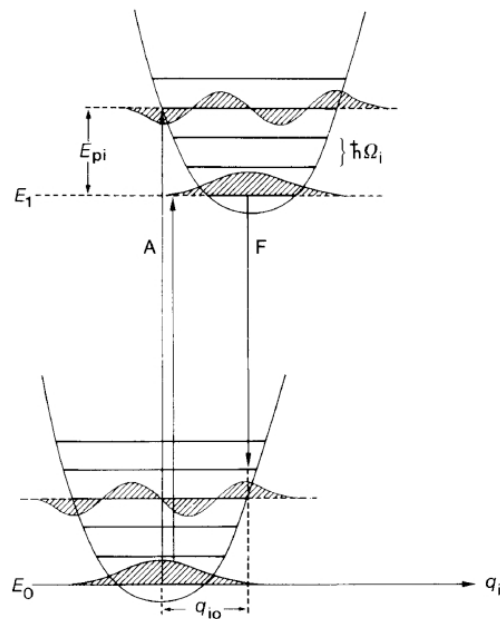


Abbildung 2.2: Energiediagramm zur Interpretation der Phononenseitenbande im Rahmen des Konfigurationskoordinatenmodells (aus [71])

Die Intensität I_{ZPL} der Nullphononenlinie im Vergleich zur Intensität I_{PSB} der Phononenseitenbande kann durch den Debye-Waller-Faktor α_D quantifiziert werden [73]:

$$\alpha_D = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PSB}} \quad (2.1)$$

Sie ist von der Kopplung des elektronischen Systems an die Umgebung (lineare

Elektron-Phonon-Kopplung) sowie von der Temperatur abhängig [74]:

$$\alpha_D(T) = e^{-S \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right)} \quad (2.2)$$

Hierbei ist ω_0 die Phononenfrequenz, k die Boltzmann-Konstante und S der Huang-Rhys-Faktor, der ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Phononen ist. Bei gegebener linearer Elektron-Phonon-Kopplung kommt es mit steigender Temperatur also zu einer Übertragung von Intensität von ZPL auf PSB, die zu einer exponentiellen Abnahme des Debye-Waller-Faktors führt.

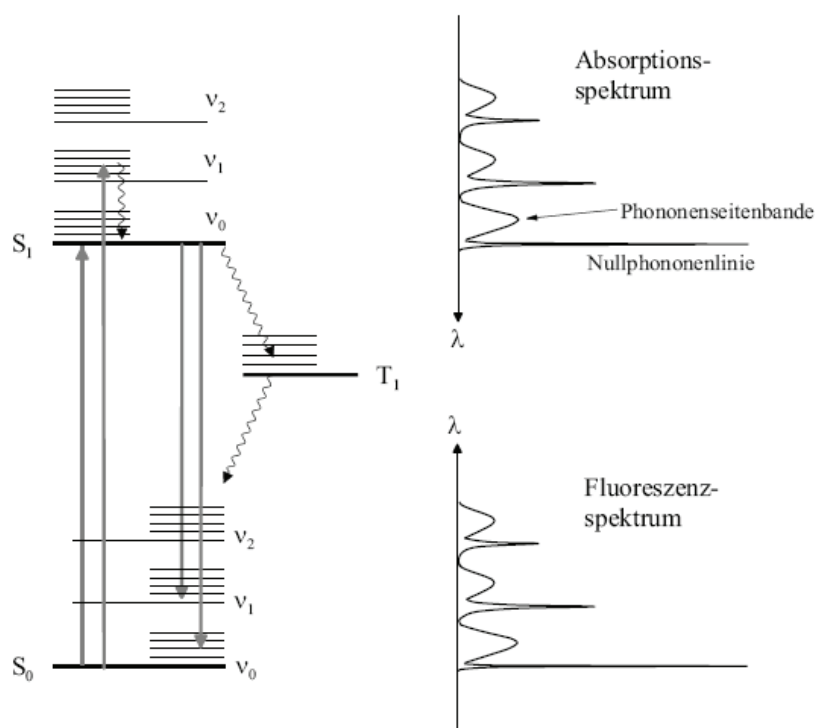


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Termschema eines Moleküls in fester Matrix mit elektronischen Niveaus und zugehörigen Schwingungs- und phononischen Zuständen und das aus den verschiedenen Übergängen resultierende Absorptions- und Fluoreszenz-emissionsspektrum bei tiefen Temperaturen (aus [70])

In Abb. 2.3 sind die wichtigsten optischen Übergänge eines Farbstoffmoleküls in fester Matrix anhand eines Drei-Niveaus-Systems (Jablonski-Diagramm) dargestellt [33, 75]. Nach der Anregung eines höheren vibratorischen oder phononischen Zustand geht das Molekül durch Phononen- bzw. Schwingungsrelaxation innerhalb von 100 fs bis 10 ps strahlungslos in den niedrigsten Schwingungszustand des S_1 -Niveaus über, der typischerweise eine Lebensdauer von 100 ps bis 100 ns besitzt. Der strahlungslose Übergang in ein höheres Schwingungsniveau des S_0 -Zustandes (innere Konversion) spielt bei Farbstoffmolekülen meist eine un-

tergeordnete Rolle². Stattdessen kann das Molekül unter Emission von Fluoreszenz eines der Schwingungsniveaus des S_0 -Zustandes erreichen. Rein elektronische bzw. vibronische Übergänge führen hierbei zu Nullphononenlinien im Emissionsspektrum, Übergänge unter Beteiligung von Wirtsphononen zu Phononenseitenbanden. Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren treten die Phononenseitenbanden nun allerdings bei kleineren Frequenzen auf als die zugehörigen Nullphononenlinien, da der Übergang in einen phononischen Zustand des S_0 -Niveaus Photonen geringerer Energie freisetzt als der Übergang in den entsprechenden rein elektronischen bzw. vibratorischen Zustand. Einen Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz stellt der Übergang in den Triplettzustand T_1 dar (*intersystem crossing*), der zwar wegen der nötigen Spinumkehr verboten ist, aber als Folge der Spin-Bahn-Kopplung mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auftritt. In den Zeiträumen, in denen dieser mit einer typischen Lebensdauer von $100 \mu\text{s}$ bis mehreren Sekunden relativ langlebige Zustand besetzt ist, emittiert das Molekül keine Fluoreszenz, es befindet sich in einer sog. Dunkelphase. Die Relaxation aus dem T_1 - in den S_0 -Zustand findet entweder stahlungslos (erneutes *intersystem crossing*) oder durch Aussendung eines Photons statt (Phosphoreszenz).

Die homogene Linienform

Die Nullphononenlinie ist durch eine endliche Linienbreite gekennzeichnet. Dieser Umstand ist eine direkte Konsequenz der Zeit-Energie-Unschärferelation nach Heisenberg, nach der die Energie eines Zustandes mit endlicher Lebensdauer τ höchstens bis auf $\Delta E \tau = \hbar$ genau bestimmt werden kann [77]. Aus der Unbestimmtheit der Energie (zumindest) eines am Übergang beteiligten Zustandes folgt, dass keine diskrete Übergangsfrequenz existiert: es resultiert eine Spektrallinie endlicher Breite [78, 79]. In der Frequenzdomäne führt dies zu einer lorentzförmigen Verteilungsfunktion

$$g(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_{hom}}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_{hom}/2)^2} \quad (2.3)$$

Die volle Halbwertsbreite (*full width at half maximum, fwhm*) $\Delta\nu_{hom}$ wird hierbei als homogene Linienbreite bezeichnet. Bei der Behandlung eines Übergangs zwischen Grundzustand (mit unendlicher Lebensdauer) und einem angeregtem Zustand mit endlicher Lebensdauer T_1 gilt nach dem Heisenberg-Limit (mit

²Ein Gegenbeispiel stellt das Quaterrylendiimid (QDI) dar, bei dem die Fluoreszenzquantenausbeute in erster Linie infolge innerer Konversion lediglich 0,08 beträgt [76].

$\Delta E = h\Delta\nu$) für die (minimale) homogene Linienbreite

$$\Delta\nu_{hom} = \frac{1}{2\pi T_1} \quad (2.4)$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes T_1 fasst alle Kanäle zusammen, die zu einer spontanen Populationsrelaxation vom angeregten in den Grundzustand führen - sie wird auch als longitudinale Relaxationszeit bezeichnet.

Die bisher beschriebene, rein durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes T_1 bestimmte homogene Linienbreite ist in dieser Form lediglich für $T \rightarrow 0$ K gültig. Bei endlichen Temperaturen ($T > 0$ K) ist die homogene Linie aufgrund von quasi-elastischer Streuung von niederfrequenten Matrix-Phononen zusätzlich verbreitert (quadratische Elektron-Phonon-Kopplung) [70, 72, 80]:

$$\Delta\nu_{hom} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.5)$$

Der Zusammenstoß zwischen Phonon und Molekül bewirkt eine abrupte Phasenänderung der Wellenfunktion des angeregten Zustandes, weshalb T_2^* auch Phasenrelaxationszeit (transversale Relaxationszeit) genannt wird [74]. Nach der Bose-Einstein-Statistik nimmt die Phononenbesetzung mit steigender Temperatur stark zu, daher ist T_2^* im Gegensatz zu T_1 stark temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Phasenrelaxationszeit oft sehr lang und kann gegenüber der longitudinalen Relaxationszeit vernachlässigt werden. Die homogene Linienbreite ist in diesen Fällen in guter Näherung durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes nach Gl. 2.4 bestimmt.

Nimmt ein Molekül als Donor an einem elektronischen Energietransferprozess teil, so ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes durch den zusätzlichen Depopulationskanal mit der Rate $k_{ET} = \frac{1}{\tau_{ET}}$ zusätzlich verkürzt. Die Linienbreite $\Delta\nu_{hom}^D$ dieses Donor-Moleküls kann dann ausgedrückt werden als

$$\Delta\nu_{hom}^D = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} + \frac{1}{2\pi\tau_{ET}} \quad (2.6)$$

Ist der Energietransferprozess hinreichend effizient, ist also die Energietransferzeit deutlich schneller als die longitudinale Relaxationszeit des Moleküls in Abwesenheit von Energietransfer T_1 und die Phasenrelaxationszeit T_2^* , so wird der dritte Summand aus Gl. 2.6 zum dominierenden Term und für die homogene Linienbreite

te gilt in guter Näherung [63, 65]:

$$\Delta\nu_{hom}^D = \frac{1}{2\pi\tau_{ET}} \quad (2.7)$$

Inhomogene Verbreiterung bzw. Verteilung

Durch die Einlagerung eines Gastmoleküls in eine feste Matrix kommt es zu Wechselwirkungen mit dem Wirtsgitter (elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionskräfte und mechanische Verspannungen), welche die optischen Übergangsfrequenzen beeinflussen (Lösungsmittelverschiebung, *solvent shift*) [72]. In einer realen Wirtsmatrix existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen lokalen Umgebungen, in welche die einzelnen Gastmoleküle eingelagert sind. Die Übergangsfrequenzen werden folglich auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Dieser Effekt ist in amorphen Wirtsmatrizen aufgrund der fehlenden Fernordnung besonders ausgeprägt. In einem Experiment auf Ensembleebene, in dem über die unterschiedlichen Übergangsfrequenzen integriert wird, resultiert hieraus eine zusätzlich zur homogenen Linienform verbreiterte Spektrallinie, man spricht von inhomogener Verbreiterung oder Umgebungsverbreiterung (vgl. Abb. 2.4) [79, 81, 82]. Im Einzelmolekülexperiment tritt eine Verteilung der Übergangsfrequenzen der verschiedenen Probenmoleküle auf (inhomogene Verteilung).

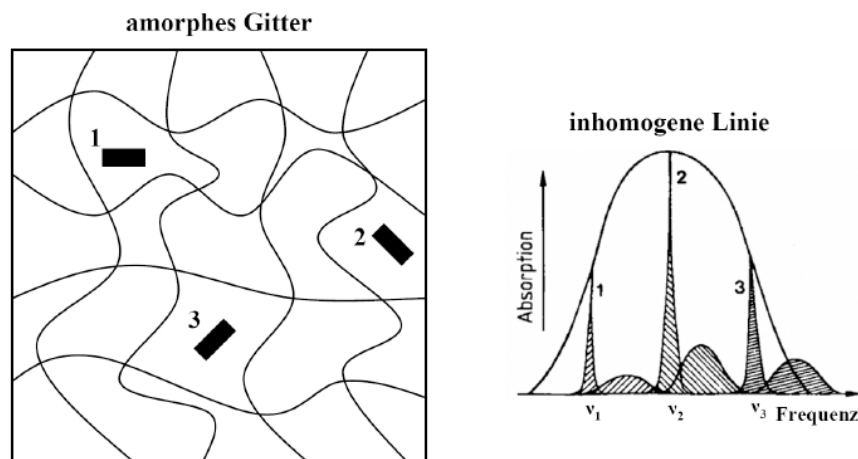


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Absorptionslinien von drei identischen Gastmolekülen im amorphen Gitter mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen (aus [67])

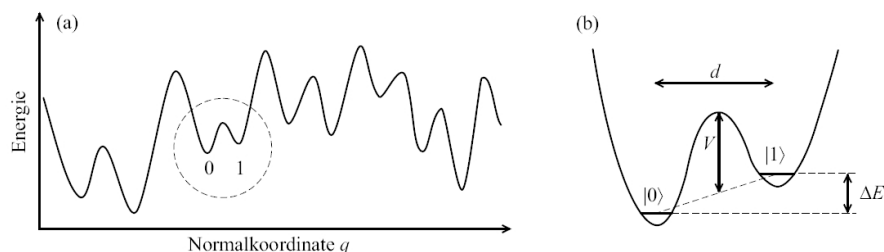


Abbildung 2.5: Das TLS-Modell. (a) Schnitt durch die nichtperiodische Potentialhyperfläche eines amorphen Festkörpers. Zur theoretischen Beschreibung werden die lokalen Minima paarweise zu Zweiniveau-Systemen zusammengefasst. (b) Ein Zweiniveau-System mit seinen charakteristischen Parametern: die Energieasymmetrie ΔE , die Barrierenhöhe V und der Abstand d entlang der Normalkoordinate q (aus [70])

Spektrale Diffusion

Die Wechselwirkung des Gastmoleküls mit seiner lokalen Umgebung und die sich daraus ergebende Übergangsfrequenz ist in vielen Fällen zeitlich nicht konstant, vielmehr können Änderungen der Übergangsfrequenz auftreten. Dieses Phänomen wird als spektrale Diffusion bezeichnet. Es ist in amorphen Festkörpern, wie den in dieser Arbeit verwendeten Polymermatrizen, besonders ausgeprägt und kann dort durch das Modell der Zweiniveau-Systeme (*Two-Level-System*, TLS) beschrieben werden [83, 84]. Da in amorphen Festkörpern infolge der fehlenden Fernordnung viele Atome und Atomgruppen keine eindeutige Gleichgewichtslage besitzen, sondern zwischen Konformationen ähnlicher Energie wechseln können, stellt die Potentialhyperfläche eines solchen Festkörpers eine nichtperiodische Struktur mit zahlreichen lokalen Minima dar; dies ist in Abb. 2.5 durch einen Schnitt durch eine solche Potentialhyperfläche veranschaulicht. Die Potentialhyperfläche kann nun durch ein Ensemble von Doppelmuldenpotentialen modelliert werden, die durch jeweils zwei gekoppelte harmonische Potentiale unterschiedlicher Tiefe beschrieben werden. Jedes dieser Zweiniveau-Systeme ist durch seine Energieasymmetrie ΔE , die Barrierenhöhe V und den Abstand d entlang der Normalkoordinate q charakterisiert. Die amorphe Natur des Festkörpers wird durch die Verteilungsbreite der Parameter ΔE und V berücksichtigt. Bei tiefen Temperaturen, bei denen die Potentialbarriere V nicht durch die thermische Energie überwunden werden kann, spielen Tunnelprozesse die entscheidende Rolle. Zum Ausgleich der Energiedifferenz ΔE ist eine Beteiligung von Phononen erforderlich (*phonon-assisted tunneling*, PAT). Eine Zustandsänderung des TLS kann eine Änderung des lokalen elektrischen Feldes am Ort des Gastmoleküls verursachen und somit eine Änderung von dessen Übergangsfrequenzen hervorrufen. Infolge der Wechselwirkung einer Vielzahl von TLS mit dem Gastmolekül kann es zu einer diffusionsartigen Bewegung

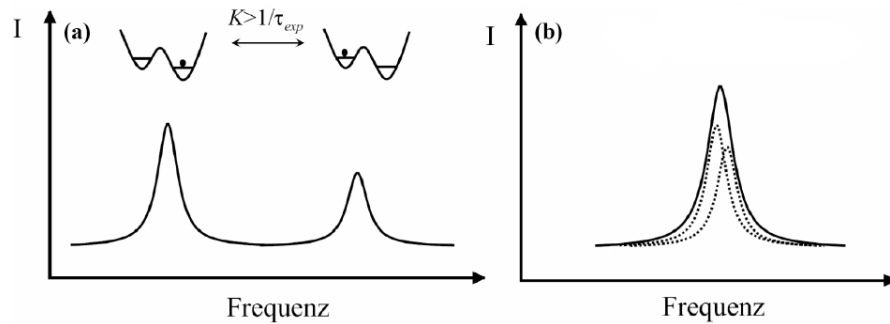


Abbildung 2.6: Mögliche Auswirkungen von schneller spektraler Diffusion auf das Spektrum: (a) Linienaufspaltung bei großer Frequenzverschiebung, (b) Linienverbreiterung bei kleiner Frequenzverschiebung (aus [86])

der Absorptions- bzw. Emissionslinie kommen (spektrale Diffusion) [85].

Die Auswirkung dieses Effektes auf das experimentelle Spektrum hängt einerseits vom Verhältnis der Übergangsrate k_{TLS} der TLS zur inversen Integrationszeit des Spektrums $\frac{1}{t_{int}}$ ab, andererseits vom Ausmaß der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$. Finden TLS-Übergänge relativ zur Integrationszeit langsam statt ($k_{TLS} < \frac{1}{t_{int}}$), so ist bei Aufnahme eines einzelnen Spektrums keine spektrale Diffusion sichtbar, es können aber bei ausreichender Frequenzverschiebung im Vergleich zur auflösbaren Linienbreite in aufeinanderfolgenden Spektren spektrale Sprünge beobachtet werden. Finden TLS-Übergänge dagegen relativ zur Integrationszeit schnell statt ($k_{TLS} > \frac{1}{t_{int}}$), beobachtet man über die Zustände gemittelte Spektren. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden (Abb. 2.6): Bei großer spektraler Verschiebung treten mehrere Linien im Spektrum auf, bei kleiner spektraler Verschiebung im Vergleich zur auflösbaren Linienbreite können die einzelnen Positionen nicht aufgelöst werden und es resultiert eine verbreiterte Linie im Spektrum [86].

2.2 Einzelmolekülspektroskopie

Eigenschaften und Anforderungen

Die Einzelmolekülspektroskopie verfügt gegenüber Messungen im Ensemble über eine Reihe von Vorteilen, die an dieser Stelle einführend diskutiert werden sollen:

1. Mit der Einzelmolekülspektroskopie hat man prinzipiell Zugang zur vollständigen Verteilung physikalischer Parameter in makroskopischen Systemen. Im Vergleich zu den Momenten der Verteilung (z.B. Mittelwert), die eine Ensemblemessung liefern würde, enthält eine solche Verteilung deutlich mehr Informationen. Insbesondere gibt sie Aufschluss über den Grad an Homo- bzw. Heterogenität der Probe in Bezug auf den entsprechenden Parameter. Es ist möglich zu entscheiden, wie stark die einzelnen Werte um den Mittelwert streuen oder ob sogar multimodale Verteilungen auftreten [75].
2. Ist ein experimenteller Parameter von der lokalen Umgebung des Moleküls abhängig, so erlaubt seine Ermittlung eventuell Rückschlüsse auf eben diese Umgebung. Das Molekül kann also als eine lokale Sonde angesehen werden [75].
3. Korrelationen verschiedener experimenteller Parameter sind bei einer Untersuchung auf Einzelmolekülbasis leichter zu erkennen [34].
4. Bei der Untersuchung zeitabhängiger Prozesse ist häufig keine Synchronisation der vielen Mitglieder eines Ensembles nötig. Da sich ein einzelnes Molekül zu einer gegebenen Zeit nur in einem bestimmten quantenphysikalischen Zustand befinden kann, ist es möglich, den Photozyklus dieses Moleküls direkt zu verfolgen. Auch können zeitliche Fluktuationen verfolgt werden, die bei Ensemblemessungen durch den damit verbundenen Mittelungsprozess nicht zu beobachten sind [34]. Ein Beispiel hierfür ist das sog. Fluoreszenzblinken: Die Fluoreszenz einzelner Moleküle wird unregelmäßig von Dunkelperioden unterbrochen, in denen sich das Molekül in einem Zustand befindet, aus dem keine Photonen emittiert werden (z.B. Triplett-Zustand) [87].
5. Häufig ermöglicht die Einzelmolekülspektroskopie die Beobachtung von Effekten, auf die Ensemblemessungen keinen direkten Hinweis geben. So treten beispielsweise in den Spektren vieler Moleküle im Laufe der Zeit Änderungen der Übergangsfrequenzen auf (spektrale Diffusion, vgl. Kap. 2.1) [33].
6. Bei der Einzelmolekülspektroskopie speziell an konjugierten Polymermolekülen bleiben die charakteristischen Energietransferprozesse auf eine einzelne

Kette beschränkt, was ihre Untersuchung erheblich vereinfacht.

Auch gegenüber anderen Techniken, mit denen ebenfalls die Untersuchung einzelner Spezies möglich ist, wie etwa der Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskopie, zeichnet sich die optische Einzelmolekülspektroskopie durch einige Vorteile aus, die hauptsächlich darauf beruhen, dass der Abstand zwischen Apparatur und Probemolekül vergleichsweise groß gewählt werden kann und Informationen allein durch den Austausch von Photonen erhalten werden. Dies führt zu einer geringeren Störung des Systems, außerdem bleibt die Untersuchung nicht auf die Oberfläche der Probe beschränkt. Des Weiteren ist die optische Spektroskopie unter einer Vielzahl von Umgebungsbedingungen anwendbar [33, 34].

Zur Durchführung einzelmolekülspektroskopischer Messungen muss sichergestellt werden, dass sich lediglich ein Molekül in Resonanz mit dem anregenden Laser befindet. Es gibt prinzipiell zwei Methoden, mit denen dieses Ziel erreicht werden kann:

(a) Spektrale Selektion: Diese Methode ist auf Untersuchungen bei tiefen Temperaturen beschränkt und auf solche Probesysteme, die unter diesen Bedingungen scharfe Nullphononenlinien aufweisen. Befindet sich ein Ensemble von Probemolekülen im Fokus des anregenden Lasers, so resultiert eine inhomogen verbreiterte Absorptionsbande (vgl. Kap. 2.1). Ist die Anzahl der Moleküle jedoch hinreichend gering, so zeigt die Absorptionsbande eine statistische Feinstruktur [88] und die Signale einzelner Absorber (mit unterschiedlichen Übergangsfrequenzen infolge leicht unterschiedlicher lokaler Umgebungen) werden getrennt voneinander erkennbar. Durch ausreichend schmalbandige Anregung und geeignete Wahl des Frequenzbereichs können nun einzelne Moleküle spektroskopisch untersucht werden [70, 80].

(b) Räumliche Selektion: Hierbei wird die Konzentration der Probemoleküle so gering gewählt, dass sich lediglich ein einzelnes Molekül im Fokus des Anregungsstrahls befinden kann. Der räumliche Abstand der Probemoleküle muss also deutlich größer sein als das räumliche Auflösungsvermögen des Mikroskops. Es empfiehlt sich also, das Detektionsvolumen möglichst klein zu halten, etwa durch die Verwendung eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur NA

$$NA = n \sin \alpha \quad (2.8)$$

n steht hierbei für die Brechzahl des Mediums vor der Frontlinse und α für den

halben Öffnungswinkel des Lichtkegels, der von einem Objektpunkt ausgeht und vom Objektiv noch erfasst wird [80]. Bei Raumtemperatur stellt diese Methode die einzige Möglichkeit dar, einzelne immobilisierte Moleküle zu untersuchen.

Um möglichst aussagekräftige Ergebnisse zu gewinnen, ist trotz der geringen Anzahl an Photonen, die an den photophysikalischen Prozessen einzelner Moleküle beteiligt sind, ein hinreichend gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu gewährleisten. Dieser Umstand ist der Grund dafür, dass hauptsächlich solche Methoden zum Einsatz kommen, die auf der Detektion von durch das Probemolekül emittierten Photonen beruhen, da es hierbei möglich ist, das Anregungslicht durch geeignete Filter oder dichroitische Strahlteiler effektiv vom längerwelligen Emissionslicht abzutrennen [34]. Die Notwendigkeit eines hohen Signal-zu-Rauschen-Verhältnis stellt aber auch bei diesen Methoden noch einige Anforderungen sowohl an die Apparatur als auch an das Probensystem. Die Apparatur muss gewährleisten, dass möglichst viele der emittierten Photonen letztendlich detektiert werden. Die Verwendung eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur sammelt Photonen über einen großen Raumwinkel ein. Außerdem wird wie bereits erwähnt das Anregungs- und Detektionsvolumen und somit das Hintergrundsignal durch Verunreinigungen in der Matrix oder Ramanstreuung minimiert. Verluste auf dem Weg von der Einsammeloptik zum Detektor können durch spezielle Antireflexbeschichtungen an Linsen, Filtern und optischen Fenstern minimiert werden. Die Detektoren sollten über eine möglichst hohe Quantenausbeute und möglichst geringe Dunkelströme verfügen [70].

Um ein einzelnes Molekül effektiv anhand seiner Fluoreszenz untersuchen zu können, sollte es über einen großen Absorptionsquerschnitt und eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute verfügen. Die Ratekonstanten für den Übergang in Molekülzustände, aus denen keine Emission erfolgt (sog. Dunkelzustände) sollte möglichst klein, die Entvölkerungsraten dieser Dunkelzustände möglichst groß sein. Des Weiteren sollte das Molekül photochemisch hinreichend stabil sein, um vor seiner endgültigen photoinduzierten Zerstörung (Photobleichen) möglichst viele Anregungs-Emissionszyklen durchlaufen zu können. Hierbei ist auch eine geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes hilfreich. Die verwendete Matrix sollte die Herstellung von Proben hoher optischer Qualität ermöglichen, um den Streuuntergrund zu minimieren [70, 75].

Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Zwar sind einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen mit einer Vielzahl von experimentellen Techniken durchführbar, jedoch hat sich als Standard in vielen Bereichen die konfokale Fluoreszenzmikroskopie durchgesetzt. Sie zeichnet sich zum Einen durch ein hohes axiales sowie laterales Auflösungsvermögen aus, zum Anderen gewährleistet sie im Vergleich zu anderen Methoden (vgl. hierzu [34, 70, 82]) ein sehr gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde ein konfokales Fluoreszenzmikroskop verwendet. Sein Prinzip soll an dieser Stelle kurz skizziert werden; für eine detailliertere Diskussion sei auf die Literatur verwiesen [89].

Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie beruht darauf, nur einen minimal kleinen Bereich der Probe zu beleuchten und diesen Bereich nach räumlicher Filterung auf einen Punktdetektor abzubilden. Durch Abrastern der Probe wird ein Fluoreszenzbild erzeugt (Intensität gegen Ort). Abb. 2.7 illustriert das Prinzip des konfokalen Fluoreszenzmikroskops. Das Anregungslicht wird mittels eines Objektivs hoher numerischer Apertur auf die Probe fokussiert. Das gleiche Objektiv sammelt das Fluoreszenzlicht des sich im Fokus befindenden Moleküls sowie Streulicht aus dem beleuchteten Volumen ein und leitet es in Richtung des Detektionssystems. Dabei passiert das Licht einen Strahlteiler, der zuvor schon das Anregungslicht in das Objektiv reflektiert hat. Es kann sich dabei um einen dichroitischen Strahlteiler handeln, der das Fluoreszenzlicht transmittiert und kürzerwelliges, von der Probe reflektiertes oder gestreutes Anregungslicht abtrennt. Verwendet man zugunsten flexiblerer Anwendungen ein Glasplättchen als Strahlteiler, muss die Trennung von Fluoreszenz- und Anregungslicht danach mittels geeigneter Langpass-Filter erfolgen. Eine Tubuslinse fokussiert das Fluoreszenzlicht in die Zwischenbildebene. Das hohe Auflösungsvermögen sowie das gute Signal-zu-Rauschen-Verhältnis des Konfokalmikroskops rühren daher, dass sich in dieser Zwischenbildebene eine Lochblende (*pinhole*) befindet, wie in Abb. 2.8 dargestellt. Diese dient der räumlichen Filterung: Nur Fluoreszenzlicht, das direkt aus dem Fokusbereich des Mikroskopobjektivs stammt, kann die Lochblende ungehindert passieren. Fluoreszenz von Molekülen oder Verunreinigungen, die zum Fokusbereich axial (entlang der optischen Achse) oder lateral versetzt sind, wird größtenteils abgeblockt [80, 90].

Wie bereits erwähnt wurde, kann man ein zweidimensionales Fluoreszenzbild aufnehmen, indem der Fokus über die Probe gerastert wird. Dazu kann entweder die

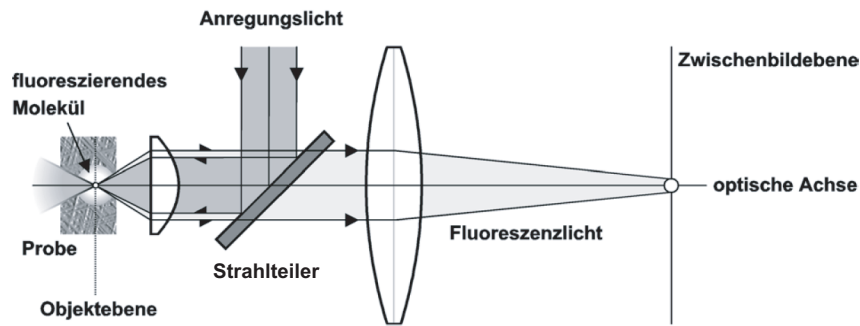


Abbildung 2.7: Das Prinzip des konfokalen Fluoreszenzmikroskops (aus [91])

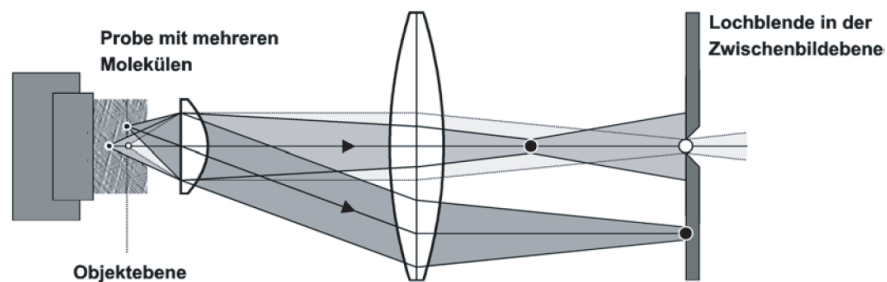


Abbildung 2.8: Axiales und laterales Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops: Fluoreszenz, die nicht aus dem Fokusbereich des Objektivs stammt, wird durch die Lochblende in der Zwischenbildebene effektiv abgetrennt (aus [91]).

Probe mittels eines piezoelektrischen Verschiebetisches verschoben oder der Fokus durch leichte Veränderung des Anregungsstrahlengangs über die (ortsfeste) Probe bewegt werden. Sind die Positionen der fluoreszierenden Moleküle dadurch bekannt, können diese einzeln im Fokus positioniert und anschließend spektroskopisch untersucht werden.

2.3 Zur Photophysik konjugierter Polymere

Ein konjugiertes Polymer ist ein organisches Makromolekül, welches aus einer Kette von kovalent miteinander verbundenen gleichen (oder gleichartigen) Unter-einheiten (den sog. Monomeren) besteht, wobei entlang der Kette eine kontinuierliche Aneinanderreihung von Kohlenstoffatomen (oder Heteroatomen) auftritt, die sich durch das Vorhandensein eines p -Atomorbitals auszeichnen. Die übrigen p -Orbitale bilden durch Mischung mit dem s -Orbital sp^2 -Hybridorbitale, von denen zwei zur kovalenten Bindung mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen herangezogen werden. Das dritte Hybridorbital befähigt die Atome der Kohlenstoffkette zum Tragen jeweils eines Substituenten und legt die Grundlage für die große strukturelle Vielfalt dieser Substanzklasse³. Die nichthybridisierten, einfach besetzten p -Orbitale benachbarter Atome sind idealerweise parallel zueinander und senkrecht zur Ebene der sp^2 -Hybridorbitale ausgerichtet.

Die chemische Struktur eines konjugierten Polymers kann formal durch alternierende Einfach- und Doppelbindungen entlang des Kohlenstoffgerüsts des Polymers beschrieben werden. Aufgrund der Mesomerie bekommen Einfach- und Doppelbindungen jedoch ähnlichen Charakter, d.h. die p -Orbitale des Kohlenstoffs überlappen auch über die (formalen) Einfachbindungen. Es resultiert ein theoretisch entlang der gesamten Polymerkette delokalisiertes π -System. In Abb. 2.9 sind die Strukturformeln einiger grundlegender konjugierter Polymere dargestellt.

2.3.1 Die elektronische Struktur konjugierter Systeme

Zur Veranschaulichung der Beschreibung der elektronischen Struktur eines konjugierten Systems soll an dieser Stelle Octatetraen als Modellsystem herangezogen werden (Abb. 2.10). Die Kombination der acht p -Atomorbitale führt zu acht π -Molekülorbitalen, deren Symmetrien zwischen gerade (g) und ungerade (u) wechseln und deren Energien mit wachsender Anzahl der Knoten in der Wellenfunktion steigen. In der niederenergetischsten Konfiguration besetzen die acht π -Elektronen die vier unteren, bindenden π -Orbitale, während die vier oberen, an-

³Prinzipiell können die Ketten-Kohlenstoffatome eines konjugierten Polymers auch 2 p -Orbitale und 2 sp -Hybridorbitale aufweisen, was zur Ausbildung von formalen Dreifachbindungen führt. Ein bekanntes Beispiel ist das Polydiacetylen. Dieser Fall soll in den folgenden Betrachtungen jedoch der Einfachheit halber sowie aufgrund mangelnder Relevanz für die vorliegende Arbeit vernachlässigt werden.

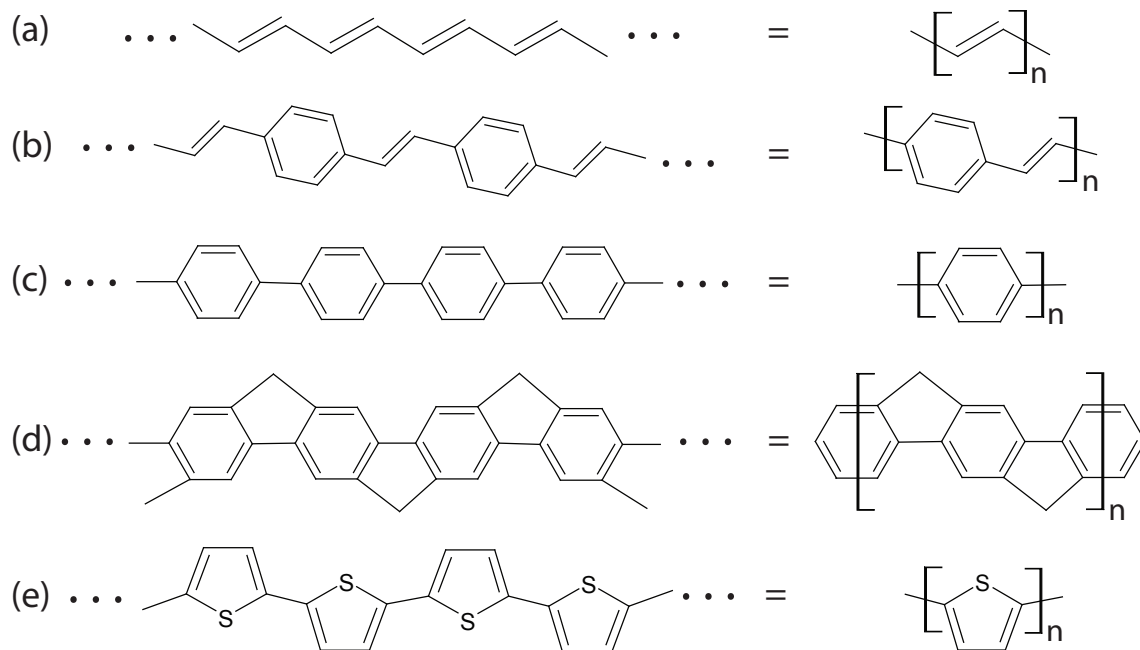


Abbildung 2.9: Strukturformeln einiger grundlegender konjugierter Polymere: (a) Polyacetylen, (b) Polyphenylvinylen (PPV), (c) Polyparaphenylene (PPP), (d) leiterartig verbrücktes PPP (LPPP), (e) Polythiophen

tibindenden π^* -Orbitale unbesetzt bleiben - diese Situation beschreibt den elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 (A_g -Symmetrie). Das höchstenergetische π -Orbital ist somit das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), das niederenergetischste π^* -Orbital ist das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Entscheidend für die erlaubten optischen Übergänge ist nun die Orbitalbesetzung in den angeregten Zuständen. Vier solcher Konfigurationen sind in Abb. 2.10 dargestellt, die sich aus dem Grundzustand durch folgende Prozesse ergeben:

- (i) Anhebung eines Elektrons aus dem HOMO ins LUMO
- (ii) Anhebung eines Elektrons von HOMO nach LUMO+1
- (iii) Anhebung eines Elektrons von HOMO-1 nach LUMO
- (iv) Anhebung zweier Elektronen von HOMO nach LUMO

In Polyenen, wie dem hier modellhaft diskutierten Octatetraen, können aufgrund von Elektronenkorrelationseffekten die Konfigurationen (ii-iv) stark mischen und führen zu einem angeregten Zustand S_1 mit A_g -Symmetrie, der eine niedrigere Energie besitzt als der angeregte Zustand S_2 aus Konfiguration (i) mit B_u -Symmetrie. Es liegt also eine Situation vor, in welcher der Übergang zwischen

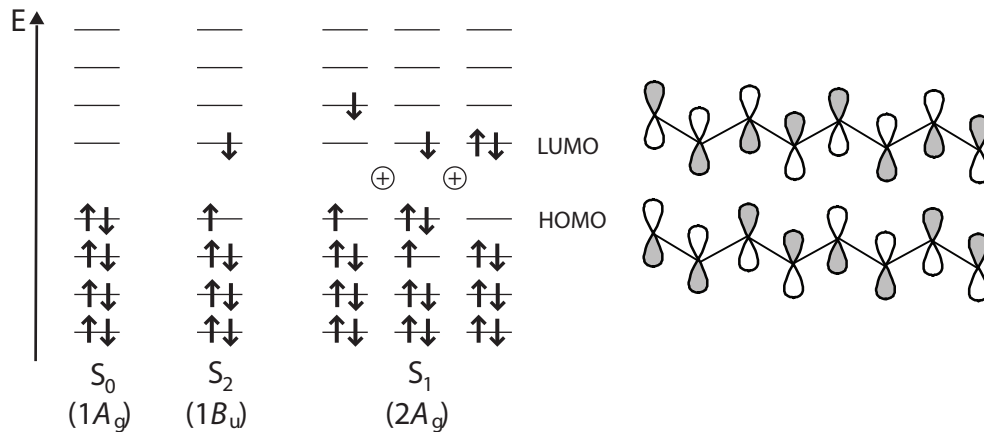


Abbildung 2.10: Die elektronischen Konfigurationen des Octatetraens, die zu den Zuständen S_0 , S_1 und S_2 beitragen, und Kombination der p -Atomorbitale, die das HOMO- und LUMO-Molekülorbital bilden (nach [92])

S_1 und S_0 optisch verboten ist, da er nicht mit einer Symmetrieänderung einhergeht. Dies ist der Grund dafür, dass Polyene und auch Polyacetylen als einfachstes konjugiertes Polymer keine Lumineszenz zeigen [92].

Da sich in konjugierten Systemen elektronische und geometrische Struktur gegenseitig beeinflussen, muss zur weiteren Betrachtung an dieser Stelle ein Blick auf Letztere geworfen werden. Das konjugierte π -System, das auf dem Vorhandensein von einfach besetzten p -Atomorbitalen der kettenförmig verknüpften Kohlenstoffatome beruht, führt nicht zu einem vollständigen Bindungslängenausgleich der formalen Einfach- und Doppelbindungen. Vielmehr verteilen sich die π -Elektronen ungleichmäßig über die Bindungen und als Konsequenz treten alternierend längere und kürzere C-C-Abstände entlang der Kette auf. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer Dimerisierung der Kette, die eine Konsequenz des Peierls-Theorem darstellt [93–95]. Diese Bindungslängenalternanz wird veranschaulicht durch den Wechsel zwischen bindenden und antibindenden Orbitalkombinationen der HOMO-Wellenfunktion (vgl. Abb. 2.10). Angeregte Zustände weisen eine vom Grundzustand verschiedene Gleichgewichtsgeometrie auf: der $1B_u$ -Zustand beispielsweise ist durch die Besetzung des LUMO gekennzeichnet, welches sich im Vergleich zum HOMO durch eine genau umgekehrte Verteilung der bindenden und antibindenden Orbitalkombinationen auszeichnet. Die Anregung des Moleküls in diesen Zustand führt somit zu einer Verringerung der Bindungslängenalternanz [92, 94]. Die Gleichgewichtsgeometrien aller elektronischen Zustände sind durch die Verteilung der jeweiligen π -Elektronendichte bestimmt, so dass eine optische Anregung immer mit einer Geometrieargulation einhergeht.

Die Bindungslängenalternanz hat entscheidende Konsequenzen für die spektroskopischen Eigenschaften konjugierter Systeme: ihr Ausmaß δ beeinflusst die energetische Reihenfolge der angeregten Singulettzustände. Beim Übergang von einfachen Polyen-basierten konjugierten Polymeren (wie Polyacetylen) zu aromatischen (wie Poly(*p*-Phenylen), PPP) oder aromatisch-polyenischen Polymerketten (wie Poly(*p*-Phenylenvinylen), PPV) steigt δ in einem Maße an, dass der $2A_g$ -Zustand destabilisiert wird und eine höhere Energie als der $1B_u$ -Zustand besitzt, welcher dadurch zum S_1 -Zustand wird. Der S_1 - S_0 -Übergang ist somit optisch erlaubt und Lumineszenz ist bei diesen Materialien zu beobachten [92, 95]. Aufgrund ihrer optoelektronischen Anwendungsmöglichkeiten (z.B. in OLEDs) sind sie Gegenstand einer Vielzahl von experimentellen wie theoretischen Studien. Auch im Rahmen dieser Arbeit werden zwei lumineszenzfähige konjugierte Polymere untersucht.

2.3.2 Konjugierte Oligomere und das Polymerlimit

Die Werte der optischen Übergangsenergien hängen entscheidend von der Größe des konjugierten Systems und damit dem Ausmaß der resultierenden π -Delokalisierung ab, ein Umstand, der sich qualitativ mit Hilfe des quantenmechanischen Modells des Teilchens im Kasten verstehen lässt. Der Effekt der Vergrößerung des konjugierten Systems auf die Übergangsenergien wird bei der Untersuchung von homologen Reihen konjugierter Oligomere mit steigender Zahl an Wiederholeinheiten deutlich. In Abb. 2.11 ist die Entwicklung des Fluoreszenzmaximums in Lösung (Chloroform) einer Serie von Dialkoxy-substituierten Oligophenylenvinylenen, die dem im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten konjugierten Polymer MEH-PPV strukturell verwandt sind, in unterschiedlicher Weise dargestellt. Die Werte der Fluoreszenzmaxima sind hierbei der Referenz [96] entnommen.

Nach dem einfachen Modell des Teilchens im Kasten wäre eine lineare Abhängigkeit der Übergangsenergien von $1/N$ zu erwarten, wobei N ein Maß für die Größe des konjugierten Systems darstellt (z.B. Anzahl der konjugierten Doppelbindungen, Anzahl der beteiligten π -Elektronen, Anzahl der Wiederholeinheiten) [97]. Aus Abb. 2.11(a) wird jedoch deutlich, dass diese Linearität lediglich für die kürzeren Oligomere erfüllt ist. Ab einer gewissen Oligomergröße weicht die Verringerung der Übergangsenergie deutlich von der Linearität ab, letztendlich ist ein Sättigungsverhalten zu beobachten. Der Grenzwert, gegen den die Übergangs-

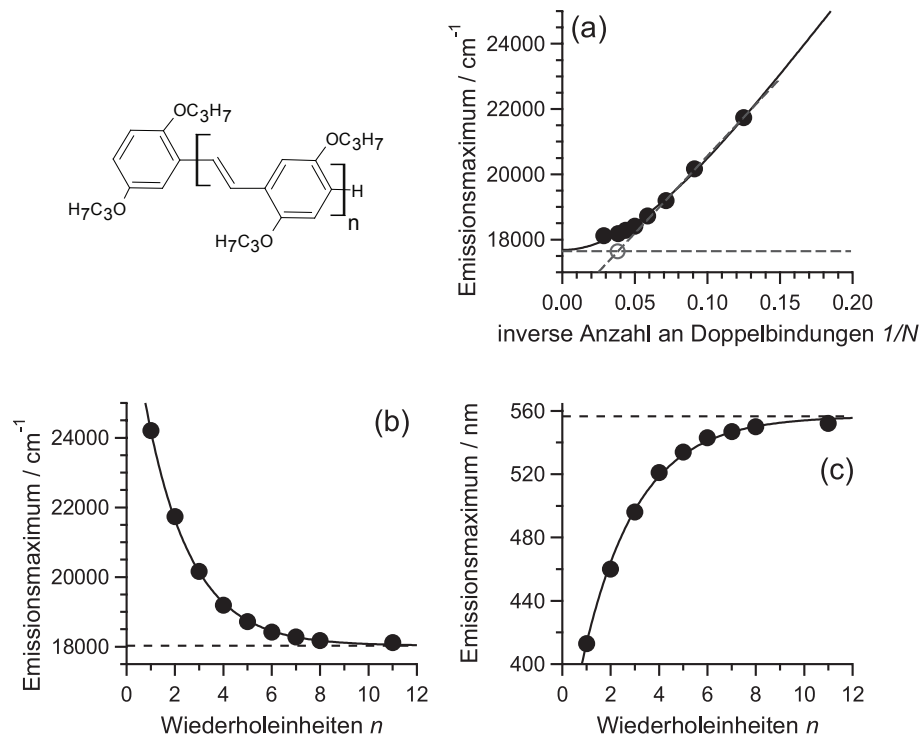


Abbildung 2.11: Entwicklung der Fluoreszenzmaxima einer Serie von Dialkoxy-Phenylvinyl-oligomeren. Die Werte der Fluoreszenzmaxima sind [96] entnommen; daran wurden Anpassungen vorgenommen nach Kuhn (a, Gl. 2.11, die N_{MCC} ist durch den grauen Kreis veranschaulicht) sowie mit der Meierschen Wachstumsfunktion in Wellenzahlen (b, Gl. 2.9) und in Wellenlängen (c, Gl. 2.10).

energie bei theoretisch unendlicher Kettenlänge konvergiert, wird als Polymerlimit bezeichnet, da er der Übergangsenergie im strukturanalogen konjugierten Polymer entspricht.

Der Grund für die Abweichung von der Linearität und der Sättigung der Übergangsenergien für große Oligomere ist in erster Linie intrinsischer Natur und hängt mit der Bindungslängenalternanz zusammen, deren störungstheoretische Einbeziehung in die Behandlung der Übergangsenergien den (zunächst) experimentellen Befund erklären kann [96, 98]. Darüber hinaus können auch extrinsische Effekte, in erster Linie Abweichungen der Oligomer-geometrie von der Planarität (v.a. durch Torsionen), einen Beitrag zur Limitierung der π -Konjugation und damit zur Sättigung der Übergangsenergien leisten [96, 97, 99].

Der Verlauf der Abhängigkeit der Übergangsenergien von der Oligomergröße kann auf verschiedene Weisen beschrieben werden. So haben beispielsweise Meier et al. empirische „Wachstumsfunktionen“ eingeführt [96], nach denen sich die Energien $E(n)$ bzw. Wellenlängen $\lambda(n)$ der Maxima optischer Spektren von Oligomeren mit

n Wiederholeinheiten ergeben aus

$$E(n) = E_{\infty} + (E(1) - E_{\infty})e^{-a(n-1)} \quad (2.9)$$

und

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} + (\lambda_{\infty} - \lambda(1))e^{-b(n-1)} \quad (2.10)$$

E_{∞} bzw. λ_{∞} beschreiben hierbei den Grenzwert für Oligomere unendlicher Größe - das Polymerlimit. Die Autoren bezeichnen die Differenz zwischen Polymerlimit und Monomer $\Delta E = E(1) - E_{\infty}$ bzw. $\Delta\lambda = \lambda_{\infty} - \lambda(1)$ als den Gesamteffekt der Konjugation (*overall effect of conjugation*). Die Parameter a bzw. b geben ein Maß dafür, wie schnell die Kurve gegen den Grenzwert konvergiert. Abb. 2.11(b) zeigt die Anpassung mit Gl. 2.9 ($E_{\infty} = 18029\text{cm}^{-1}$, $a = 0,54$), Abb. 2.11(c) diejenige mit Gl. 2.10 ($\lambda_{\infty} = 556,6 \text{ nm}$, $b = 0,44$).

Eine weitere gebräuchliche Möglichkeit basierend auf klassischer Mechanik stellt der Ansatz von W. Kuhn dar, der von einer Behandlung der formalen Doppelbindungen der Oligomere als N identische, gekoppelte Oszillatoren ausgeht [99, 100]. So kann man die Übergangsenergien beschreiben nach

$$E(n) = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}}, \quad (2.11)$$

mit der Eigenenergie der einzelnen Oszillatoren E_0 , deren Kraftkonstante k_0 und der Kopplungskonstante k' . Abb. 2.11(a) zeigt die Anpassung mit dieser Kuhn-Funktion ($E_0 = 54431\text{cm}^{-1}$, $\frac{k'}{k_0} = -0,44723$). Daneben existieren noch eine Vielzahl alternativer Ansätze, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll - stattdessen sei auf die Literatur verwiesen [96, 99].

Es liegt nun nahe, einen Maß zu definieren, dass die Beschränkung der Konjugation bei steigender Oligomergröße und das sich daraus ergebende Sättigungsverhalten beschreibt. Meier et al. haben hierfür den Begriff der effektiven Konjugationslänge (*effective conjugation length*, ECL) eingeführt, basierend auf der experimentellen Genauigkeit eines Spektrometers [96]: die maximale Konjugation ist demnach erreicht, wenn sich das Spektrenmaximum λ_{ECL} des Oligomers mit effektiver Konjugationslänge und das Polymerlimit λ_{∞} im Rahmen der Messgenauigkeit, die sie auf 1 nm abschätzen, nicht mehr unterscheiden.

$$\lambda_{\infty} - \lambda_{ECL} \leq 1 \text{ nm} \quad (2.12)$$

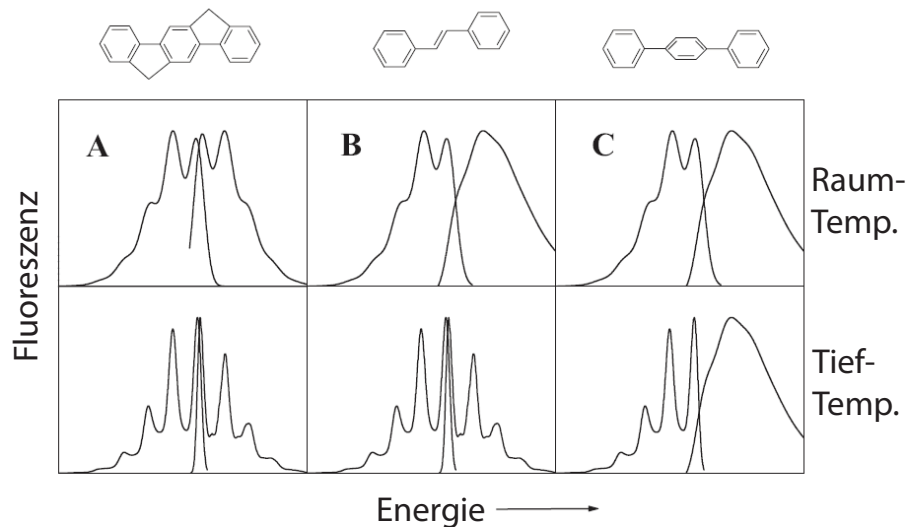


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Oligomerflexibilität auf die Form der optischen Spektren (nach [99])

Aus der in Abb. 2.11(c) dargestellten Anpassung nach Gl. 2.10 lässt sich eine effektive Konjugationslänge von $n=13$ abschätzen ($\lambda_{\infty} - \lambda_{ECL} = 556,6 \text{ nm} - 555,9 \text{ nm} = 0,7 \text{ nm}$).

Als Alternative ist von Gierschner et al. die maximal beitragende Kettenlänge N_{MCC} (*maximum conductive chain length*) eingeführt worden, die sich aus der Auftragung der Übergangsenergie gegen die inverse Anzahl der Doppelbindungen des konjugierten Systems graphisch ermitteln lässt: sie bezeichnet den Schnittpunkt zwischen der Extrapolation des linearen Bereichs der Kurve mit der Horizontalen, die dem Polymerlimit entspricht. Dies ist in Abb. 2.11(a) veranschaulicht - es ergibt sich ein Wert von $N_{MCC} = 26$ Doppelbindungen für die dort dargestellte Oligomerreihe, was einem Oligomer mit $n = 8$ Wiederholeinheiten entspricht.

Neben der effektiven Konjugationslänge soll an dieser Stelle auf eine weitere Eigenschaft konjugierter Oligomere eingegangen werden, die zum Verständnis der Spektroskopie an konjugierten Polymeren von Bedeutung ist: die Abhängigkeit der Spektrenform von der konformationellen Flexibilität. Nach Gierschner et al. können konjugierte Systeme diesbezüglich folgendermaßen klassifiziert werden (vgl. Abb. 2.12) [99]:

1. Typ A: Die Unterschiede zwischen den Gleichgewichtsgeometrien in Grund- und angeregtem Zustand sind klein, die Kopplung an Schwingungsmoden ist in beiden Zuständen ähnlich. Dies ist erfüllt für starre Chromophore, z.B. leiterartig verknüpfte Oligophenylene. Es liegt bei jeder Temperatur Spiegelsymmetrie

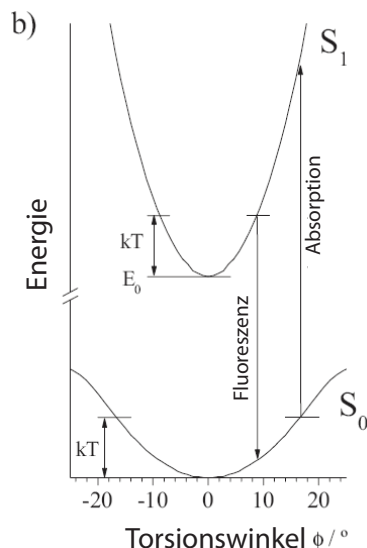


Abbildung 2.13: Torsionspotentiale in Grund- und angeregtem Zustand von Oligomeren des Typs B (nach [99])

zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum vor, beide Spektren weisen eine deutliche vibronische Struktur auf.

2. Typ B: Flexible Moleküle mit planarer Gleichgewichtsgeometrie in Grund- und angeregtem Zustand, z.B. Oligophenylvinylene. Dieser Typ weist im elektronischen Grundzustand eine flache Potentialkurve bezüglich Torsionen um Einfachbindungen auf. Aufgrund der Verkürzung der Bindungslängen ist diese Potentialkurve im angeregten Zustand deutlich steiler (vgl. Abb. 2.13). Im Grundzustand kann demnach eine wesentlich größere Anzahl von Torsionsmoden thermisch besetzt sein als im angeregten Zustand. Als Konsequenz geht die Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum bei höheren Temperaturen verloren; ersteres erscheint breit und strukturlos. Bei niedrigen Temperaturen, bei denen die thermische Besetzung von Torsionsmoden eine abnehmende Rolle spielt, ist dagegen Spiegelsymmetrie zu beobachten.
3. Typ C: Die Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand ist nicht planar. Bei keiner Temperatur tritt Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum auf. Ein Beispiel hierfür sind Oligophenylene.

2.3.3 Die Beschreibung konjugierter Polymere

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften konjugierter Polymeren werden in der Literatur zwei unterschiedliche Modelle herangezogen:

1. Halbleiter-Bändermodell nach Su-Schrieffer-Heeger

Im Rahmen dieses Modells führt die Kombination der Vielzahl an p -Orbitale der Kohlenstoffatome entlang der Polymerkette zu energetisch so dicht beieinanderliegenden π - und π^* -Orbitalen, dass diese, analog zu anorganischen Halbleitern, als kontinuierliches Valenz (π)- und Leitungsband (π^*) betrachtet werden können - die konjugierte Polymerkette wird als eindimensionaler Halbleiter angesehen und ihre elektronische Struktur im Rahmen eines *tight binding*-Ansatzes behandelt. Die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird hierbei genau wie die Elektron-Elektron-Korrelation vernachlässigt. Die elektronische Anregung des konjugierten Polymers führt primär zu weitgehend unkorrelierten Elektron-Loch-Paaren. In die Betrachtung werden jedoch, im Unterschied zum klassischen Halbleiter, starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen einbezogen, die zu einer Lokalisierung der Anregung führen (welche mit Begriffen aus der Festkörperphysik (Soliton, Polaron, Bipolaron) beschrieben wird) und die Grundlage für eine Vibrationscharakteristik in den optischen Spektren darstellen [1, 93, 101–105].

2. Molekulares Exzitonmodell

Hier wird von einer starken Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch ausgegangen, welche die Bildung von freien Ladungsträgern verhindert. Die elektronisch angeregten Zustände sind vielmehr stark lokalisiert auf Teileinheiten der Polymerkette und die photophysikalischen Prozesse eines konjugierten Polymers können analog zur denen eines organischen Farbstoffmoleküls behandelt werden (Singulett-, Triplett-, ladungstrennte Zustände) [102, 104, 105].

Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Modellen hängt mit der Exzitonbindungsenergie zusammen, also der Differenz zwischen der Energie des optischen Übergangs und derjenigen von unabhängigen Ladungsträgern im Polymer [20, 102]. Eine Reihe von Autoren sehen das molekulare Exzitonmodell, das von einer großen Exzitonbindungsenergie ausgeht, als das zutreffendere zur Be-

schreibung der spektroskopischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren an [20, 92, 103, 105, 106]. Es hat sich in der spektroskopischen wissenschaftlichen Gemeinschaft als das dominierende durchgesetzt und stellt auch die Grundlage für die Betrachtungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit dar.

Im Rahmen des molekularen Exzitonenmodells wird die elektronische Anregung als auf einer Teileinheit der Kette lokalisiert angesehen - die π -Delokalisierung erstreckt sich also in diesem Sinne nicht über die gesamte Polymerkette. Die Einschränkung der π -Delokalisierung entlang der Polymerkette ist auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen:

1. Wie bereits in Kap. 2.3.1 angesprochen folgt der optischen Anregung einer Polymerkette eine Geometrierelaxation aufgrund unterschiedlicher Gleichgewichtsgeometrien in Grund- und angeregtem Zustand. Dies hat in erster Linie einen Einfluss auf die Bindungslängenalternanz, aber auch die Torsionspotentiale (s.o.). Die Geometrierelaxation erstreckt sich jedoch nicht über die gesamte Polymerkette, sondern bleibt auf ein Teilsegment ($\sim 20 \text{ \AA}$) beschränkt. Dies hat eine sehr schnelle Kontraktion der Wellenfunktion des angeregten Zustandes zur Folge. Man spricht in diesem Zusammenhang von **phononenunterstützter Selbstlokalisierung** (*phonon-assisted self-trapping*) des angeregten Zustandes, der aufgrund dieses Effektes selbst bei einer strukturell perfekten Kette nicht über deren komplette Länge delokalisiert sein kann [92, 94, 107–109].
2. Als Folge von **chemischen Defekten** kann die kontinuierliche Reihe von Kohlenstoffatomen mit einfach besetztem p -Orbital entlang der Polymerkette unterbrochen werden (vgl. Abb. 2.14(a)). PPV-basierte Polymere sind hierfür besonders anfällig, da durch einen unvollständigen Eliminierungsschritt bei der chemischen Synthese anstelle einiger Vinyl-Doppelbindungen Einfachbindungen vorliegen können (sog. tetraedrische Defekte) [110, 111]. Die Konjugation und damit die Delokalisierung des π -Systems wird an diesen Stellen unterbrochen.
3. Auch **konformationelle Abweichungen von der idealisierten Struktur** eines konjugierten Polymers, wie *cis*-Anordnungen (vgl. Abb. 2.14(b)), Torsionen entlang der Kette, *gauche*-Konformationen und sonstige geometrische Verzerrungen, können den π -Überlapp in einem Maße reduzieren, das zu einer Unterbrechung der Konjugation führt [105, 112].

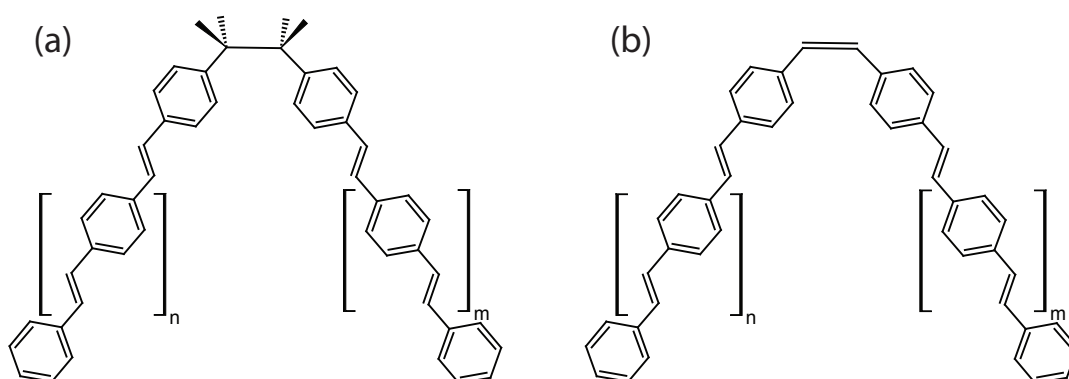


Abbildung 2.14: Chemische Defekte wie der tetraedrische Defekt in (a) sowie Abweichungen von der idealen Struktur wie die *cis*-Anordnung in (b) unterbrechen die π -Delokalisierung in konjugierten Polymeren (nach [113]).

Die Einschränkung der π -Delokalisierung führt zu einer energetischen Unordnung (*energy disorder*), die in Analogie zu den konformationellen Eigenschaften einer konjugierten Polymerkette betrachtet werden kann. Hierbei sind zwei Modelle zu unterscheiden [114–117]:

1. Das *broken rod*-Modell: Grenzfall der starken Unordnung

Eine Polymerkette besteht aus weitgehend planaren Segmenten, die durch plötzlich auftretende, starke Reorientierungen voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 2.15).

2. Das *wormlike chain*-Modell: Grenzfall der schwachen Unordnung

Die Konformation einer Polymerkette ergibt sich aus einer kontinuierlichen Deformation.

Den Diskussionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt das *broken rod*-Modell zu Grunde. Ausgehend von diesem konformationellen Modell wird ein Polymerstrang als Kette von oligomeren Untereinheiten mit vollständiger π -Delokalisierung betrachtet, zwischen denen die Konjugation vollständig unterbrochen ist. Diese stellen die Basis für die photophysikalischen Prozesse (wie optische Anregung, Lumineszenz, Energietransfer) dar und werden aus diesem Grunde als spektroskopische Einheiten, chromophore Einheiten oder einfach Chromophore bezeichnet. Da insbesondere chemische Defekte und konformationelle Störungen entlang der Kette statistisch verteilt sind, unterscheidet sich die Größe und damit das Ausmaß der π -Delokalisierung der verschiedenen Einheiten. Somit können sie unterschiedliche optische Übergangsenergien besitzen. Zudem sind die einzelnen chromophoren Einheiten in unterschiedliche Umgebungen eingebettet und somit unterschiedlichen lokalen Feldern ausgesetzt, die sich ebenfalls auf die Übergangsenergien auswirken (Umgebungsverbreiterung, vgl. Kap. 2.1). Somit resultiert ei-

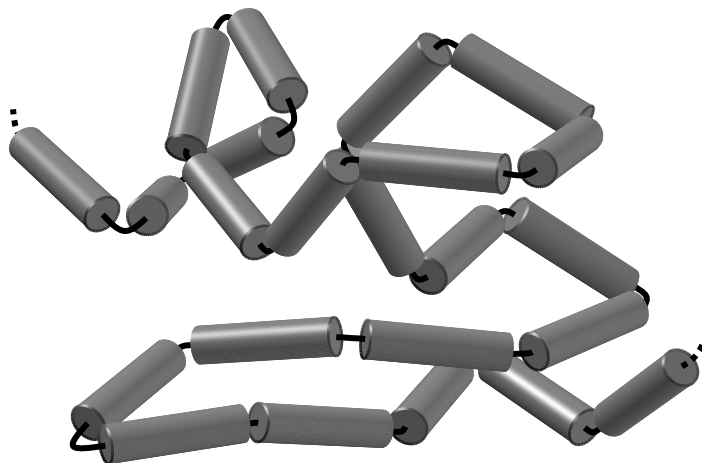


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer konjugierten Polymerkette im Rahmen des *broken rod*-Modells: Reorientierungen trennen planare Teilsegmente, was zur Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften nach dem Modell der segmentierten Kette führt.

ne Unordnung bezüglich der optischen Übergangsenergien innerhalb der Kette (*energy disorder*). Man bezeichnet diesen Ansatz als **Modell der segmentierten Kette** (*segmented chain model*) [21, 114, 118, 119]. Der alternative konformationelle *wormlike chain*-Ansatz würde zur Beschreibung der energetischen Unordnung nach dem sog. *continuous energy disorder*-Modell führen [114, 115, 117], das von einer graduellen Schwächung der Konjugation entlang der Kette ohne abrupte Konjugationsbrüche ausgeht, auf das an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

Zwischen den chromophoren Einheiten wird vom Grenzfall der schwachen Kopplung ausgegangen: Ein elektronisch angeregtes Chromophor nimmt zunächst seine Gleichgewichtsgeometrie ein, bevor die elektronische Wechselwirkung zu anderen Segmenten zum Tragen kommt [120, 121]. Letztere kann zu einer inkohärenten (die Phasen der Anregung der beteiligten Chromophore sind nicht miteinander korreliert) Energieübertragung auf ein anderes Chromophor mit niedrigerer Übergangsenergie, geeignetem räumlichen Abstand und relativer Orientierung führen. Im Gegensatz dazu würde eine starke Kopplung zur Bildung neuer, über mehrere Chromophore delocalisierter Anregungszustände führen [120–122].

Die Verteilung an Übergangsenergien der chromophoren Einheiten liefert die Grundlage für vielfältige Energietransferprozesse. Eine Vielzahl von Chromophoren kann Licht absorbieren und in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Der überwiegenden Mehrheit der angeregten Chromophore werden Energieakzepto-

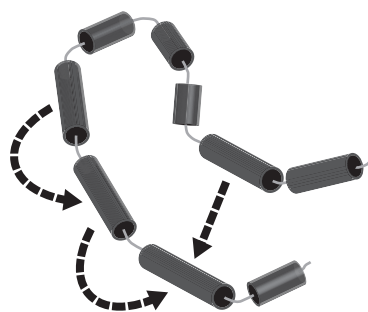


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Energietransferkanals innerhalb einer Polymerkette mit eindimensionalem (gebogenen Pfeile) und dreidimensionalem (gerader Pfeil) Energietransfer

ren zur Verfügung stehen, so dass die Anregungsenergie strahlungslos übertragen werden kann. Solche Energietransferprozesse können mehrstufig verlaufen, d.h. der Energieakzeptor in einem primären Transferschritt kann in einem daran angeschlossenen Schritt als Energiedonor fungieren und die Anregungsenergie seinerseits an ein Chromophor mit niedrigerer Übergangsenergie übertragen. Als Resultat der Energietransferprozesse wird die gesamte Anregungsenergie der Kette letztendlich auf das niederenergetischste Chromophor oder einige wenige niederenergetische Chromophore übertragen, die untereinander nicht die Möglichkeit zum Energietransfer aufweisen (etwa aufgrund eines zu großen Abstandes oder ungünstiger relativer Orientierung). Die Photolumineszenz der Polymerkette geht folglich nur von diesem Chromophor bzw. diesen Chromophoren aus. Die Gesamtheit der Chromophore, die ihre Anregungsenergie auf eine einzige Einheit übertragen, bezeichnet man als Energietransferkanal [23]. Das beschriebene Szenario wird gestützt durch experimentelle Studien mittels Fluoreszenzlinienverschmälereung [123, 124] und Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen [23, 54] - durch Letztere ist es insbesondere gelungen, die Emissionsspektren einzelner chromophorer Einheiten zu beobachten.

Zur Beschreibung des elektronischen Energietransfers zwischen chromophoren Einheiten eines konjugierten Polymers wird i.d.R. lediglich die Coulombsche Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor herangezogen und Austauschwechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülorbitalen aufgrund deren geringen Effizienz bei den zu betrachtenden Donor-Akzeptor-Abständen vernachlässigt [120]. Die Rate für einen einzelnen Energietransferschritt kann ausgehend von Fermis Goldener Regel beschrieben werden [125]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{Coul}|^2 J' \quad (2.13)$$

Die Zustandsdichte J' beschreibt hierbei die Resonanzbedingung, welche für strahlungslosen Energietransfer erfüllt sein muss. Sie kann als Überlapp der Linienformfunktionen des Fluoreszenzspektrums des Donors $F_D(\tilde{\nu})$ und des Absorptionsspektrums des Akzeptors $A_A(\tilde{\nu})$ (beide auf einer Energieskala auf eine Fläche von 1 normiert) ausgedrückt werden:

$$J' = \int_0^{\infty} F_D(\tilde{\nu}) A_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.14)$$

Die Coulombsche Wechselwirkung V_{Coul} wird mit dem Coulomb-Operator $\hat{V}_{Coul} \propto \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ (mit den Elektronenortsvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2) beschrieben durch:

$$V_{Coul} = \langle \Psi_D \Psi_A^* | \hat{V}_{Coul} | \Psi_D^* \Psi_A \rangle \quad (2.15)$$

Zur theoretischen Berechnung der Energietransferdynamik zwischen einem Donor und einem Akzeptor kann die Coulomb-Wechselwirkung mit Hilfe einer quantenchemischen Behandlung des Gesamtsystems aus Donor und Akzeptor oder (leicht vereinfacht) durch Behandlung der beiden beteiligten Chromophore als isolierte Einheiten kalkuliert werden [126–128]. Diese Herangehensweise erfordert jedoch einen sehr hohen Rechenaufwand, weshalb die Beschreibung der Kopplung häufig durch verschiedene Näherungen behandelt wird. Einige gebräuchliche Ansätze sind im Folgenden vorgestellt:

1. Punkt-Dipol-Näherung [66, 122, 129, 130]

Es wird nur die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten der beteiligten Einheiten betrachtet, eine Reihenentwicklung des Coulomb-Integrals V_{Coul} also bis zum Term zweiter Ordnung durchgeführt. Die Ausdehnung der Chromophore wird zudem vernachlässigt und die Dipole werden als im Zentrum der jeweiligen chromophoren Einheit lokalisiert angesehen.

Im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung ergibt sich die Coulomb-Kopplung als

$$V_{Coul} = \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|\vec{\mu}_D| |\vec{\mu}_A|}{R_{D-A}^3}, \quad (2.16)$$

wobei $\vec{\mu}_D$ und $\vec{\mu}_A$ die Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor, R_{D-A} den Abstand zwischen Donor und Akzeptor, ϵ_0 und ϵ_r die Dielektrizitätskonstanten des

Vakuums sowie des umgebenden Mediums beschreibt und durch κ die relative Orientierung der Dipolmomente berücksichtigt wird.

Aus dieser Herangehensweise resultiert die bekannte Gleichung zur Berechnung von Energietransferraten nach Theodor Förster [129]:

$$k_{ET} = \frac{9 \ln 10}{128 \pi^5 N_A} \cdot \frac{\phi_D^0 \kappa^2}{\tau_D^0 n^4} \cdot \frac{1}{R_{D-A}^6} \cdot \int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}, \quad (2.17)$$

mit dem Emissionsspektrum des Donors $f_D(\tilde{\nu})$, dem Absorptionsspektrum des Akzeptors $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$, der Fluoreszenzlebensdauer τ_D^0 und Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_D^0 des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, dem Brechungsindex des umgebenden Mediums n und der Avogadro-Konstante N_A .

Der klassische Förster-Ansatz mittels Punkt-Dipolnäherung wird zwar teilweise verwendet zur Abschätzung von Energietransferraten in konjugierten Polymeren (z.B. [131]), jedoch kann die grundlegende Bedingung der im Vergleich zum Donor-Akzeptor-Abstand kleinen Chromophorausdehnungen bei der Behandlung von konjugierten Polymeren nicht unbedingt als gegeben angenommen werden [27, 132].

2. Linien-Dipol-Näherung [127, 133, 134]

Zur Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der am Energietransfer beteiligten Chromophore werden für jede Einheit ein Satz an Subdipolen angenommen und über die Wechselwirkungen zwischen allen Donor- ($\mu_{D,k}^{\vec{}}$) mit allen Akzeptor-subdipolen ($\mu_{A,l}^{\vec{}}$) summiert:

$$V_{Coul} = \sum_{k,l} \frac{\kappa_{kl}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|\mu_{D,k}^{\vec{}}||\mu_{A,l}^{\vec{}}|}{R_{D,k-A,l}^3}, \quad (2.18)$$

3. Methode der verteilten Monopole [24, 120, 132, 135]

Die gesamte elektronische Kopplung wird hierbei beschrieben, indem die lokale Übergangsdichte an jedem Atom quantenchemisch berechnet wird und die paar-

weisen Wechselwirkungen dieser Einzelbeiträge aufsummiert werden:

$$V_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{p,q} \frac{\rho_D(p)\rho_A(q)}{R_{pq}} \quad (2.19)$$

($\rho_D(p)$: lokale Übergangsdichte am Donoratom p , $\rho_A(q)$: lokale Übergangsdichte am Akzeptoratom q , R_{pq} Abstand von Atom p zu Atom q)

Bezüglich der Direktionalität der Energieübertragung sind Transferprozesse zwischen solchen chromophoren Einheiten, die entlang der Polymerkette direkt benachbart und kovalent miteinander verknüpft sind (eindimensionaler Energietransfer, *intrachain energy transfer*) von solchen Prozessen zu unterscheiden, bei denen die Wechselwirkung zwischen Chromophoren, die sich in ausreichender räumlicher Nähe zueinander befinden, durch den Raum vermittelt wird (dreidimensionaler Energietransfer, *interchain energy transfer*). Dabei kann es sich entweder um Chromophore derselben Polymerkette handeln (die räumliche Nähe muss hierbei durch hinreichende Rückfaltung der Kette im Polymerknäuel erreicht werden, vgl. Abb. 2.16) oder um Chromophore zweier unterschiedlicher Polymerketten (dies ist vor allem in reinen Polymerfilmen von Bedeutung, in denen die Ketten dicht gepackt sind). Theoretische [120, 136] wie experimentelle Studien [29, 137–139] legen nahe, dass der dreidimensionale Energietransfer bedeutend effizienter stattfindet als der eindimensionale und damit den bevorzugten Mechanismus der Energiemigration in konjugierten Polymeren darstellt.

2.3.4 Konformation und spektroskopische Eigenschaften

Bei der Betrachtung von konjugierten Polymeren darf die eingenommene Konformation, also die räumliche Anordnung der Segmente eines Polymerstrangs, nicht außer Acht gelassen werden. Sie ist im Wesentlichen abhängig von der Steifheit der Kette sowie der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten. So können flexible Polymere hoch ungeordnete Strukturen ausbilden, die als *random coil* oder - bei starken Wechselwirkungen innerhalb der Kette - *molten globule* bezeichnet werden [47]. Die Flexibilität der Polymerkette ist jedoch im Falle von konjugierten Polymeren durch die Anwesenheit der Doppelbindungen sowie der π -Konjugation stark eingeschränkt. Völlig steife Ketten nehmen Konformationen mit einer Fernordnung ein: Toroide oder stabartige (*rod-like*) Konfor-



Abbildung 2.17: Typische Konformationen einer Polymerkette auf Grundlage von Monte-Carlo-Simulationen: (I) *random coil* (II) *molten globule* (III) Toroid (IV) Stab (*rod*) (V) Defektknäuel und (VI) Defektzylinder (aus [47])

mationen [47, 140–142]. Im Falle des Polymers MEH-PPV, das im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie untersucht wurde, konnten Messungen der Polarisationsanisotropie jedoch nicht mit diesen idealen Strukturen in Einklang gebracht werden [47]. Stattdessen wurde auf Grundlage von Monte-Carlo-Simulationen unter Berücksichtigung von chemischen Defekten (fehlende Doppelbindungen) mit realistischer Häufigkeit und den daraus resultierenden tetraedrischen Bindungswinkeln zwei mögliche Konformationen vorgeschlagen: der stark kollabierte Defektzylinder (*defect-cylinder*) und das offenere Defektknäuel (*defect-coil*) [47]. Die hier angesprochenen Konformationstypen sind in Abb. 2.17 veranschaulicht.

Die Konformation einer konjugierten Polymerkette hat einen signifikanten Einfluss auf ihre spektroskopischen Eigenschaften. In Lösung wird sie in erster Linie durch die Wahl des Lösungsmittels bestimmt, da Letzteres durch spezifische Wechselwirkungen mit dem Polymer bestimmt, zu welchem Grad die eingenommene Konformation kollabiert ist. In einem guten Lösungsmittel nimmt die Polymerkette eine relativ offene und gestreckte Konformation ein, während ein schlechtes Lösungsmittel zur Ausbildung eines kollabierten Knäuels führt [30]. Abb. 2.18(a) veranschaulicht diesen Effekt anhand des mittels dynamischer Lichtstreuung im Rahmen

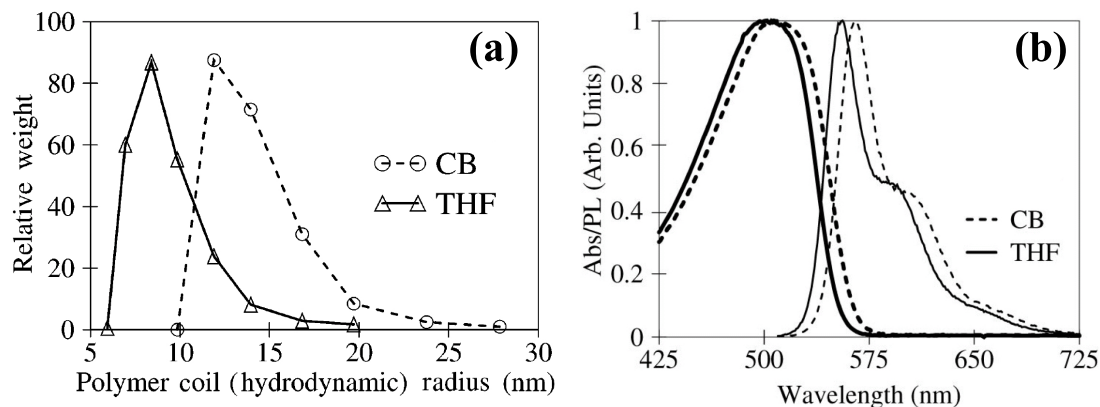


Abbildung 2.18: Einfluss des Lösungsmittels auf den hydrodynamischen Radius (a) sowie die optischen Spektren (b) von MEH-PPV ($M_w = 535$ kDa, nach [30])

einer Studie von Nguyen et al. gemessenen hydrodynamischen Radius von MEH-PPV-Ketten, der in Chlorbenzol (CB, gutes Lösungsmittel) deutlich größer ist als in Tetrahydrofuran (THF, schlechtes Lösungsmittel) [143]. In Abb. 2.18(b) sind die optischen Spektren derselben Lösungen verglichen: Sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum sind in CB deutlich zu geringeren Energien verschoben. Eine einfache Lösungsmittelverschiebung (*solvent shift*) als Ursache für diese Beobachtung wird von den Autoren auf Grundlage einer Löslichkeitsbetrachtung ausgeschlossen. Stattdessen wird der Effekt direkt auf die unterschiedlichen Konformationen in den beiden Lösungsmitteln zurückgeführt: Die starke Beeinträchtigung der Linearität der Kette im Polymerknäuel führt zu einer kürzeren durchschnittlichen Konjugationslänge in THF verglichen mit CB und damit zu einer größeren mittleren Übergangsenergie der chromophoren Einheiten.

Um konjugierte Polymerketten mittels der Einzelmolekülspektroskopie isoliert voneinander untersuchen zu können, werden die Ketten i.d.R eingebettet in eine inerte Wirtsmatrix auf einem Glassubstrat immobilisiert (meist durch *Spin Casting*). Eine höchst interessante Eigenschaft konjugierter Polymere ist in diesem Zusammenhang der Umstand, dass eine einmal in Lösung eingenommene Konformation während des Prozesses der Probenherstellung zu einem gewissen Grade erhalten bleibt. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem *Memory*-Effekt: Die Polymerketten haben gleichsam eine „Erinnerung“ an ihre Vergangenheit in Lösung. In zwei einsichtsreichen Studien zu diesem Thema wurden MEH-PPV-Proben, die aus Chloroform- bzw. Toluol-Lösungen hergestellt wurden, miteinander verglichen [49, 50]. Als gutes Lösungsmittel sollte Chloroform hierbei eine offene, gestreckte Konformation herbeiführen, während die Polymerketten im schlechten Lösungs-

mittel Toluol in einer kollabierten, knäuelartigen Anordnung vorliegen sollten. Das spektroskopische Verhalten der einzelnen Polymerketten offenbarte drastische Unterschiede in den verglichenen Proben, die durch Beibehaltung ihrer Konformation während des *Spin Casting*-Prozesses erklärt werden können. So zeigte die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität im Knäuel (aus Toluol) Sprünge zwischen diskreten Intensitätsniveaus und Fluoreszenzblinken [49, 50], die Emissionsspektren wiesen eine deutliche Struktur auf [49], zudem trat im Laufe einer Spektrenserie eine Blauverschiebung aufgrund Photobleichens der längsten Segmente auf [49], mittels Photonenkorrelation waren klare *Antibunching*-Effekte zu beobachten [50] und die Fluoreszenzemission war von einer ausgeprägten Polarisationsanisotropie geprägt [49]. Im Gegensatz dazu waren in den Proben aus Chloroform-Lösung mit gestreckter Polymerkonformation kontinuierliche Veränderungen der Fluoreszenzintensität [49, 50], kein *Antibunching* [50], breite und unstrukturierte Spektren ohne allmähliche Blauverschiebung [49] und eine wesentlich schmalere Verteilung der Polarisationsanisotropiewerte um 0 [49] zu beobachten. Diese Unterschiede sind allesamt auf die geringeren mittleren Abstände zwischen den chromophoren Einheiten und der dadurch ermöglichten effizienteren Energiemigration zu den niederenergetischsten Segmente im kollabierten Knäuel zurückzuführen, was zu einer geringeren Anzahl an simultan fluoreszierenden Chromophoren führt.

Neben der Wahl des Lösungsmittels, aus dem die Proben hergestellt werden, weisen einige Studien auf einen zusätzlichen Einfluss der Wirtsmatrix, in welche die Polymerketten eingebettet sind, auf die Konformation derselben hin [48, 51]. So schließen Sartori et al. in einer Studie an OC₁C₁₀-PPV⁴ auf eine offeneren Anordnung in Polystyrol (PS) niedrigen Molekulargewichts ($M_w = 4,5$ und 44 kDa) im Vergleich zu Polyvinylbutyral-*co*-vinylalkohol-*co*-vinylacetat (PVB, $M_w = 105$ kDa) und längerem PS ($M_w = 240$ kDa) [51]. Sowohl Polarität als auch Kettenlänge des Matrixpolymers scheinen demnach einen Einfluss auf die Konformation des Probemoleküls auszuüben. Ebihara und Vacha postulieren anhand von numerischen Simulationen einen kollabierten Defektzylinder mit relativ kurzen räumlichen Abständen zwischen den Chromophoren in der Wirtsmatrix Zeonex, während das ursprüngliche Defektknäuel in kurzem PS ($M_w = 10$ kDa) als Resultat der endlichen Kettenlänge des MEH-PPV in zwei verschiedene Konformationen umgewandelt wird: scheibenartige Knäuel (*disk-like coil*) mit relativ großen Chromophorabständen und längliche Knäuel (*oblong coil*) mit relativ kleinen Chromopho-

⁴Dieses Polymer unterscheidet sich von MEH-PPV lediglich in der Wahl eines Alkoxy-Substituenten.

rabständen [48]. Die experimentellen Beobachtungen, die durch die unterschiedlichen Konformationen erklärt werden, sind in beiden Studien ähnlich denen, die im Zusammenhang mit dem Einfluss des Lösungsmittels diskutiert wurden: die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität und ggf. Fluoreszenzblinken [48, 51], die Form der Emissionsspektren [51] sowie das Polarisationsverhalten [48, 51].

Nicht nur bei der Herstellung von Proben mit isolierten Polymerketten zum Zwecke der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung, sondern auch bei der Erzeugung reiner Filme von konjugierten Polymeren tritt ein *Memory*-Effekt auf: Die Morphologie des resultierenden Films wird deutlich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst, aus dem die Filme (meist durch *Spin Casting*) hergestellt wurden [30, 144]. Dies äußert sich dadurch, dass sich bei den relativ hohen Konzentrationen der Ausgangslösungen, die zur Herstellung der Filme benötigt werden, Agglomerate von Polymerketten bilden können, die im Film fortbestehen und sich in der Topographie niederschlagen. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Agglomeraten hängt wiederum entscheidend von der Konformation der Ketten in Lösung ab (eine offene Anordnung begünstigt die Agglomeration), die ihrerseits durch das Lösungsmittel bestimmt wird (s.o.). Durch die Agglomeration von Polymerketten und die damit verbundene räumliche Nähe der chromophoren Einheiten wird die elektronische Wechselwirkung zwischen diesen begünstigt - es kann zur Ausbildung neuer, nicht mehr auf einem Chromophor lokalisierter angeregter Zustände kommen, die in der englischsprachigen Literatur als *interchain excited states* bezeichnet werden (vgl. Kap. 2.3.5) [30]. Durch Tempern der Filme (Erhitzen über die Glas temperatur) geht die „Erinnerung“ an den Herstellungsprozess verloren: In der Polymerschmelze können sich die Ketten neu anordnen und es bildet sich eine dicht gepackte Morphologie aus, in der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen chromophoren Einheiten durch die hohe Chromophordichte stark begünstigt sind [30, 144].

Zusammenfassend beeinflusst die Konformation einer konjugierten Polymerkette deren photophysikalische Eigenschaften durch (a) den Grad der möglichen π -Delokalisierung und damit der Größe einzelner chromophorer Einheiten, (b) die Effizienz der intramolekularen Energiemigration und (c) die Möglichkeit der Agglomeration mit anderen Ketten und damit die Ausbildung von angeregten Zuständen, die auf deren elektronischer Wechselwirkung beruhen und nicht mehr als auf einem Segment lokalisiert angesehen werden können.

2.3.5 Delokalisierte Anregungszustände

Wie bereits im letzten Abschnitt angesprochen wurde, können in konjugierten Polymeren neben den angeregten Zuständen einzelner chromophorer Einheiten bei hoher Chromophordichte und damit geringen Chromophorabständen Anregungen auftreten, welche nicht auf einem Segment lokalisiert sind. Diese sog. *interchain excited states* treten naturgemäß hauptsächlich in reinen Polymerfilmen auf (s.o.), sind aber auch in Lösungen hoher Konzentration beobachtet worden [143, 145]. Verglichen mit den lokalisierten Anregungszuständen zeichnen sie sich im Allgemeinen durch eine niedrigere Energie des optischen Übergangs resultierend in rotverschobener Emission, eine verlängerte Fluoreszenzlebensdauer und eine v.a. bei höheren Temperaturen erniedrigte Fluoreszenzquantenausbeute aus [30].

In der Literatur werden verschiedene Grenzfälle von delokalisierten Anregungszuständen unterschieden - ein Resultat der Vielfalt möglicher Wechselwirkungen zwischen Chromophoren konjugierter Polymere [30, 146]:

1. (Physikalische) Aggregate [144, 147, 148]

Das Konzept des physikalischen Aggregates wird in der Literatur auf zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Arten gebraucht, zwischen denen argumentativ nicht immer klar unterschieden wird:

(a) Zum Einen wird die Wechselwirkung im Rahmen des Exzitonenmodells nach Kasha diskutiert [149], also als eine Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolen mehrerer Chromophore, die zu kollektiven Eigenzuständen im angeregten Zustand und somit zu einer Anregungsdelokalisierung führt. Im einfachsten Falle eines homogenen Dimers aus zwei Chromophoren mit Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 mischen die beiden lokalisierten Anregungen (ψ_1^*, ψ_2 und ψ_1, ψ_2^* , wobei * den angeregten Zustand bezeichnet) zu den delokalisierten Anregungszuständen des Aggregates [80, 124, 149, 150]:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^*) \quad (2.20)$$

Für die Übergangsenergien dieser kollektiven Zustände gilt

$$E_{\pm} = \hbar\omega_0 \pm J \quad (2.21)$$

Einer der Zustände ist also gegenüber dem Anregungszustand des isolierten Chromophors mit Übergangsenergie $\hbar\omega_0$ um die Kopplungskonstante J abgesenkt, der

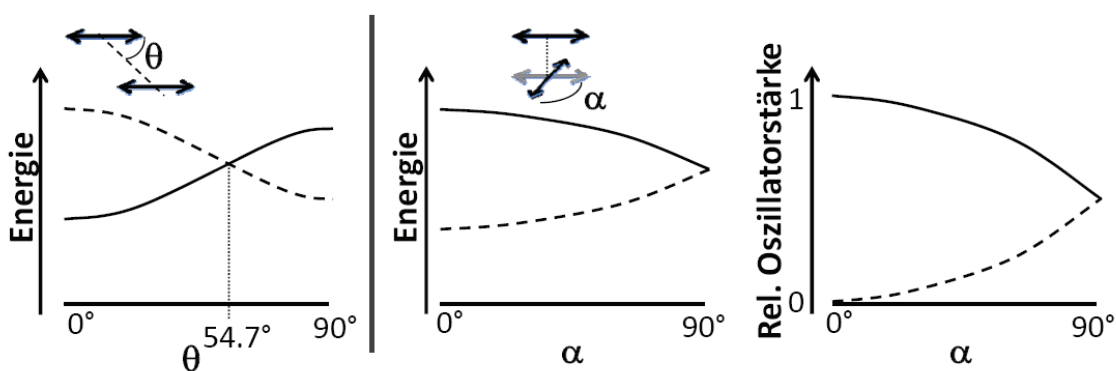


Abbildung 2.19: Auswirkungen der relativen Geometrie der beteiligten Chromophore auf die Übergangsenergien bzw. die Oszillatorstärke der delokalisierten Anregungszustände nach dem Exzitonenmodell nach Kasha. Der erlaubte bzw. bevorzugte Übergang wird durch die durchgezogene Linie beschrieben.

andere um den gleichen Betrag angehoben - der resultierende energetische Unterschied der kollektiven Zustände von $2J$ wird als Davydov-Aufspaltung bezeichnet.

Die Übergangswahrscheinlichkeit in bzw. aus den kollektiven Anregungszuständen (und damit die Möglichkeit, die experimentell beobachtete Rotverschiebung der delokalisierten Anregungszustände in konjugierten Polymeren im Rahmen des Exzitonenmodells erklären zu können) hängt nun entscheidend von der relativen Anordnung der Chromophore ab. Insbesondere dürfen die koppelnden Chromophore keine parallele Ausrichtung besitzen, da in diesem Falle lediglich der energetisch erhöhte Übergang dipolerlaubt ist (diese Situation entspräche einem H-Aggregat). Durch Abweichungen von der parallelen Geometrie durch laterale Verschiebung der Chromophore gegeneinander wird die Kopplung J auf eine Weise beeinflusst, die an einem gewissen Punkt zu einer energetischen Umkehrung des erlaubten und des verbotenen Übergangs führt. Rotation der Chromophore gegeneinander beeinflusst einerseits die Kopplungsstärke J und damit die Aufspaltung der Zustände, andererseits wird Oszillatorstärke auf den energetisch erniedrigten Übergang übertragen [149, 151, 152]. Abb. 2.19 veranschaulicht die beschriebenen Auswirkungen der relativen Geometrie.

(b) In einer alternativen Auffassung von Aggregaten wird davon ausgegangen, dass die π -Elektronendichte bereits im Grundzustand zwischen den beteiligten Chromophoren delokalisiert ist. Letztere verlieren somit gleichsam ihre „molekulare Identität“ und die Wechselwirkung führt anschaulich zur Ausbildung einer neuen chromophoren Einheit mit ausgedehnterer π -Delokalisierung und daher niedrigerer Übergangsenergie [30, 153]. Die Delokalisierung der Elektronendichte setzt einen sehr geringen räumlichen Abstand zwischen den beteiligten Einheiten

voraus. Eine theoretische Studie an Phenylvinyl-Modellsystemen legt nahe, dass bei Abständen kleiner als $\sim 4 \text{ \AA}$ von einer solchen Elektronendelokalisierung auszugehen ist, während bei größeren Abständen die Wechselwirkung durch eine Dipol-Kopplung ansonsten isolierter Chromophore im Rahmen des Exzitonmodells nach Kasha beschrieben werden kann [154].

2. Exzimer [124, 155–157]

Die Wechselwirkung und damit die Delokalisierung der Elektronendichte findet nur im angeregten Zustand statt, während der Grundzustand dissoziativer Natur ist. Daraus ergibt sich, dass diese Spezies nicht direkt angeregt werden können, sondern sich erst nach Anregung eines einzelnen Chromophors ausbilden können. Sie zeigen eine breite, strukturlose Emission.

3. Polaron-Paare [146, 158–160]

Hierbei folgt der elektronischen Anregung eine Ladungstrennung - wodurch auf einem Kettensegment ein Radikalkation (Lochpolaron) und auf einem anderen ein Radikalanion (Elektronpolaron) entsteht, die durch die Coulomb-Wechselwirkung zu einem gewissen Maße aneinander gebunden sind.

3

Experimenteller Teil

3.1 Untersuchte Systeme und Probenpräparation

3.1.1 Molmassencharakterisierung von Polymeren

Bei der Beurteilung der spektroskopischen Eigenschaften eines konjugierten Polymers sind Informationen über die betrachtete Kettenlänge nötig. Im Folgenden sollen die wichtigsten Konzepte zur diesbezüglichen Charakterisierung eingeführt werden.

Molmassenmittel

Die Länge von Polymerketten lässt sich am einfachsten anhand der Molmasse¹ M beschreiben, welche die Information über die Anzahl der verknüpften Monomere (mit Molmasse M_0) beinhaltet - den sog. Polymerisationsgrad P :

$$P = \frac{M}{M_0} \quad (3.1)$$

¹Vor allem in der englischsprachigen Literatur wird auch häufig der weniger korrekte Begriff des Molekulargewichts (*molecular weight*) verwendet.

Aus synthetischen Gründen ist eine makroskopische Probe eines Polymers nie vollkommen einheitlich bezüglich des Polymerisationsgrades. Es ist also lediglich möglich, eine *durchschnittliche* Molmasse anzugeben, wobei stets eine Verteilung an Molmassen vorliegt, die durch statistische Parameter beschrieben werden kann. Diese Lage- und Streuparameter kann man allgemein als Momente der Verteilungen definieren:

$${}^x\mu_v = \frac{\sum_i x_i M_i^v}{\sum_i x_i} \quad (3.2)$$

bezeichnet man als das v -te Moment einer x -gewichteten Molmassenverteilung. Für den Mittelwert der Molmasse existieren unterschiedliche Definitionen. Die gebräuchlichsten sollen an dieser Stelle eingeführt werden [161–163]. Sie zeichnen sich als sog. *einmomentige* Mittelwerte aus, d.h. sie sind durch das erste Moment ($v = 1$) unterschiedlich gewichteter Verteilungen bestimmt.

1. Das Zahlenmittel M_n

Die Probe sei durch das Vorhandensein von Polymerketten unterschiedlicher Molmasse M_i mit $i \in [1, k]$ charakterisiert, die jeweils mit der absoluten Häufigkeit $N_i = n_i N_A$ auftreten, wobei n_i die Molzahl der Ketten mit M_i und N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Polymerkette zur Fraktion i mit Molmasse M_i gehört, ist durch den entsprechenden Molenbruch gegeben:

$$\chi_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^k N_i} = \frac{n_i N_A}{\sum_{i=1}^k n_i N_A} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3.3)$$

Es gilt hierbei $\sum_{i=1}^k \chi_i = 1$. Das Zahlenmittel M_n ergibt sich durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeit, eine Kette mit M_i zu finden, mit ihrer Molmasse und Summation über alle Beiträge i :

$$M_n = \sum_{i=1}^k \chi_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^k N_i M_i}{\sum_{i=1}^k N_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3.4)$$

Das Zahlenmittel M_n entspricht also dem gewogenen arithmetischen Mittel der Molmasse, bei dem die Molmassenwerte M_i mit ihrer absoluten Häufigkeit N_i gewichtet werden. Der Vergleich von Gl. 3.4 mit Gl. 3.2 ergibt, dass es sich bei M_n um das erste Moment der häufigkeitsgewichteten Molmassenverteilung handelt ($M_n = {}^n\mu_1$). Experimentell ist M_n beispielsweise mittels Osmose (oder anderer kolligativer Eigenschaften) zugänglich.

2. Das Gewichtsmittel M_w

Die Polymerketten mit Molmasse M_i besitzen eine Gesamtmasse von m_1 . Das Verhältnis

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad (3.5)$$

gibt dann den Massenanteil (Massenbruch) der Makromoleküle mit Molmasse M_i in der Probe an, wobei gilt $\sum_{i=1}^k w_i = 1$. Mit seiner Hilfe lässt sich das massenge-mittelte Molmassenmittel oder Gewichtsmittel M_w definieren:

$$M_w = \sum_{i=1}^k w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} \quad (3.6)$$

Das Gewichtsmittel M_w ist also das gewogene arithmetische Mittel des Molmassen, bei dem die Molmassenwerte M_i mit ihren Massenbrüchen w_i gewichtet werden. Aus Gl. 3.6 mit Gl. 3.2 folgt, dass es sich bei M_w um das erste Moment der massengewichteten Molmassenverteilung handelt ($M_w = {}^w\mu_1$). Die experimentelle Bestimmung von M_w kann z.B. mit statischer Lichtstreuung erfolgen.

3. Das Zentrifugenmittel M_z

Eine weniger anschauliche Bedeutung als M_n und M_w hat das Zentrifugenmittel M_z . Durch Einführung der Größe

$$z_i = w_i M_i = \frac{m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad (3.7)$$

lässt es sich als das erste Moment der z -gewichteten Molmassenverteilung definieren ($M_z = {}^z\mu_1$):

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^k z_i M_i}{\sum_{i=1}^k z_i} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i^2}{\sum_{i=1}^k m_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i M_i^2} \quad (3.8)$$

Experimentell ist M_z beispielsweise über das Sedimentationsgleichgewicht, gemessen in einer analytischen Ultrazentrifuge, zugänglich.

Der Vergleich der Gln. 3.4, 3.6 und 3.8 offenbart einen Trend, nach dem sich

praktisch beliebige einmomentige Molmassenmittelwerte definieren lassen nach

$$M_\beta = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^{\beta+1}}{\sum_{i=1}^k n_i M_i^\beta}. \quad (3.9)$$

Gl. 3.9 liefert für $\beta = 0$ M_n , für $\beta = 1$ M_w und für $\beta = 2$ M_z . Höhere Mittelwerte M_β werden als M_{z+1} , M_{z+2} usw. bezeichnet.

Durch die Beschreibung der Mittelwerte als Momente von Verteilungen lassen sich verschiedene Mittelwerte leicht zueinander in Beziehung setzen. So gelten:

$$M_n = {}^n\mu_1 = \frac{{}^w\mu_0}{{}^w\mu_{-1}} = \frac{{}^z\mu_{-1}}{{}^z\mu_{-2}} \quad (3.10)$$

$$M_w = {}^w\mu_1 = \frac{{}^n\mu_2}{{}^n\mu_1} = \frac{{}^z\mu_0}{{}^z\mu_{-1}} \quad (3.11)$$

$$M_z = {}^z\mu_1 = \frac{{}^w\mu_2}{{}^w\mu_1} = \frac{{}^n\mu_3}{{}^n\mu_2} \quad (3.12)$$

Neben den einmomentigen spielen auch höhermomentige und zusammengesetzte Mittelwerte eine Rolle, sowie Molmassenmomente mit nicht-ganzzahliger Ordnung. Ein Beispiel für Letzteres ist das relativ gebräuchliche Viskositätsmittel

$$M_\eta = \left(\frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i^a}{\sum_{i=1}^k m_i} \right)^{1/a} \quad (\text{mit } a \in \mathbb{R}^+), \quad (3.13)$$

das aus rheologischen Experimenten bestimmt werden kann. Die in diesem Kapitel besprochenen Mittel einer Molmassenverteilung sind in Abb. 3.1 veranschaulicht.

Polydispersität

Zur Charakterisierung einer Polymerprobe ist es sinnvoll, neben einem Mittelwert auch ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung zu spezifizieren [161]. Sie kann durch die Standardabweichung σ ausgedrückt werden, mit

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (M_i - M_n)^2}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich (ohne Herleitung):

$$\sigma^2 = M_n (M_w - M_n) \quad (3.15)$$

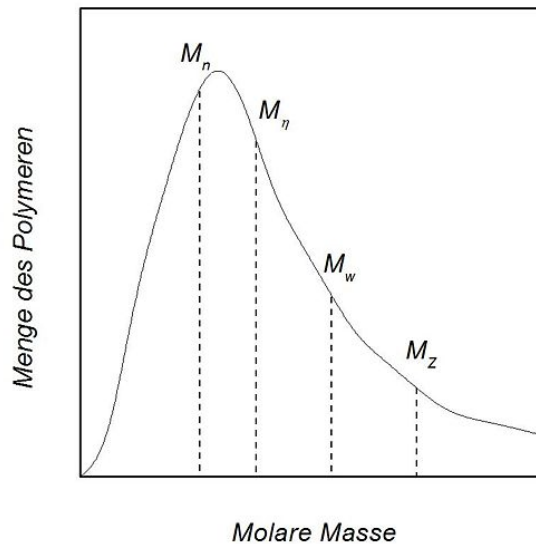


Abbildung 3.1: Veranschaulichung unterschiedlicher Mittelwertdefinitionen einer Molmassenverteilung (aus [164])

Gebräuchlicher als die Angabe der Standardabweichung ist die Verwendung der Uneinheitlichkeit [161]

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (3.16)$$

oder der Polydispersität (bzw. des Polydispersitätsindex)² [163]

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad , \quad (3.17)$$

wobei gilt:

$$\sigma = M_n \sqrt{U} = M_n \sqrt{PD - 1} \quad (3.18)$$

Gelpermeationschromatographie

Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC) handelt es sich um eine fraktionierende Methode, d.h. die Probemoleküle werden bei der Messung entsprechend ihrer Größe (genauer: entsprechend ihres hydrodynamischen Radius) aufgetrennt. Dadurch ist die volle Verteilung der Molmassen (anstatt nur eines Mittelwertes) zugänglich. Die GPC ist die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen. Sie wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit einer-

²Eine alternative Bezeichnung lautet Polymolekularität(sindex)

seits zur Fraktionierung des Ausgangsmaterials verwendet, um zu Proben geringer Polydispersität zu gelangen, andererseits zu deren Charakterisierung, und soll daher als wichtige Analysemethode hier vorgestellt werden.

Die zu analysierende Polymerprobe wird in verdünnter Lösung durch eine Säule gepumpt, welche mit makroporösen Gelen (z.B. vernetztes Polystyrol, Cellulose oder Silica-Partikel) gefüllt ist. Die Möglichkeit der Polymermoleküle, in Abhängigkeit von ihrer Größe in die Poren des Gels einzudringen, stellt die Grundlage des chromatographischen Prozesses dar. Das Gesamtvolumen des Gelbettes setzt sich zusammen aus dem Volumen des Gelgerüsts, dem inneren Volumen des Gels V_i und dem äußeren Volumen zwischen den Gelpartikeln V_o . Das Elutionsvolumen V_e von Polymermolekülen, deren Molmasse größer ist als die obere Ausschlussgrenze des Gels M_u , entspricht dem äußeren Volumen ($V_e = V_o$) - die Moleküle können nicht in die Gelporen eindringen und durchströmen die Säule ohne Verzögerung. Molekülen mit einer Molmasse kleiner als die untere Ausschlussgrenze des Gels M_l steht zusätzlich das gesamte innere Volumen zur Verfügung ($V_e = V_o + V_i$) und sie werden gleichzeitig eluiert. Liegt die Molmasse zwischen M_u und M_l , so steht den Molekülen ein Bruchteil K_d des Gelinneren zur Verfügung und für das Elutionsvolumen gilt:

$$V_e = V_o + K_d V_i \quad (0 < K_d < 1) \quad (3.19)$$

Die Konstante K_d ist der scheinbare Verteilungskoeffizient für die Verteilung der Probesubstanz zwischen dem Lösungsmittel innerhalb und außerhalb des Gelkörpers. Er ist abhängig von der Polymergröße, zudem aber auch von der Porengröße, der Art des Gels, dem Lösungsmittel, der Temperatur und dem Verzweigungsgrad der gelösten Moleküle. Nach Durchströmen der Säule kann das Eluat auf die Konzentration der enthaltenen, nun nach Molmasse getrennten Makromoleküle in Abhängigkeit von der Elutionszeit untersucht werden, meist mit einem UV-VIS-Spektrometer oder einem Differentialrefraktometer.

K_d ist aufgrund der komplizierten Verhältnisse in der Säule i.d.R. nicht als Funktion der Molmasse berechenbar, so dass die Analyse der Molmassenverteilung nicht allein auf Grundlage von Gl. 3.19 erfolgen kann. Stattdessen muss eine Eichung der Säule bzw. der Säulenkombination mittels Standardsubstanzen mit bekannter und möglichst eng verteilter Molmasse durchgeführt werden. Die GPC stellt also eine Relativmethode dar. Dabei ist zu beachten, dass die Trennung nicht primär nach der Molmasse der Polymerketten, sondern nach ihrem hydrodynamischen Radius erfolgt. Dieser ist neben der Molmasse auch von der Konformation der

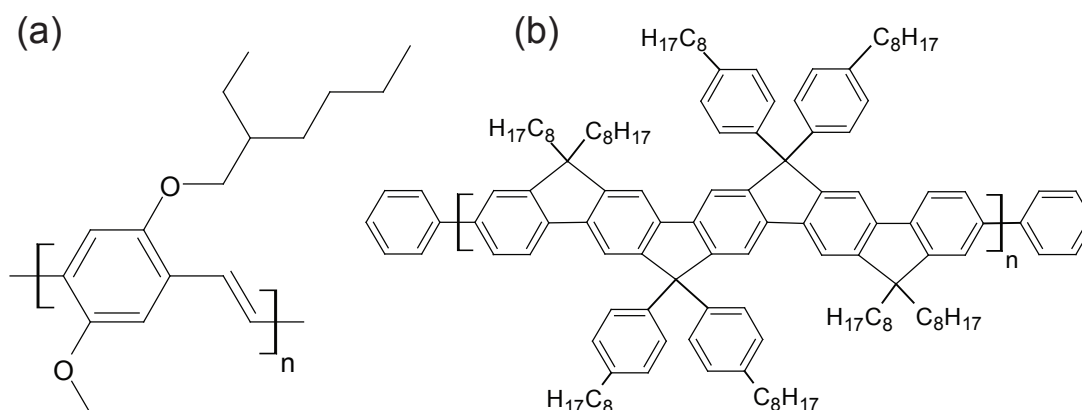


Abbildung 3.2: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten konjugierten Polymere:
 (a) MEH-PPV (b) LPPentP

Ketten abhängig. Um systematische Messfehler bei der Molmassenbestimmung zu vermeiden, muss daher entweder eine sog. universelle Kalibrierung vorgenommen werden (die jedoch häufig schwer zu realisieren ist) oder die Säule ist mit einer Standardsubstanz zu eichen, deren Konformation möglichst derjenigen der Probe-substanz entspricht.

3.1.2 MEH-PPV und Phenylvinyl-oligomere

Proben für die Einzelmolekülspektroskopie

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylvinyl) (MEH-PPV) - die Strukturformel ist in Abb. 3.2(a) gezeigt - wurde von der Firma *Sigma-Aldrich* erworben. Es wurden zwei Produkte bestellt, die vom Hersteller folgendermaßen charakterisiert waren:

A $M_n = 40\text{-}70$ kDa, PDI ~ 6 (Artikelnr. 541443)

B $M_n = 150\text{-}250$ kDa, PDI ~ 5 (Artikelnr. 536512)

Um Proben mit möglichst genau definierter Molmasse einzelmolekülspektroskopisch untersuchen zu können, wurde das Ausgangsmaterial zunächst mittels GPC fraktioniert. Dazu wurde die Substanz mit einer Konzentration von ca. 3-5 g/l im Elutionsmittel THF³ gelöst, das zuvor zur Abtrennung des chemischen Stabilisators destilliert worden war. Mit einem Teil der Lösung wurde die Molmassenverteilung

³MEH-PPV ist in THF nicht besonders gut löslich, weshalb die Lösungen einige Tage vor der Fraktionierung angesetzt worden sind.

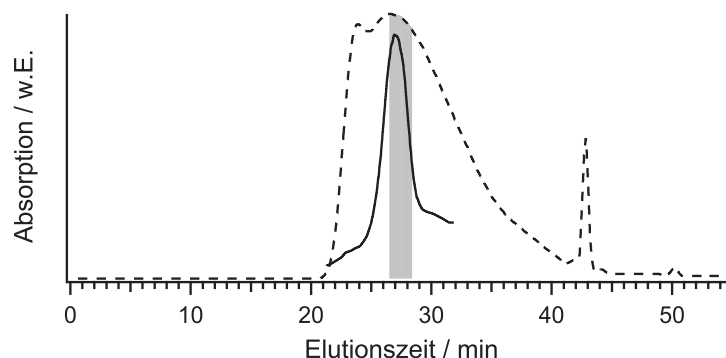


Abbildung 3.3: Chromatogramm der MEH-PPV-Substanz **B** (schwarz gestrichelt), die daraus ausgewählte Fraktion Mw3 (grau) und das Chromatogramm dieser (im Anschluss in einem weiteren GPC-Durchlauf aufgesammelten) Fraktion (schwarz)

bestimmt, aus der ein interessierender Teilbereich ausgewählt und die zugehörige Elutionszeit bestimmt werden konnte. Bei einem neuerlichen GPC-Durchlauf wurden dann die entsprechenden Fraktionen innerhalb des Elutionszeitbereichs getrennt aufgesammelt. Ein Teil der so fraktionierten Lösungen wurde daraufhin erneut durch die GPC-Säule geleitet und bezüglich Molmassenmittelwert und Polydispersität charakterisiert (vgl. Abb. 3.3). Die Fraktionierungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Manfred Schmidt (Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz) von Eva Wächtersbach durchgeführt.

Die zur Fraktionierung des MEH-PPV verwendeten Chromatographiesäulen waren gegen einen Polystyrol(PS)-Standard geeicht. Aufgrund der Tatsache, dass die Trennung in der GPC nach dem hydrodynamischen Radius erfolgt, der wesentlich von der Konformation des Polymers abhängt, war zu vermuten, dass die so erhaltenen Molmassenwerte stark fehlerbehaftet sind: das konjugierte Polymer MEH-PPV besitzt eine wesentlich starrere Struktur als PS, so dass sich bei gleicher Molmasse ein deutlich größerer hydrodynamischer Radius ergibt. Es bestand jedoch die Möglichkeit, am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) unter Vermittlung von Dr. Frédéric Laquai eine GPC-Analyse der Fraktionen gegen einen Poly-*p*-phenylen(PPP)-Standard durchzuführen. Da es sich hierbei ebenfalls um ein konjugiertes Polymer handelt, ist davon auszugehen, dass die Konformation (und damit der hydrodynamische Radius bei gegebener Molmasse) besser mit der von MEH-PPV übereinstimmt als die des PS-Standards.

Aus der Ausgangssubstanz **A** wurde eine sehr kurzketttige Fraktion gewonnen, die im Folgenden als „Mw1“ bezeichnet wird. Aus der Ausgangssubstanz **B** wurden zwei Fraktionen gewonnen. Im Laufe der Untersuchungen wurde aufgrund von Lösungsmangel eine Wiederholung der Fraktionierung notwendig. Als Resultat ex-

Tabelle 3.1: Molmassencharakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Fraktionen von MEH-PPV mittels GPC gegen einen PS- und einen PPP-Standard. Die Werte in eckigen Klammern sind nicht gemessen, sondern abgeschätzt. Den Angaben der ungefähren Anzahl an Chromophoren pro Polymerkette liegen die gegen PPP-Standard bestimmten Molmassen zugrunde sowie die Annahme, dass ein Chromophor aus 10 - 15 Wiederholeinheiten besteht.

Bezeichnung	PS-Standard		PPP-Standard		ungef. Anzahl an Chrom. pro Kette
	M_w	PD	M_w	PD	
Mw1	9,4 kDa	1,1	8,7 kDa	1,2	2 - 3
Mw2	53,2 kDa	1,3	[~26kDa]	-	7 - 10
	60,0 kDa	1,1	29,4 kDa	1,2	8 - 11
Mw3	350,2 kDa	1,2	[~140kDa]	-	36 - 54
	496,9 kDa	1,1	195,5 kDa	1,1	50 - 75

perimenteller Ungenauigkeiten wiesen die Fraktionen aus den beiden Fraktionierungen leicht unterschiedliche Molmassen auf. Sie werden dennoch im Folgenden gemeinsam als „Mw2“ und „Mw3“ diskutiert. Die Gewichtsmittel der Molmasse M_w sowie die Polydispersität, gemessen gegen PS- und PPP-Standard, sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Die in eckigen Klammern angegebenen Werte sind nicht gemessen, da die entsprechenden Lösungen zum damaligen Zeitpunkt nicht mehr zur Verfügung standen. Sie sind stattdessen unter Annahme einer linearen Beziehung zwischen den gegen PS und PPP bestimmten Molmassen auf Grundlage der übrigen Messungen abgeschätzt.

Mit Kenntnis der Konzentration der Ausgangslösung (c_0 in g/l) und des zur Trennung eingespritzten Lösungsvolumens (V_{in}) lässt sich die Gesamtmasse des eingesetzten MEH-PPV berechnen ($m_0 = c_0 V_{in}$). Aus dem Flächenanteil x_{fr} der ausgewählten Fraktion an der gesamten Molmassenverteilung⁴ ergibt sich die Masse des MEH-PPV in der Fraktion $m_{fr} = x_{fr} m_0$. Die Elutionsmittelmenge V_{fr} , in der m_{fr} gelöst ist, wird mittels der Durchflussrate durch die Säule r_{fl} und dem Zeitintervall t_{fr} , während dem die Fraktion aufgesammelt wurde, bestimmt ($V_{fr} = r_{fl} t_{fr}$). Mit diesen Informationen kann die MEH-PPV-Konzentration (in g/l) der Fraktion berechnet werden ($c_{fr} = \frac{m_{fr}}{V_{fr}}$). Mit dem M_w -Wert der Fraktion wurde c_{fr} in die Einheit

⁴Die Tatsache, dass bei der späteren Fraktionierung nicht unbedingt exakt die anhand der gesamten Molmassenverteilung gewählten Teilbereiche aufgesammelt wurden, stellt hierbei eine Fehlerquelle dar.

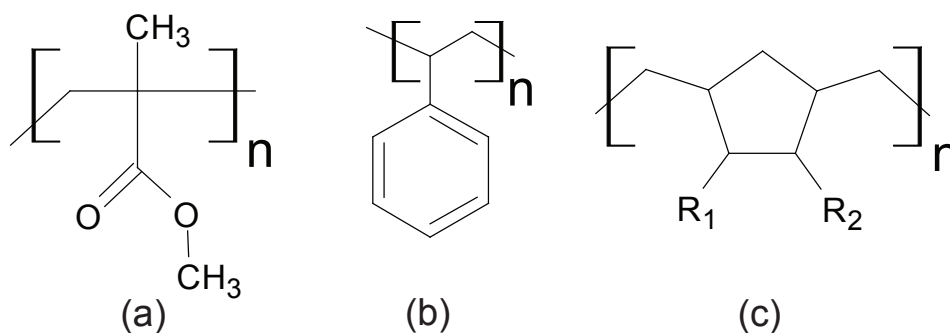


Abbildung 3.4: Strukturformeln der verwendeten Polymer-Wirtsmatrizen: (a) PMMA (b) Polystyrol (c) Zeonex (die Identität von R_1 und R_2 wird vom Hersteller nicht bekannt gegeben)

mol/l umgerechnet. Dabei wurde jeweils das gegen den PS-Standard bestimmte, meist deutlich fehlerbehaftete Molmassenmittel verwendet (vgl. Tab. 3.1), da die genaueren Werte gegen den PPP-Standard erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung standen.

Falls nötig wurden die fraktionierten Lösungen (in THF) mit Toluol auf eine Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mol/l verdünnt. Daraufhin wurden sie mit einer Lösung, die das für die Einzelmolekülmessungen gewählte Matrixpolymer⁵ enthielt (Polymethylmethacrylat (PMMA): 20 g/l, Zeonex 330R: 6 g/l, Polystyrol (PS)⁶: 12 g/l, jeweils in Toluol) versetzt, so dass die Konzentration an MEH-PPV ca. $5 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-10}$ mol/l betrug⁷. Die Strukturformeln der Matrixpolymere sind in Abb. 3.4 dargestellt.

Der im letzten Absatz beschriebene Umgang mit den fraktionierten Lösungen stellt die Standardvorgehensweise dar. Bei der Herstellung einer einzelnen Probe wurde davon abweichend verfahren. Hier wurde die fraktionierte Lösung der Molmasse M_w1 mit Chloroform auf ca. $3 \cdot 10^{-9}$ mol/l verdünnt und im Anschluss mit einer Lösung von Zeonex 330R in Chloroform (6 g/l) versetzt, so dass die Konzentration an MEH-PPV ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mol/l betrug.

Die Proben für die Einzelmolekülspektroskopie wurden mit dem *Spin Casting*-Verfahren hergestellt. Dabei wurde mit einer Eppendorf-Pipette 30 μ l der Probe-

⁵Die Konzentration der Matrixpolymere wurde auf Grundlage von Erfahrungswerten gewählt [80, 165].

⁶Im Gegensatz zu den übrigen Polymeren wurde PS zur Reinigung aus Cyclohexan mit Methanol umgefällt.

⁷Wie aus Tab. 3.1 hervorgeht, liegen die gegen PPP-Standard bestimmten, verlässlicheren Molmassenmittel um einen Faktor von ca. 2 bei M_w2 und einen Faktor von ca. 2,5 bei M_w3 unter den gegen PS-Standard bestimmten. Die angegebenen Konzentrationen sind demzufolge um den entsprechenden Faktor unterschätzt.

Tabelle 3.2: Schichtdicken verschiedener Filme der Wirtspolymere sowie der untersuchten reinen MEH-PPV-Filme unter den im Text beschriebenen Probenpräparationsbedingungen

Material	Lösungsmittel	Dicke / nm
PMMA	Toluol	60
PS	Toluol	40
Zeonex	Toluol	20
Zeonex	Chloroform	30
MEH-PPV	Chloroform	ca. 10
MEH-PPV + PMMA	Chloroform/Toluol	60

Matrix-Lösung auf ein schnell rotierendes Deckgläschen (4000 U/min (bei der Probe aus Chloroform 2000 U/min), 120 s; Dicke der Deckgläschen ca. 0,2 mm, Durchmesser ca. 20 mm) aufgetropft. Die Deckgläschen waren zuvor mit einer Reinigungslösung für spektroskopische Anwendungen (*Hellma Hellmanex II* [166]) behandelt und für mehrere Stunden bei 530 °C ausgeheizt worden. Schichtdicken von unter gleichen Bedingungen hergestellten reinen Wirtspolymerfilmen, die am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) durch Gabi Herrmann mit einem Oberflächen-Profilometer⁸ gemessen wurden, sind in Tab. 3.2 zusammengefasst. Während des *Spin Castings* wurden die Proben mit einem kontinuierlichen Argon-Gasstrom überspült, um Kontakt mit Sauerstoff so weit wie möglich zu minimieren. Alle Proben wurden in einem Exsikkator unter Argon gelagert. Beim Einbau in den Probenstab des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops wurden sie ebenfalls mit Argon überspült und nach Einsetzen in den Kryostaten direkt unter Vakuum gesetzt.

Reine MEH-PPV-Filme

Reine MEH-PPV-Filme wurden aus der Ausgangssubstanz **A** hergestellt. Sie wurde in Chloroform mit einer auf Informationen aus einigen Literaturstellen [27, 144, 157, 167, 168] basierenden Konzentration von 6 g/l gelöst. Die Wahl des Lösungsmittels wurde hierbei aufgrund der guten Löslichkeit von MEH-PPV getroffen⁹. In einem Schlenkcolben wurde die Lösung unter Stickstoff bis zur Herstellung der Filme im Dunkeln gerührt.

⁸Hierbei wird dem Polymerfilm mit einer Nadel ein Kratzer zugefügt, dessen Tiefe nach einem der Rasterkraftmikroskopie ähnlichen Prinzip gemessen wird: Ein Tastarm wird über die Oberfläche des Substrates verfahren und dadurch ein Profil derselben erstellt.

⁹Bereits eine Stunden nach Ansatz der Lösung hatte sich das MEH-PPV vollständig gelöst.

Wie die Einzelmolekülproben wurden die reinen Filme durch *Spin Casting* auf gereinigten Deckgläschen hergestellt. Hierzu wurden ca. vier Tropfen der konzentrierten Lösung mittels einer Spritze durch einen Porenfilter ($0,2 \mu\text{m}$) auf das ruhende Glasplättchen aufgebracht, im Anschluss wurde Letzteres mit 6000 U/min für 2 min rotiert. Diese Parameter ergaben sich nach einigen Testversuchen¹⁰. Danach wurden die entstandenen Filme einer Sichtprüfung bezüglich ihrer Homogenität unterzogen - ca. 20 % der Versuche führten zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Ein Teil der Filme wurde mit einer zusätzlichen PMMA-Schutzschicht überzogen (PMMA/Toluol 20 g/l, 4000 U/min, $30 \mu\text{l}$, 120 s). Die mittels Oberflächen-Profilometer (s.o.) bestimmten Schichtdicken der so hergestellten Proben sind in Tab. 3.2 angegeben. Das *Spin Casting* sowie der Einbau in den Probenstab des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops wurde im Argon-Gasstrom durchgeführt, die Lagerung der Proben geschah in einem Exsikkator unter Argon-Atmosphäre.

Spektroskopie in Lösung

Zur Messung von Spektren in Lösung wurde das unfraktionierte MEH-PPV-Ausgangsmaterial mit einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ g/l in Chloroform gelöst. Die genaue Konzentration der Lösungen in Toluol ist unbekannt: sie wurden mit ca. $1 \cdot 10^{-2}$ g/l angesetzt, jedoch löste sich das Material nicht komplett¹¹.

Es standen drei Oligomere mit einer dem MEH-PPV ähnlichen¹² chemischen Struktur (Abb. 3.5) zur Verfügung mit drei (3PV), fünf (5PV) und sieben (7PV) Phenylringen. Die Substanzen sind am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in der Arbeitsgruppe von PD Dr. Heiner Detert synthetisiert worden. Sie wurden zur spektroskopischen Untersuchung mit einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l in Toluol bzw. Chloroform gelöst.

Dotierte Polymerfilme für die Ensemblespektroskopie

Zur Herstellung eines mit konjugiertem Polymer dotierten PMMA-Films wurden $300 \mu\text{l}$ einer Lösung von MEH-PPV (Substanz **B**, $7,2 \cdot 10^{-2}$ g/l) in Chloroform mit 3,3 ml einer hochkonzentrierten PMMA-Lösung in Toluol (200 g/l) versetzt und auf einen gereinigten Glasobjektträger ($7,6 \text{ cm} \times 2,6 \text{ cm}$) aufgetragen. Dieser wur-

¹⁰Eine wesentlich geringere Drehgeschwindigkeit, wie sie aus den o.g. Literaturstellen hervorgeht, führte nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

¹¹Selbst über zwei Jahre nach Ansetzen der Lösungen war das MEH-PPV nicht vollständig in Toluol gelöst (bei Raumtemperatur, ohne Rühren).

¹²Die Oligomere und MEH-PPV unterscheiden sich leicht in der Wahl der Alkoxy-Seitenketten.

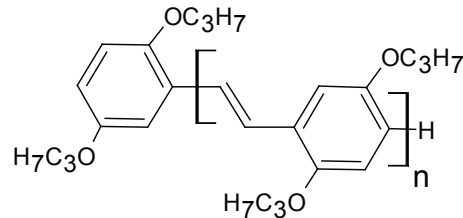


Abbildung 3.5: Strukturformel der zum Vergleich mit MEH-PPV untersuchten Oligomere:
3PV ($n=2$), 5PV ($n=4$), 7PV ($n=6$)

de über mehrere Stunden in einem Exsikkator unter Lösungsmitteldampf ruhen gelassen, um eine gleichmäßige Verteilung der Probe vor dem Eintrocknen zu gewährleisten. Danach wurde der Exsikkator von Zeit zu Zeit geöffnet, womit eine langsame Trocknung der Probe erreicht wurde. Endgültig getrocknet wurden die Filme in einem Vakuumtrockenschrank, zunächst bei 50 °C und 800 mbar, anschließend bei 50-70 °C im Vakuum, jeweils über mehrere Stunden. Nach dem Abkühlen konnte der getrocknete Film vom Objekträger entfernt werden [125, 169]. Auf diese Weise hergestellte Filme haben eine mittlere Dicke von ca. 0,3 mm, die jedoch nicht als konstant angenommen werden darf. Als Referenz wurde jeweils ein Film des entsprechenden Polymers ohne Dotierung hergestellt.

Vom Oligomer 7PV wurden dotierte Filme in verschiedenen Wirtspolymeren hergestellt. Ausgangslösungen waren einerseits 7PV in Toluol ($2,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und andererseits PMMA in THF, PS¹³ in Toluol bzw. Zeonex in THF (jeweils 200 g/l). Die Filmherstellung wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

3.1.3 LPPentP

Die Strukturformel von leiterartig verknüpftem (*laddertype*) Polypentaphenylene (LPPentP) ist in Abb. 3.2(b) dargestellt. Die Substanz ist von Prof. Dr. Klaus Müllen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) zur Verfügung gestellt [170] und in seiner Arbeitsgruppe mittels GPC gegen einen PPP-Standard charakterisiert worden. Die Molmassenmittel betragen $M_w = 57056$ Da und $M_n = 27824$ Da, woraus sich eine Polydispersität von $PDI = 2,1$ ergibt. Sie wurde ohne weitere

¹³Im Gegensatz zu den übrigen Polymeren wurde PS zur Reinigung aus Cyclohexan mit Methanol umgefällt.

Fraktionierung für die spektroskopischen Experimente verwendet.

Proben für die Einzelmolekülspektroskopie

Das LPPentP wurde mit einer Konzentration von $4,4 \cdot 10^{-2}$ g/l in Toluol gelöst¹⁴ und schrittweise bis auf $2,3 \cdot 10^{-4}$ g/l verdünnt¹⁵. Diese Lösung wurde daraufhin mit einer PMMA-Lösung in Toluol (20 g/l) versetzt, so dass die LPPentP-Konzentration $3,3 \cdot 10^{-6}$ g/l betrug. Aus dieser Lösung wurden die Proben für die Einzelmolekülspektroskopie durch *Spin Casting* hergestellt. Der *Spin Casting*-Prozess und die weitere Behandlung der Proben geschah genau wie in Kap. 3.1.2 beschrieben.

Spektroskopie in Lösung

Zur spektroskopischen Untersuchung in Lösung wurde LPPentP mit einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ g/l in Toluol bzw. Chloroform gelöst.

Dotierte Polymerfilme für die Ensemblespektroskopie

Der mit LPPentP dotierte PMMA-Film wurde nach dem in Kap. 3.1.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Als Ausgangslösungen wurde LPPentP in Toluol ($4,4 \cdot 10^{-2}$ g/l) und PMMA in THF (200 g/l) gewählt.

¹⁴Im Gegensatz zu MEH-PPV erwies sich LPPentP als sehr gut löslich in Toluol.

¹⁵Aufgrund der relativ großen Polydispersität wird auf eine Angabe der Konzentration in mol/l verzichtet.

3.2 Experimenteller Aufbau

3.2.1 Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop

Die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen an einzelnen konjugierten Polymerketten wurden mit Hilfe eines Tieftemperatur-Konfokalmikroskops durchgeführt, das in seiner ursprünglichen Form von Florian Kulzer aufgebaut und von Thomas Christ abgewandelt worden war. Es soll an dieser Stelle kurz vorgestellt werden, für eine detaillierte Darstellung des Systems sei auf die Dissertationen von Kulzer [70] und Christ [80] verwiesen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus zeigt Abb. 3.6. Im Laufe der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde zum Einen der Emissionsstrahlengang zur Gewährleistung einer größeren Flexibilität leicht abgewandelt, zum Anderen die Möglichkeiten der Farbstofflaser-Diagnostik erweitert. Das so abgewandelte Konfokalmikroskop ist in Abb. 3.7 dargestellt. Ausführliche Erklärungen zu Theorie und Praxis des Lasers sowie der in der Laserspektroskopie gebräuchlichen optischen Elemente und Apparaturen enthalten z.B. [78], [79], [171] und [172].

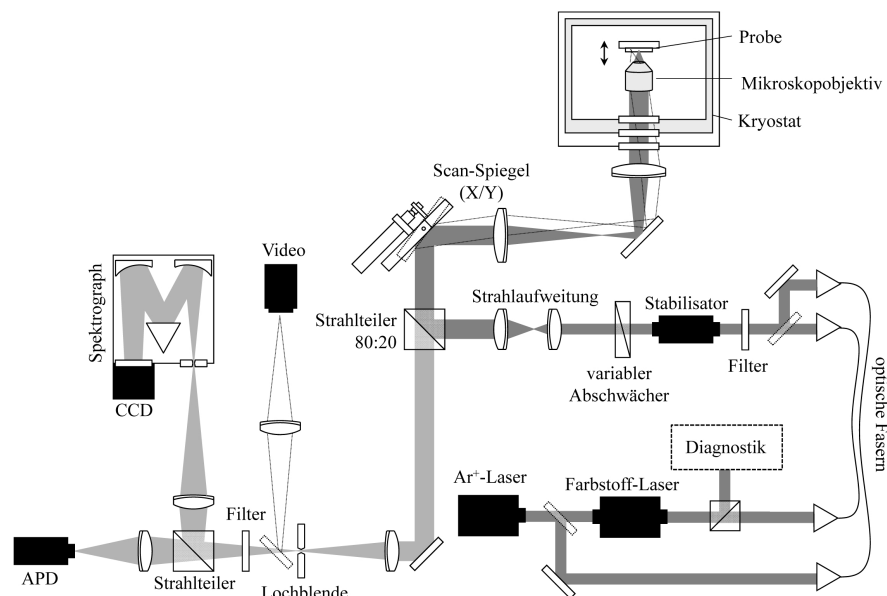


Abbildung 3.6: Das Tieftemperaturkonfokalmikroskop im ursprünglichen Aufbau von F. Kulzer (nach [70])

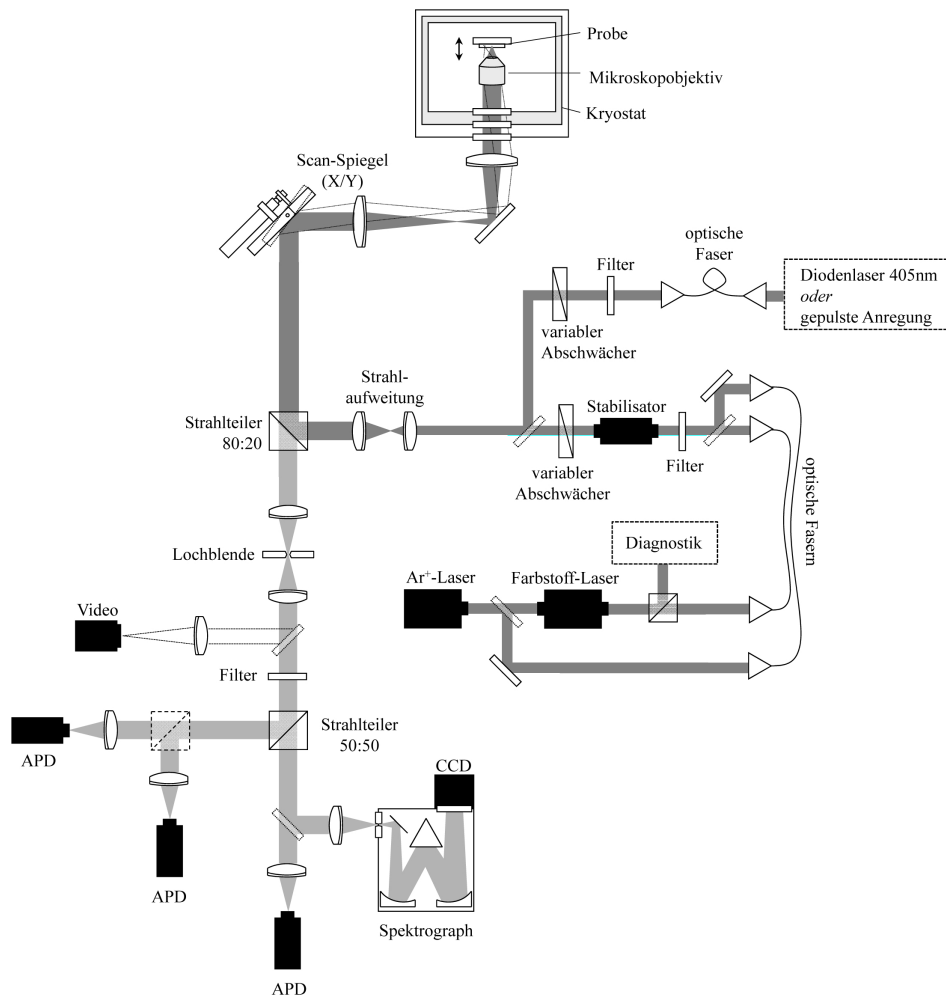


Abbildung 3.7: Aufbau des Konfokalmikroskops, bei dem im Vergleich zu dem in Abb. 3.6 der Detektionsstrahlengang erweitert wurde. Bei den Experimenten mit dieser Anordnung wurden zudem unterschiedliche Konfigurationen des Anregungsstrahlengangs verwendet.

3.2.1.1 Anregungsstrahlengang

Der Laserstrahl (vgl. Kap. 3.2.1.3) wird über eine polarisationserhaltende Einmoden-Glasfaser zum Experiment geführt. Dies dient neben der größeren Flexibilität beim experimentellen Aufbau der räumlichen Konditionierung des Laserstrahls: Strahlversatz, der durch die Bewegung optischer Elemente im Resonator entsteht, kann so ausgeglichen werden. Darüber hinaus werden suboptimale Laserstrahlprofile ausgeglichen. Die Wahl der Faser war dabei von der zu transmittierenden Wellenlänge bzw. dem Wellenlängenbereich abhängig. Nach Austritt aus der Faser passiert der Strahl zunächst einen Laserlinien- oder Bandpassfilter, welcher der Unterdrückung von Strahlung unerwünschter Frequenzen („Faserfluoreszenz“) dient. Die für die unterschiedlichen Experimente eingesetzten Filter sind in

den Tab. 3.3 und 3.4 zusammengefasst. Zur Eliminierung von Intensitätsschwankungen¹⁶ wird ein elektro-optischer Intensitätsstabilisator eingesetzt (*Cambridge Research & Instrumentation* LS-100-VIS), der die von einer Photodiode detektierte Laserleistung ständig über eine Regelelektronik kontrolliert und ggf. mittels einer Pockelszelle und einem nachgeschalteten Polarisator reguliert. Bei den Experimenten mit gepulster Anregung sowie mit der Anregungswellenlänge von 405 nm (vgl. Kap. 3.2.1.3) wurde auf diese Stabilisierung aufgrund der damit verbundenen Leistungserniedrigung verzichtet (vgl. Abb. 3.7). Die im Experiment verwendete Laserleistung wird mit Hilfe eines stufenlos-variablen Keilabschwächers (*Newport*, M-925B) eingestellt und mit einem Leistungsmessgerät (*Melles Griot*, 13PDC001 Optical Powermeter) gemessen. Der Strahl wird durch eine Konstruktion aus zwei Mikroskopobjektiven unterschiedlicher Brennweite anschließend aufgeweitet, um eine ausreichende Ausleuchtung des Objektivs und damit ein maximales laterales Auflösungsvermögen zu gewährleisten. Der Strahl trifft nun auf einen neutralen Strahlteiler (hierbei wurde entweder eine Strahlteilerplatte (*Linos* Transflex R10) oder ein Strahlteilerwürfel (*Linos* Typ 746908) eingesetzt). Es werden ca. 80 % der Leistung transmittiert (und gehen verloren), 20 % werden reflektiert und treffen auf den Scanspiegel, der das Licht in die Richtung des Objektivs leitet. Durch leichtes Verkippen dieses beweglichen Spiegels, wobei der Drehpunkt der Kippbewegung genau in das Mikroskopobjektiv abgebildet wird, kann der Strahl lateral über die Probe bewegt und diese so punktweise abgerastert werden (laserscannendes Konfokalmikroskop). Die Bewegung des Scanspiegels geschieht mittels zweier Schrittmotoren (x-/y-Richtung), die von der Software („ScanUniversal“, s.u.) über einen Motor Controller (*Newport* ESP 300) angesteuert werden können. Das Ensemble aus Scanspiegel, Objektiv und der zur Abbildung des Drehpunktes von der Spiegeloberfläche auf das Objektiv nötigen Linsen bezeichnet man als telezentrisches System.

Das Objektiv befindet sich genau wie die Probe innerhalb eines optischen Kryostaten (*Janis Research Company* SVT-10CNDT). Für den Großteil der vorgestellten Experimente wurde dieser im Badbetrieb verwendet: Dabei füllt man den Probenraum mit flüssigem Helium, welches durch Erniedrigung des Drucks über der Flüssigkeit auf eine Temperatur von 1,2 K gebracht wird. Die Messungen im Temperaturbereich zwischen 2 und 30 K wurden im Helium-Gasstrom durchgeführt. Durch das Wechselspiel zwischen aus der Vorratskammer (gefüllt mit flüssigem Helium)

¹⁶Dies ist vor allem bei der Messung von Anregungsspektren (vgl. Kap. 3.2.1.3) entscheidend aufgrund des Verstärkungsprofils der Laserfarbstoffe sowie der frequenzabhängigen Fasertransmission.

Tabelle 3.3: Verwendete optische Filter bei konstanter Laserwellenlänge (p: gepulst)

Laserwellenlänge	Anregungsstrahl	Detektionsstrahl
405 nm	AHF MaxDiode405 + Zeiss BP 390-420	AHF HQ420LP
488 nm	Omega 488NB3.0 später Semrock LL01-488-25	Omega 500ALP
486 nm (p)	Omega 3rd490SP	Omega 500ALP
514,5 nm	LC 515NB3.0	Semrock LP01-514RU
568 nm	Omega 560DF15	Semrock LP568RU
566 nm (p)	Omega 560DF15	Semrock LP568RU

Tabelle 3.4: Verwendete optische Filter für Anregungsspektren

Laserfarbstoff	Anregungsstrahl	Detektionsstrahl
Stilben 3	Semrock FF01-417/60	Semrock LP01-458RU
Pyromethen 546	AHF HQ525/50M	AHF HQ545LP + AHF HQ555LP
Rhodamin 6G	Semrock SP01-633RU	Semrock LP01-633RU

über ein Nadelventil einströmendem Helium und einem Heizelement am Boden der Probekammer können langzeitstabile Temperaturen eingestellt werden. Das Heizelement wird über ein Temperaturkontrollgerät (*Lakeshore Temperature Controller Model 330*) angesteuert, das eine eingestellte Zieltemperatur über einen PID-Regelkreis stabilisiert [67]. Die Temperatur kann mit Hilfe zweier kalibrierter Siliziumdioden (*Lakeshore DT-470-CU-13*) kontrolliert werden, von denen eine am Boden des Probenraumes, die andere am Probenort angebracht ist.

Das verwendete Objektiv (*Melles Griot, 01F/OAS017, 60x, NA = 0,85, f = 2,9 mm, Arbeitsabstand 0,45 mm*) ist eigentlich nicht für den Einsatz bei tiefen Temperaturen ausgelegt, hat sich jedoch dennoch bewährt. Es ist ortsfest am Probenhalter angebracht, wobei seine Position durch das telezentrische System festgelegt ist. Zum Fokussieren wird die Probe - ein Deckgläschen, auf der sich der mit Probenmolekülen dotierte Polymerfilm befindet - mittels einer Schraube bewegt und so ihr Abstand zum Objektiv verändert.

Die Anregungsleistung wird vor Eintritt des Strahls in die Strahlaufweitung gemessen. Die Intensität am Ort des Moleküls I_0 kann unter Berücksichtigung der Verluste an allen zwischen diesem Ort und der Probe befindlichen optischen Ele-

menten mit folgender Formel berechnet werden [70]:

$$I_0 = \frac{4 \ln 2}{\pi} \frac{P}{\omega^2} T_{cryo} T_{opt} R_{bs} T_{obj} \quad (3.20)$$

P ist hierbei die gemessene Leistung und ω die Fokus-Halbwertsbreite des Anregungsstrahls auf der Probe, die durch die Anpassung einer Gauß-Funktion an die Verteilung des Fluoreszenzsignals einzelner Moleküle auf den Fluoreszenzbildern bestimmt werden kann¹⁷. Da durch die konfokale Detektionsanordnung unter Verwendung einer Lochblende im Detektionsstrahlengang (s.u.) die räumliche Auflösung um einen Faktor $\sqrt{2}$ erhöht wird¹⁸, sind die so erhaltenen Werte mit eben jenem Faktor zu multiplizieren [70]. T_{cryo} und T_{obj} bezeichnen die Transmissionen von Kryostatenfenstern und Mikroskopobjektiv, R_{bs} die Reflektivität des Strahlteilers und T_{opt} fasst alle weiteren Beiträge zusammen, welche die Transmission durch den Strahlengang bestimmen (d.h. Transmission von Linsen und Objektiven sowie Reflektivität von Spiegeln).

Aus praktischen Gründen wurden die Faktoren $T_{cryo} T_{opt} R_{bs}$ in Gl. 3.20 zusammen bestimmt, indem bei ausgebautem Probestab die Leistung hinter den Kryostatenfenstern gemessen und durch die eingestellte Leistung P dividiert wurde. Bei Verwendung des Strahlteilerwürfels (*Linos* Typ 746908) ergab sich ein Wert von 9 %. Mit eingebauter Strahlteilerplatte (*Linos* Transflex R10) wurde ein Wert von 10 % ermittelt. In letzterem Fall muss jedoch berücksichtigt werden, dass die verwendete Strahlteilerplatte nicht rückseitenentspiegelt ist. Die reflektierte Gesamtleistung besteht demnach aus zwei Anteilen von Vorder- und Rückseite, wobei für die Messung lediglich der erste Anteil zur Verfügung steht. Der zweite Anteil trifft ortsversetzt auf die Probe und Fluoreszenzlicht, das davon hervorgerufen wird, kann die Lochblende im Detektionsstrahlengang (s.u.) nicht passieren. Die Messung eines Fluoreszenzbildes ohne Lochblende ergab, dass 35 % der Gesamtleistung von der Rückseite des Strahlteilers reflektiert werden (und damit effektiv verloren gehen). Der effektive Wert für $T_{cryo} T_{opt} R_{bs}$ bei Verwendung der Strahlteilerplatte (*Linos* Transflex) beträgt demnach 7 %.

Die für verschiedene Wellenlängen gemessene Transmission des Objektivs ist in Abb. 3.8 aufgetragen. Die wellenlängenabhängige Entwicklung lässt sich näher-

¹⁷Der Laserstrahl hat auf der Probe eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung nach dem Airy-Muster, dass in guter Näherung durch eine Gaußfunktion approximiert werden kann.

¹⁸Dies gilt streng genommen nur für identische Anregungs- und Detektionswellenlängen, wird hier aber dennoch als Näherung verwendet.

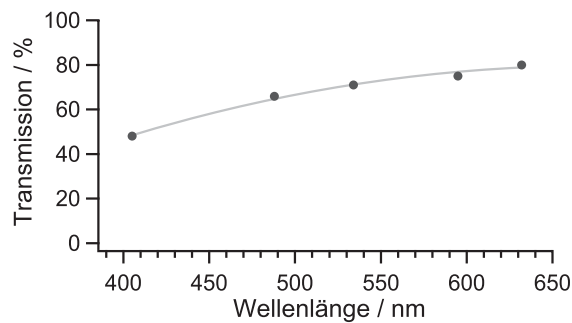


Abbildung 3.8: Transmission des Mikroskopobjektivs bei verschiedenen Wellenlängen

rungsweise mit dem Polynom

$$T_{obj} = -116,6 + 0,58293 \cdot \lambda / \text{nm} - 0,00043317 \cdot (\lambda / \text{nm})^2 \quad (3.21)$$

beschreiben, das ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist.

3.2.1.2 Detektionsstrahlengang

Der Detektionsstrahlengang stimmt gemäß dem konfokalen Prinzip im Bereich zwischen Probe und Strahlteiler mit dem Anregungsstrahlengang überein. Das eingesammelte Fluoreszenzlicht wird an Letzterem zu ca. 80 % transmittiert. Für den weiteren Detektionsstrahlengang wurden im Laufe der Experimente zwei verschiedene Aufbauten verwendet.

(a) Im ursprünglichen Aufbau von Florian Kulzer (vgl. Abb. 3.6) wird der Detektionsstrahl mit einer achromatischen Linse ($f=175\text{mm}$) zur räumlichen Filtrierung (vgl. Kap. 2.2) auf eine Lochblende (*pinhole*, Durchmesser $50 \mu\text{m}$) fokussiert. Ein Langpassfilter trennt Anregungslicht ab, das nach Streuung oder Reflexion bis hierhin transmittiert wurde. Die unter den verschiedenen Anregungsbedingungen verwendeten Filter sind in den Tabn. 3.3 und 3.4 zusammengefasst. Das Fluoreszenzlicht wird danach mit einem Stahlteilerwürfel (50:50) aufgeteilt und der eine Strahl mit einer achromatischen Linse¹⁹ auf eine Lawinenphotodiode (*avalanche photodiode*, APD), der andere mit einer Linse der Brennweite $f = 140 \text{ mm}$ auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen fokussiert. Zudem besteht die Möglichkeit, bei aus dem Strahlengang geklappter Lochblende den Strahl hinter der Lochblendenposition über einen Klappspiegel mit einer Linse ($f = 76,2 \text{ mm}$) auf eine

¹⁹Die Brennweite der zur Fokussierung zu wählenden Linse richtet sich nach der Größe der aktiven Fläche der verwendeten APD (s.u.).

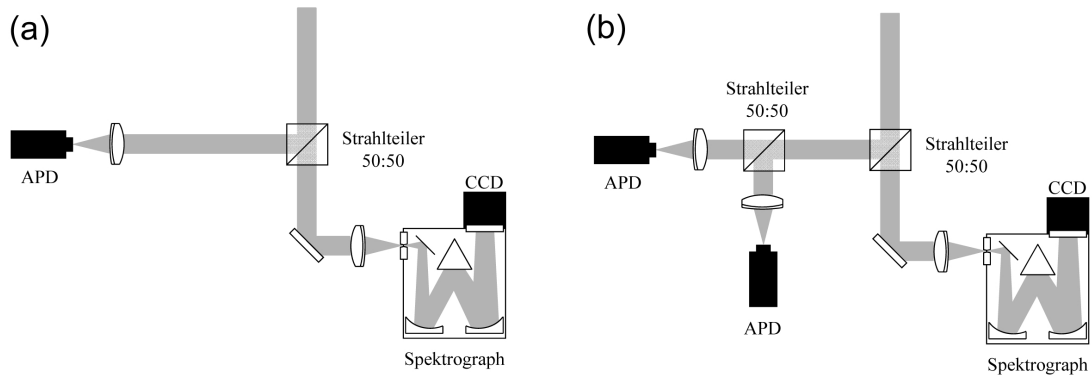


Abbildung 3.9: Zwei verwendete Anordnungen der Detektionsgeräte beim Konfokalmikroskop nach Abb. 3.7

Videokamera (*IPPI YC05*) zu leiten und auf einem Monitor zu begutachten, was zum Zwecke des Fokussierens notwendig ist; hierbei wird der Rückreflex von der Probenoberfläche ausgenutzt. Außerdem kann analog die Position der Lochblende optimiert werden.

(b) Der Nachteil des soeben beschriebenen Aufbaus liegt in der Divergenz des Detektionsstrahls begründet, was die Positionierung der Detektionsgeräte höchst unflexibel gestaltet. Um ihn zu überwinden, wurde der Detektionsstrahlengang leicht abgewandelt (vgl. Abb. 3.7). Das Fluoreszenzlicht wird ebenfalls mit einer achromatischen Linse ($f=175\text{mm}$) auf eine Lochblende ($50\ \mu\text{m}$) fokussiert. Hinter der Lochblende befindet sich eine zweite Linse gleicher Brennweite, die den (divergenten) Detektionsstrahl wieder parallelisiert. Das Fluoreszenzlicht wird nach Durchlauf eines Langpassfilters (vgl. Tabn. 3.3 und 3.4) mit einem Strahlteilerwürfel (50:50) aufgeteilt. Im abgezweigten Strahl sind (der ursprünglichen Konzeption zufolge) zwei APDs vorgesehen, die entweder nach Durchlauf eines weiteren Strahlteilerwürfels zeitgleich (etwa zur Messung der Photonenkorrelation oder polarisationsabhängigen Messungen) oder durch einen Klappspiegel alternativ (z.B. Wechsel zwischen APDs unterschiedlicher Zeitauflösung und Detektionseffizienz) verwendet werden können. Der durchgehende Strahl wird über einen Klappspiegel zum Spektrographen geleitet und auf dessen Eintrittsspalt mit einer Linse ($f = 50\ \text{mm}$) fokussiert. Die Entfernung dieses Klappspiegels ermöglicht den Einsatz einer weiteren APD. Abwandlungen der Wahl und Positionierung von Detektionsgeräten sind durch die Strahlparallelität sehr einfach möglich. So kann der Detektionsstrahlengang schnell und flexibel an die Erfordernisse des jeweiligen Experimentes angepasst werden. Zwei verschiedene Anordnungen der Detektionsgeräte, die für die hier vorgestellten Experimente verwendet wurden

(vgl. Kap. 3.2.1.3), sind in Abb. 3.9 dargestellt. Zur Fokussierung und Ausrichtung der Lochblende kann vor dem 50:50-Strahlteilerwürfel ein Spiegel hochgeklappt und der Rückreflex der Probenoberfläche über eine achromatische Linse ($f = 250 \text{ mm}^{20}$) auf die Videokamera (s.o.) fokussiert werden.

3.2.1.3 Realisierung der verschiedenen Experimente

Anregungsspektroskopie

Die Anregungsspektren einzelner konjugierter Polymerketten wurden durch Anregung derselben mit einem verstimmbaren Farbstofflaser und Detektion der Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungswellenlänge aufgenommen. Der Farbstofflaser (*Coherent* 899-01) wurde hierfür im Breitband-Modus betrieben. Er verfügt über einen Ringresonator, der in Abb. 3.10 schematisch dargestellt ist. Ein dünner Strahl der Farbstofflösung wird im Resonator vom Pumpstrahl eines Argonionenlasers (*Coherent* Sabre Innova R DBW15) getroffen, wodurch Besetzungsinversion im aktiven Medium erzeugt wird. Die Farbstofflösung wird dabei zur Vermeidung nennenswerter Populierung des Triplett-Zustandes ständig umgepumpt. Der ringförmige Resonator hat gegenüber einem linearen den Vorteil, dass durch die Abwesenheit von stehenden Wellen der Effekt des räumlichen Lochbrennens (*spatial hole burning*), also die Aufrechterhaltung der Besetzungsinversion in bestimmten Bereichen des aktiven Mediums (Knotenpunkte der stehenden Welle) und das dadurch verursachte Anschwingen weiterer Moden, verhindert wird. Die unerwünschte Umlaufrichtung im Ringresonator wird durch eine optische Diode unterdrückt. Zur Auswahl einiger weniger aus den etwa 5000 Resonatormoden im Verstärkungsprofil²¹ wird die Resonatorgüte mittels eines Drei-Platten-Lyotfilters wellenlängenabhängig verändert. Die Einstellung des Transmissionsmaximums auf eine gewünschte Wellenlänge ist durch Drehung des Lyotfilters um eine zur Eintrittsfläche senkrechte Achse möglich. Dies geschieht mittels einer motorgetriebenen Schraube (*Newport* CMA-25), die über einen Motor Controller (*Newport* ESP 300) kontrolliert wird, welcher wiederum von der zur Verfügung stehenden Software („Broadband“, s.u.) gesteuert werden kann. Es können Start- und End-

²⁰Die Brennweite kann hier im Prinzip frei gewählt werden, solange die Kamera im Fokus der Linse positioniert ist, sie beeinflusst aber die Fokusgröße. Wird eine zu kurze Brennweite gewählt, so erscheint der Fokus auf dem Monitor sehr klein, was das Fokussieren u.U. weniger komfortabel gestaltet.

²¹Mit dem verwendeten Laser ist prinzipiell auch die Auswahl einer einzigen Mode möglich, was durch den Einbau zweier Etalons erreicht wird [70]. Der *single mode*-Betrieb wurde in dieser Arbeit jedoch nicht verwendet, daher soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

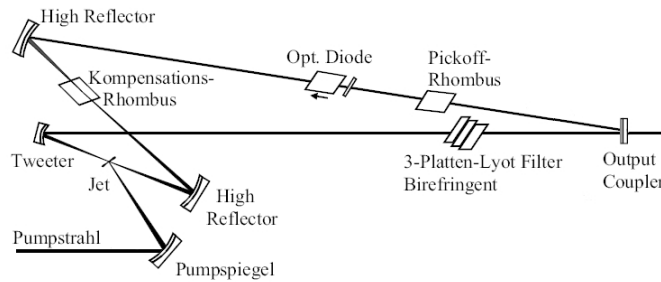


Abbildung 3.10: Ringresonator des Farbstofflasers im Breitband-Modus (nach [70])

Tabelle 3.5: Charakteristika und Verwendung der benutzten Laserfarbstoffe

Farbstoff	λ_{pump}	P_{pump}	λ_{em}	Referenz
Pyrrromethen 546	488 nm	6 W	~520 - 555 nm	[80, 173, 174]
Rhodamin 6G	514,5 nm	6 W	~565 - 625 nm	[173, 175]
Stilben 3	multiline UV	2,5 W	~418 - 455 nm	[173, 176]

Farbstoff	P_{out}	eingesetzt für Experiment an
Pyrrromethen 546	ca. 1,2 W (535 nm)	MEH-PPV (Mw1,Mw2,Mw3)
Rhodamin 6G	ca. 1,2 W (580 nm)	MEH-PPV (Mw3)
Stilben 3	ca. 0,3 W (435 nm)	LPPentP

wellenlänge der Laserverstimmung sowie die Anzahl der Datenpunkte und die Integrationszeit pro Datenpunkt vorgegeben werden. Auf Basis dieser Einstellungen errechnet die Software das Geschwindigkeitsprofil der Motorbewegung unter Einbeziehung von Beschleunigungs- und Abbremsphase. Die Übersetzung der Motorstellung (und damit der Stellung des Lyot-Filters) in eine bestimmte Laseremissionswellenlänge geschieht auf Grundlage einer vorher gemessenen Eichkurve. Die kontinuierliche Änderung der Laserfrequenz ermöglicht die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren. Die Emissionsbandbreite wird durch den Lyotfilter laut Spezifikation auf ca. 2 GHz beschränkt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe und ihre Charakteristika sind in Tab. 3.5 zusammengefasst (λ_{pump} : Pumpwellenlänge des Argonionenlasers, P_{pump} : Pumpleistung des Argonionenlasers, λ_{em} : maximal zugänglicher Spektralbereich²², P_{out} : Ausgangsleistung²³).

²²Der für die Anregungsexperimente zur Verfügung stehende Spektralbereich kann durch die Wahl der Filterkombination in Anregungs- und Emissionsstrahlengang (s.o.) zusätzlich beschränkt werden.

²³Die Angaben zu λ_{em} und P_{out} beziehen sich auf eine unverbrauchte Farbstofflösung.

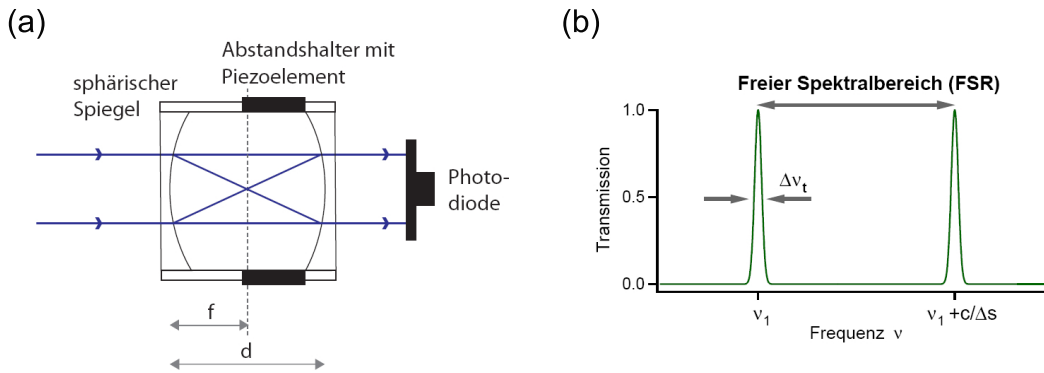


Abbildung 3.11: (a) Schematischer Aufbau des Spektrumanalysators mit einem konfokalen Fabry-Pérot-Interferometer. (b) Zu den Charakteristika eines Interferometers: Freier Spektralbereich und $\Delta \nu_t$, aus denen sich die Finesse ergibt.

Zur Charakterisierung der Farbstofflaseremission wurden zwei Diagnosegeräte eingesetzt: ein Spektrumanalysator (*Coherent Spectrum Analyzer Model 240*) sowie ein Wavemeter (*High Finesse WS5/512*).

Der Spektrumanalysator basiert auf einem konfokalen Fabry-Pérot-Resonator [79, 86]. Dieser besteht aus zwei sphärischen Spiegeln hoher Reflektivität mit gleichem Krümmungsradius R_k , die im Abstand d ihrer doppelten Brennweite f angeordnet sind: $d = R_k = 2f$ (vgl. Abb. 3.11(a)). Im Resonator kommt es zu Interferenz mehrerer Lichtstrahlen, die sich in der Anzahl der Umläufe unterscheiden. Tritt das Licht parallel in den Resonator ein, so beträgt die optische Weglänge Δs eines Umlaufzyklus

$$\Delta s = 4d \tag{3.22}$$

Die Mehrstrahlinterferenz ist dann konstruktiv, wenn der Wegunterschied Δs ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des Lichtes ist: $\Delta s = m\lambda_m$. Für einen gegebenen Spiegelabstand d existieren also definierte Frequenzen

$$\nu_m = \frac{c}{\lambda_m} = m \frac{c}{\Delta s}, \tag{3.23}$$

die zu konstruktiver Interferenz und damit zu Transmission durch den Resonator führen (c : Vakuumlichtgeschwindigkeit). Diese Resonanzfrequenzen treten in gleichmäßigem Abstand auf, der als freier Spektralbereich (*free spectral range*, FSR) bezeichnet wird:

$$FSR(\nu) = \nu_{m+1} - \nu_m = \frac{c}{\Delta s} = \frac{c}{4d} \tag{3.24}$$

Zu welchem Maße Licht, das um einen bestimmten Betrag gegenüber einer Resonanzfrequenz verstimmt ist, durch destruktive Interferenz ausgelöscht wird, hängt von der Anzahl der interferierenden Strahlen ab, also davon, wie oft die Strahlen durchschnittlich reflektiert werden, und wird in erster Linie durch die Reflektivität der Spiegel bestimmt²⁴. Im Transmissionssignal $I_t(\nu)$ eines Resonators äußert sich dies in der Breite $\Delta\nu_t$ der Transmissionslinien. Man bezeichnet das Verhältnis von FSR zur Halbwertsbreite $\Delta\nu_t$ als Finesse F^* :

$$F^* = \frac{FSR}{\Delta\nu_t} \quad (3.25)$$

In Abb. 3.11(b) sind freier Spektralbereich und $\Delta\nu_t$ graphisch veranschaulicht. Ist $\Delta\nu_t$ deutlich kleiner als die Linienbreite des zu analysierenden Lasers, so kann Letztere aus dem Transmissionssignal des Resonators bestimmt werden. Der Resonator im hier verwendeten Spektrumanalysator zeichnet sich durch einen Spiegelabstand von $d = 0,25$ cm, einen freien Spektralbereich von $FSR = 30$ GHz und einer (vom Hersteller spezifizierten) Finesse von mindestens $F^* = 100$ aus [177], woraus sich $\Delta\nu_t = 300$ MHz ergibt. Das System ist also geeignet, die Linienbreite des Farbstofflasers im Breitband-Betrieb (spezifiziert auf 2 GHz) aufzulösen.

Der Spektrumanalysator wurde in zwei verschiedenen Betriebsarten eingesetzt:

(a) Soll die Linienbreite des Farbstofflasers bei konstanter Emissionswellenlänge gemessen werden, so ist die Aufnahme des Resonator-Transmissionssignals $I_t(\nu)$ nicht möglich. Stattdessen muss der Spiegelabstand variiert und damit die Resonanzfrequenz des Interferometers über die konstante Laserfrequenz verstimmt werden. Dies geschieht durch ein piezoelektrisches Element, das extern mit einer Sägezahnspannung (Frequenz 1 kHz) angesteuert wird. Amplitude und ein Zeit-Offset können über eine Steuerungseinheit angepasst werden. Das Transmissionssignal wird mit einer Photodiode detektiert und kann auf einem Oszilloskop, das mit der Piezo-Scanrate synchronisiert ist, dargestellt und (bei zusätzlicher Verwendung eines digitalen Speicheroszilloskops) über eine LabView-basierte Software ausgelesen werden.

In Abb. 3.12 sind die Transmissionssignale bei Verwendung der Laserfarbstoffe Pyrromethen 546 und Rhodamin 6G dargestellt. Die Skalierung der Abszisse kann über den Abstand der Transmissionsmaxima geschehen, der dem freien Spektralbereich entspricht und somit bekannt ist (30 GHz). Die Breite der Transmissionsli-

²⁴Daneben spielen u.a. Oberflächenungenauigkeiten, Dejustierungen und Beugungseffekte eine Rolle.

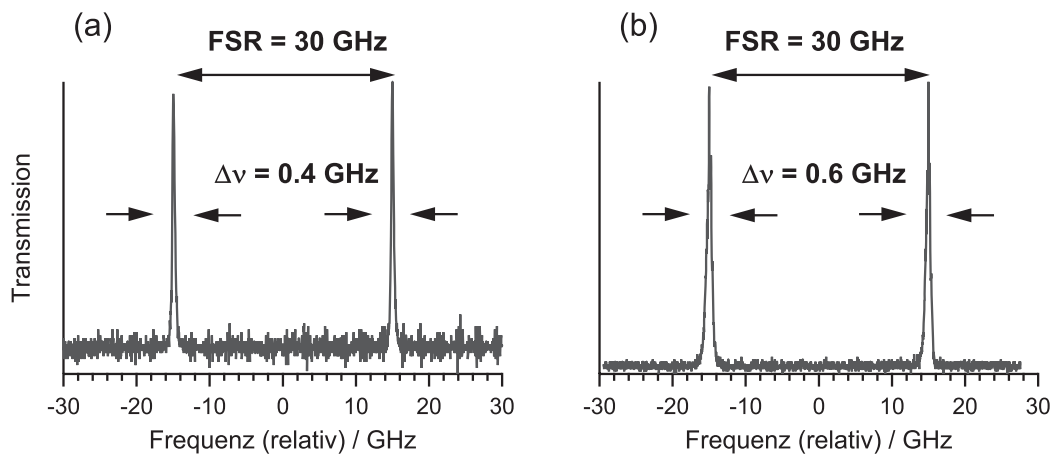


Abbildung 3.12: Transmissionssignal des Spektrumanalysators bei konstanter Emissionswellenlänge mit (a) Pyromethen 546 ($\lambda_{em}=535\text{nm}$) und (b) Rhodamin 6G ($\lambda_{em}=595\text{nm}$). Die Skalierung der x-Achse wurde über den Linienabstand errechnet, der dem freien Spektralbereich von 30 GHz entspricht.

nien gibt dann Aufschluss über die Laserlinienbreite des Farbstofflasers. In beiden Fällen ergibt sich ein Wert, der deutlich unter der spezifizierten, durch den Lyot-Filter begrenzten Linienbreite von 2 GHz (Pyromethen 546: 0,4 GHz; Rhodamin 6G: 0,6 GHz) und in der Nähe der instrumentellen Auflösung des Spektrumanalysators (0,3 GHz) liegt. Verantwortlich hierfür ist das Phänomen der Modenkondensation (spektrale Kondensation): In Abwesenheit einer äußeren Störung (wie beispielsweise der Verstimmung des Lasers durch Drehung des Lyot-Filters) konzentriert sich die Verstärkung auf diejenige Lasermode mit den geringsten Verlusten, die Laseraktivität wird also innerhalb der theoretisch aktiven Moden umverteilt, was zu einer Ein-Moden-Aktivität führen kann, die in dieser Form jedoch instabil und unzuverlässig ist [178]. Dementsprechend lässt die Analyse der Laserlinienbreite bei konstanter Emissionswellenlänge keine Rückschlüsse auf die Situation während der Laserverstimmung zu.

(b) Um den Farbstofflaser während des Durchstimmens zu charakterisieren, muss das Piezoelement ausgeschaltet werden. Transmission durch den Resonator tritt dann auf, wenn die Laserwellenlänge mit einer der (nun konstanten) Resonanzfrequenzen des Interferometers übereinstimmt. Gegen Ende der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde die Software zur Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren soweit erweitert, dass das durch die Photodiode detektierte Transmissions-Signal simultan zum Spektrum aufgezeichnet und gespeichert werden konnte. Damit ist es möglich, die Linienbreite des Lasers während des Verstimmens zu messen. Darüber hinaus lassen sich eventuelle Diskontinuitäten in der

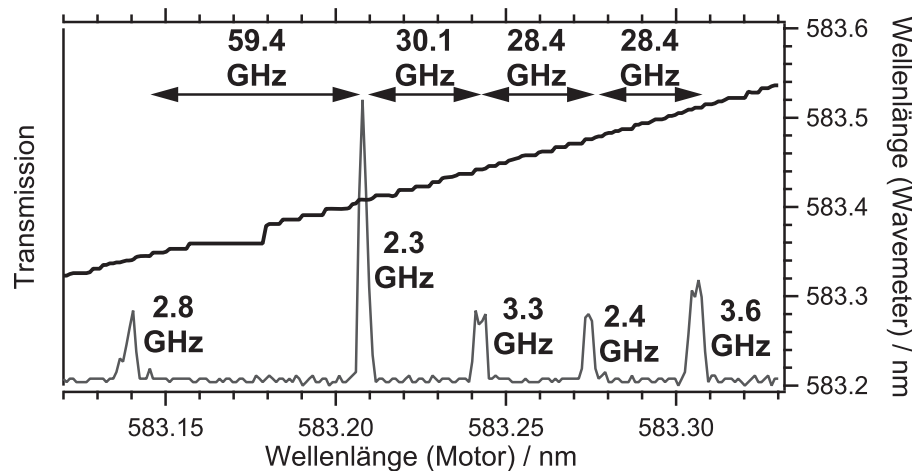


Abbildung 3.13: Transmissionssignal des Spektrumanalysators und Wavemeter-Signal während des Durchstimmens des Farbstofflasers mit Rhodamin 6G. Die Laserlinienbreite liegt nahe dem spezifizierten Wert von 2 GHz. Eine Diskontinuität der Emissionswellenlänge ist direkt anhand des Wavemetersignals zu erkennen, im Signal des Spektrumanalysators äußert sie sich durch eine fehlende Transmissionslinie.

Wellenlängenentwicklung durch das Auftreten von unregelmäßigen Transmissionsabständen (die bei kontinuierlicher Verstimmung genau dem FSR entsprechen sollten) oder irreguläre Formen der Transmissionslinien erkennen.

Abb. 3.13 zeigt einen Ausschnitt des Spektrumanalysatorsignals bei Verstimmung des Farbstofflasers mit Rhodamin 6G als aktivem Medium. Das Signal wurde simultan zu einem Anregungsspektrum aufgenommen und ist gegen die Emissionswellenlänge des Lasers aufgetragen, die sich aus der Stellung des Lyotfilters laut Eichkurve ergab. Die Abstände der Transmissionsmaxima entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit dem freien Spektralbereich (die leichten Abweichungen von 30 GHz hängen mit der geringen Anzahl an Datenpunkten zusammen), einmal ist jedoch der doppelte Wert des FSR zu beobachten. Grund hierfür ist eine Diskontinuität in der Verstimmung der Laserwellenlänge, wobei eine Resonanzfrequenz des Interferometers „übersprungen“ wird (vgl. auch das Wavemeter-Signal, s.u.). Für die Laserlinienbreite ergeben sich Werte nahe dem spezifizierten Wert von 2 GHz.

Das Wavemeter ermöglicht die Messung der Emissionswellenlänge des Farbstofflasers. Somit kann es zur Wellenlängenkalibration der Lyot-Filterstellung herangezogen werden, darüber hinaus erlaubt es die Kontrolle der Wellenlängenkontinuität während der Verstimmung des Farbstofflasers. Hierfür wird ein Teil des Farbstofflaserstrahls über eine optische Faser direkt in das Gerät eingekoppelt. Das Licht verlässt die Faser divergent und wird (stark aufgeweitet) durch einen

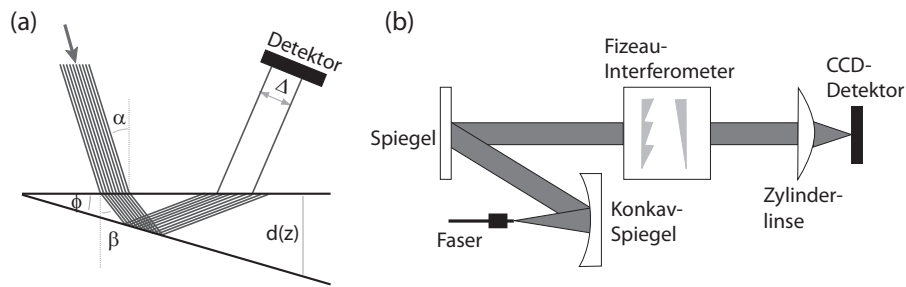


Abbildung 3.14: (a) Illustration eines Fizeau-Interferometers (b) Schematischer Aufbau des Wavemeters

konkaven Spiegel parallelisiert. Er durchläuft dann fünf hintereinander geschaltete Fizeau-Interferometer, bevor das resultierende Transmissionssignal von einer zylindrischen Linse auf einen CCD-Detektor abgebildet wird [179]. Ein solches Fizeau-Interferometer ist in Abb. 3.14(a) schematisch dargestellt [79]. Es besteht aus zwei Quarzplatten, die einen keilförmigen Luftspalt mit einem Keilwinkel ϕ einschließen. Aus dieser Anordnung resultiert ein ortsabhängiger Plattenabstand $d(z)$, was wiederum zu einer ortsabhängigen Resonanzfrequenz führt. Das Lichtbündel tritt unter einem Winkel α in den Resonator ein. Es wird ein charakteristisches Strahlungsmuster von parallelen Streifen reflektiert, welches daher rührt, dass nur für bestimmte $d(z)$ die Resonanzfrequenz des Interferometers mit der Frequenz des einfallenden Strahls übereinstimmt. Dieses Muster enthält nun zwei wellenlängenabhängige Informationen: zum Einen die absolute räumliche Lage der reflektierten Streifen, zum anderen den Abstand zwischen den Streifen, der sich ergibt nach

$$\Delta = \frac{\lambda}{2n_L \tan \phi \cos \alpha} \quad (3.26)$$

n_L ist hierbei der Brechungsindex im Luftspalt zwischen den Platten. Das Muster wird von der mitgelieferten Software mit einer Kalibrationsmessung verglichen und auf dieser Basis die Wellenlänge berechnet. In Abb. 3.14(b) ist der Aufbau des Wavemeters schematisch dargestellt. Durch die Kombination von fünf Fizeau-Interferometern wird ein absolutes Auflösungsvermögen von 3 GHz erreicht. Gegen Ende der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde die Software zur Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren soweit erweitert, dass das Wavemeter-Signal simultan zum Spektrum aufgezeichnet und gespeichert werden konnte. Eventuelle Diskontinuitäten in der Wellenlängenentwicklung und ihr Einfluss auf das Anregungsspektrum konnten so (im Rahmen der Messgenauigkeit) leicht erkannt werden. So geht das fehlende Transmissionsmaximum im

Spektrumanalysator-Signal aus Abb. 3.13 mit einem Sprung der Laserwellenlänge einher, der direkt im Wavemeter-Signal zu erkennen ist, welches ebenfalls in der Abbildung aufgetragen ist.

Die Experimente zur Anregungsspektroskopie wurden entweder mit dem Detektionsstrahlengang nach Abb. 3.6 oder nach Abb. 3.7 durchgeführt, wobei in letzterem Fall die Detektionsgeräte entsprechend Abb. 3.9(a) angeordnet waren. In beiden Fällen diente zur Fokussierung auf die aktive Fläche einer APD (*Laser Components* SPCM-AQR-14, aktive Fläche ca. $170 \mu\text{m}$) eine Linse mit Brennweite $f = 100 \text{ mm}$. Mit Hilfe der APD wurde die Zählrate in Abhängigkeit von der Stellung des Lyotfilters (d.h. Anregungswellenlänge) detektiert.

Die von der APD ausgegebenen TTL-Pulse werden über einen Vorverstärker verlängert und durch ein ADWIN-Gold-System (*Jäger*) verarbeitet. Alle Signale in einem bestimmten Zeitintervall werden dabei von einer internen Software gezählt und die Gesamtzählrate pro Zeitintervall anschließend an die Software zur Experimentsteuerung weitergegeben. Die Routine „Broadband“ in der Software-Umgebung LabView (*National Instruments*) diente zur Aufnahme der Anregungsspektren: Sie steuert die Verstimmung des Farbstofflasers (s.o.) und speichert die detektierte Fluoreszenzintensität als Funktion der momentanen Stellung des Lyotfilters. Wie bereits oben angesprochen kann die Software in ihrer neuesten Version auch die Geräte zur Diagnostik des Farbstofflasers simultan zum Spektrum auslesen. Die LabView-Routinen sind in ihrer ursprünglichen Form von Florian Kulzer programmiert und seither durch Dr. Uli Wannek mehrfach erweitert worden.

Emissionsspektroskopie

Zur Messung von Emissionsspektren sowie zur Aufnahme von Fluoreszenzbildern wurden die Polymerketten mit folgenden Lasern angeregt:

1. Argonionenlaser (*Coherent* Sabre Innova R DBW15). Es handelte sich hierbei um den gleichen Laser, der auch als Pumplaser für den Farbstofflaser diente (s.o.). Er wurde i.d.R mit einer Ausgangsleistung von 1 W mit den Emissionswellenlängen 488 nm (MEH-PPV: Mw1,Mw2,Mw3) und 514,5 nm (MEH-PPV: Mw3) betrieben.
2. Diodenlaser 405nm (*Photonic Products*, Thermo-Electrically Cooled Laser Diode

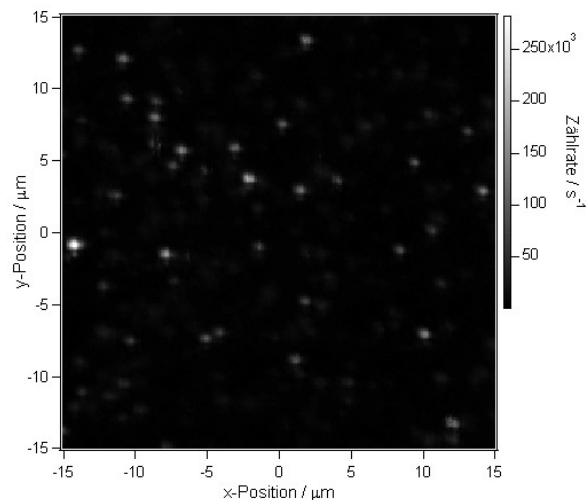


Abbildung 3.15: Zweidimensionales Fluoreszenzbild einer MEH-PPV-Probe (Mw3) in PMMA. ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $256 \times 256\text{Pixel}$, $t_{int}=20\text{ms/Pixel}$, $I_{ex}=1,2\text{kW/cm}^2$)

Module 4mW) zur Anregung der LPPentP-Ketten.

3. Farbstofflaser (*Coherent 899-01*, s.o.) mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G und fester Emissionswellenlänge von 568 nm (MEH-PPV: Mw3).

Die Emissionsexperimente wurden entweder mit dem Detektionsstrahlengang nach Abb. 3.6 oder nach Abb. 3.7 durchgeführt, wobei in letzterem Fall APD und Spektrograph entsprechend Abb. 3.9(a) angeordnet waren²⁵. In beiden Fällen diente zur Fokussierung auf die aktive Fläche der APD (*Laser Components SPCM-AQR-14*, aktive Fläche ca. $170\ \mu\text{m}$) eine Linse mit Brennweite $f = 100\ \text{mm}$.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren wird in einem Spektrographen (*Acton Research Corporation Spectra Pro-500i*) das Fluoreszenzlicht mittels eines Gitters (150 Furchen pro mm (G150), spektrale Auflösung ca. $20\ \text{cm}^{-1}$ oder 1800 Furchen pro mm (G1800), spektrale Auflösung ca. $2\ \text{cm}^{-1}$) dispergiert und auf den pixelierten Chip einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera (*Princeton Instruments LN1100PB*; $330 \times 1100\ \text{pixel}$) abgebildet. Als Eingangsspaltbreite des Spektrographen wurden i.d.R. $150\ \mu\text{m}$ gewählt. Spektrograph und CCD-Kamera wurden mit der Software WinSpec/32 (*Roper Scientific*) gesteuert.

Die APD, deren Signale durch das ADWIN-Gold-System (s.o.) verarbeitet werden, dient der Aufnahme der Fluoreszenzintensitätstransienten (FIT) während der Aufnahme eines Emissionsspektrums (Zählrate gegen Zeit) sowie der zweidimensio-

²⁵Eine Ausnahme stellen die im Rahmen der Experimente mit gepulster Anregung aufgenommenen Emissionsspektren dar, die mit dem dort beschriebenen Aufbau von Detektionsstrahlengang und -geräten realisiert wurden (s.u.).

nen Fluoreszenzbilder (Zählrate gegen Stellung der Motoren des Scanspiegels, d.h. Position des Strahls auf der Probe, ein Beispiel ist in Abb. 3.15 dargestellt).

Fluoreszenzbilder sowie Fluoreszenzintensitätstransienten werden mit der Lab-View-basierten Routine „ScanUniversal“ aufgenommen, die auch den Motor Controller (ESP 300) zur Bewegung des Scanspiegels ansteuert. Zur Synchronisation von FIT und zugehörigem Emissionsspektrum besteht außerdem die Möglichkeit, über einen Tastaturemulator einen Befehl an WinSpec/32 abzusetzen, so dass die Aufnahme des Spektrum zeitgleich mit der des FIT gestartet wird.

Experimente mit gepulster Anregung

Das gepulste Licht für die zeitaufgelösten Messungen wurde mittels eines Titan-Saphir-Lasers (*Coherent Mira 900-D*) erzeugt, der eine verstimmbare Ausgangswellenlänge im nahen Infrarotbereich (700 - 1000 nm) aufweist. Der Strahl eines diodengepumpten, frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Anregungslasers (*Coherent Verdi V10*, $\lambda_{em} = 532$ nm) wird dabei auf den Titan-Saphir-Kristall fokussiert, der sich in einer temperaturstabilisierten Halterung befindet. Ähnlich dem weiter oben vorgestellten Farbstofflaser wird mittels eines doppelbrechenden Lyot-Filters aus dem Verstärkungsprofil ein Wellenlängenbereich ausgewählt. Die Erzeugung der Laserpulse mit einer Repetitionsrate von 76 MHz basiert auf dem Prinzip der Modenkopplung [78, 79], die passiv durch einen Kerr-Linseneffekt des Titan-Saphir-Kristalls erzielt wird. Der Laser kann im Pikosekunden- (Erzeugung von 1-2 ps langen Pulsen) und im Femtosekunden-Modus (Erzeugung von ca. 120 fs langen Pulsen) betrieben werden, wobei sich die beiden Betriebsarten durch die Kontrolle der Gruppengeschwindigkeit unterscheiden: diese wird im Femtosekunden-Modus durch zwei Brewster-Prismen realisiert, im Pikosekunden-Modus durch ein Gires-Tournoir-Interferometer. Für eine detaillierte Darstellung des Lasersystems sei auf die Dissertation von Markus Lippitz verwiesen [180].

Aus der Strahlung des Titan-Saphir-Lasers kann mittels eines optisch-parametrischen Oszillators (OPO, *APE Angewandte Physik und Elektronik*) Licht von kürzerer Wellenlänge und ähnlicher Pulsbreite erzeugt werden. Der eingehende Strahl wird hierbei auf den OPO-Kristall (KTiOAsO₄) fokussiert, der ihn in zwei infrarote Strahlen (Signal und Idler) aufteilt. In einem Ringresonator (der die gleiche Länge wie derjenige des pumpenden Titan-Saphir-Lasers besitzen muss) wird nur der Signal-Strahl reflektiert und durch einen Frequenzverdopplungskristall (LiB₃O₅)

umgewandelt, wobei die Phasenanpassung durch Variation der Kristalltemperatur erreicht wird. Die gewünschte Wellenlänge kann durch geeignete Wahl der Titan-Saphir-Emissionswellenlänge erreicht werden. Für eine detaillierte Darstellung sei wiederum auf die Arbeit von Markus Lippitz verwiesen [180].

Es wurden zwei Experimente mit gepulster Anregung unterschiedlicher Wellenlänge λ_{ex}^{puls} an einer MEH-PPV-Probe (Mw3) durchgeführt:

1. $\lambda_{ex}^{puls} = 486$ nm. Mit dem Titan-Saphir-Laser wurde Strahlung der Wellenlänge 972 nm im Femtosekunden-Betrieb erzeugt und mittels eines BBO(β -BaB₂O₄)-Kristalls eine Frequenzverdopplung²⁶ durchgeführt. Die spektrale Breite der Emissionslinie wurde durch Aufnahme eines Spektrums des von der Probe reflektierten Strahls bestimmt und betrug 4,4 nm.
2. $\lambda_{ex}^{puls} = 566$ nm. Mit dem Titan-Saphir-Laser wurde Strahlung der Wellenlänge 802 nm im Pikosekunden-Betrieb erzeugt und mit dem OPO umgewandelt (Kristalltemperatur 71°C). Die spektrale Breite der Emissionslinie betrug 2,6 nm.

Da vor Beginn der Experimente nicht klar war, auf welcher Zeitskala sich der Fluoreszenzzerfall der einzelnen MEH-PPV-Moleküle abspielen würde, wurde die Pulsrepetitionsrate mit Hilfe eines Einzelimpulsselektors (*pulse picker*, APE Pulse-Select), der auf die Frequenzverdopplung bzw. den OPO folgte, verringert. Das Laserlicht trifft dabei auf einen Modulator-Kristall, der durch Anlegen eines hochfrequenten Schallsignals kurzzeitig in seiner Dichte verändert wird und somit ein räumliches optisches Gitter erzeugt. Durch gezieltes kurzzeitiges Ein- und Ausschalten des Schallsignals können so einzelne Pulse durch die erzeugte Brechungsindexmodulation in die erste Beugungsordnung abgelenkt und damit räumlich von den anderen Pulsen getrennt werden²⁷ [181]. Der Einzelimpulsselektor wurde so eingestellt, dass jeder zehnte Puls transmittiert wurde - es resultierte also eine Repetitionsrate von 7,6 MHz.

²⁶mit Bauteilen aus einem kommerziellen Frequenzverdoppler (APE SHG), abgewandelt durch Germar Schlegel [181]

²⁷Die unerwünschten Pulse konnten nicht komplett unterdrückt werden, sie wurden lediglich auf ca. 1 - 10 % der ursprünglichen Intensität abgeschwächt.

Die beiden Experimente zum Fluoreszenzabklingverhalten einzelner konjugierter Polymerketten wurden mit leicht unterschiedlicher apparativer Realisierung bezüglich des Detektionsstrahlengangs durchgeführt:

(i) Anregung mit 486nm

Die Detektionsgeräte (APD und Spektrograph) waren entsprechend Abb. 3.9(a) angeordnet, wobei auf die APD (MPD PDM-50, aktive Fläche ca. 50 μm , Zeitauflösung ca. 50 ps) mit einer Linse der Brennweite $f = 50 \text{ mm}$ fokussiert wurde.

(ii) Anregung mit 566nm

Da bei diesen Experimenten neben der Untersuchung des Fluoreszenzabklingverhaltens auch Photonenkoinzidenzmessungen durchgeführt werden sollten, musste der Detektionsstrahl mit einem zusätzlichen Strahlteilerwürfel (50:50) auf zwei APDs (MPD PDM-50, Fokussierungslinsen $f = 50 \text{ mm}$) aufgeteilt werden. Die Detektionsgeräte waren entsprechend Abb. 3.9(b) angeordnet.

Vor der eigentlichen zeitaufgelösten Messung mit gepulster Anregung wurden Fluoreszenzbilder und Emissionsspektren der Moleküle zur Charakterisierung unter Dauerstrich-Anregung (*continuous wave*, CW) mit 488 nm (i) und 568 nm (ii) aufgenommen.

Um die benötigte Zeitauflösung zu gewährleisten, wurden die NIM-Signale der APDs von einem TCSPC-Modul (*time-correlated single photon counting*, PicoQuant PicoHarp 300) verarbeitet, die über die vom Hersteller mitgelieferte Software gesteuert wurde [125]. Die PicoHarp verfügt über zwei Eingänge, die voneinander unabhängige Totzeiten ($< 95 \text{ ns}$) aufweisen und daher Signale zur selben Zeit registrieren können (Zeitauflösung 4 ps). Sie wurde im sog. TTTR²⁸-T3-Modus betrieben. Dafür wurde in einen Eingang das Trigger-Signal der Anregungsquelle (welches vom Einzelimpulsselektor (s.o.) geliefert wurde) eingespeist, in den anderen Eingang das NIM-Signal der APD(s). Für jedes detektierte Photon werden im T3-Modus zwei Informationen gespeichert: der Zeitunterschied zwischen Detektion des Photons und dem vorhergehenden Anregungspuls (Start-Stop-Experiment) sowie die Ankunftszeit dieses Ereignispaars auf der Zeitskala der Gesamtmessung (*time tag*). Bei der Verwendung zweier APDs wurden deren Signale über einen Router (PicoQuant PHR 403) durch denselben Eingang registriert. Zur Umgehung

²⁸*time-tagged time-resolved*

von dessen Totzeit wurde das Signal einer APD dabei durch ein ausreichend langes Kabel zeitlich verzögert (um 186 ns).

Aus den T3-Datensätzen wurden mit Hilfe eines Programmes von PD Dr. Gerald Hinze die Fluoreszenzabklingkurven nach dem TCSPC-Prinzip extrahiert. Aus einem frei wählbaren Zeitintervall der Gesamtmessung wird dabei die Start-Stop-Zeitdifferenz für jedes Photon in ein Histogramm eingetragen, dessen Kanalbreite (*binning*) ebenfalls frei wählbar ist. Bei der Verwendung zweier APDs resultierten zwei Abklingkurven, die zeitlich entsprechend der Verzögerung (s.o.) versetzt auftraten. Zur weiteren Analyse wurden die beiden Kurven zu einem Histogramm vereinigt.

Die Photonen-Koinzidenzhistogramme wurden ebenfalls mit einem Programm von PD Dr. Gerald Hinze aufgestellt. Für jedes von einer APD detektierte Photon wird dabei der Zeitunterschied zu jedem Photon, das von der anderen APD registriert wurde, ermittelt. Alle so erhaltenen Zeitdifferenzen werden dann histogrammisiert (mit wählbarem *binning*) dargestellt.

3.2.2 Ensemblespektroskopie

Absorptionsmessungen der Ensembleproben wurden mit einem Zweistrahl-UV-Spektrometer (*Bruins Instruments Omega 20*) durchgeführt. Hierbei wurde eine Monochromatorsplattbreite von 0,3 - 1 mm sowie ein Inkrement von 0,1 nm gewählt und über zehn Messungen akkumuliert.

Emissionsspektren wurden an einem FluoroMax-2- bzw. an einem FluoroLog-3-Spektrometer (beides Jobin Yvon) aufgenommen. Es wurde eine Integrationszeit von 1 s und ein Inkrement von 1 nm gewählt. Die Spaltbreiten von Anregungs- und Emissionsmonochromator wurden typischerweise so eingestellt, dass die spektrale Bandbreite 2 nm bzw. 1 nm betrug. Am FluoroLog-3-Spektrometer wurden auch Fluoreszenzabklingzeiten bestimmt.

Fluoreszenzanregungsspektren wurden ebenfalls am FluoroMax-2-Spektrometer gemessen. Es wurde eine Integrationszeit von 1 s und ein Inkrement von 1 nm gewählt. Die Spaltbreiten von Anregungs- und Emissionsmonochromator wurden so eingestellt, dass die spektrale Bandbreite 1 nm bzw. 2 nm betrug.

4

Ensemblespektroskopische Charakterisierung

4.1 Phenylenvinylen-Oligomere und MEH-PPV

4.1.1 Messungen in Lösung und amorpher Matrix

Zur Beurteilung der spektroskopischen Eigenschaften des konjugierten Polymers MEH-PPV ist es hilfreich, zunächst diejenigen von strukturanalogen Oligomeren zu untersuchen. Absorptions- und Emissionsspektren in den Lösungsmitteln Toluol und Chloroform der drei Oligomere 3PV, 5PV und 7PV sind in Abb. 4.1(a,b) dargestellt, die daraus erhaltenen Spektrenmaxima sowie Absorptionskoeffizienten in Tab. 4.1 zusammengefasst. Da die Übergangsenergien von der Ausdehnung der delokalisierten π -Systeme abhängen, ist eine Rotverschiebung der Spektren mit steigender Oligomergröße zu beobachten (vgl. Abb. 2.11). Zudem steigt das Übergangsdipolmoment und damit der Absorptionskoeffizient mit der Oligomergröße an. Die Absorptionsmaxima in Chloroform treten durchweg bei etwas kürzeren Wellenlängen (ca. 2-3 nm) auf als diejenigen in Toluol, während bei den Emissionsmaxima ein gegenteiliger Trend festzustellen ist (Verschiebung um 3-4 nm zu

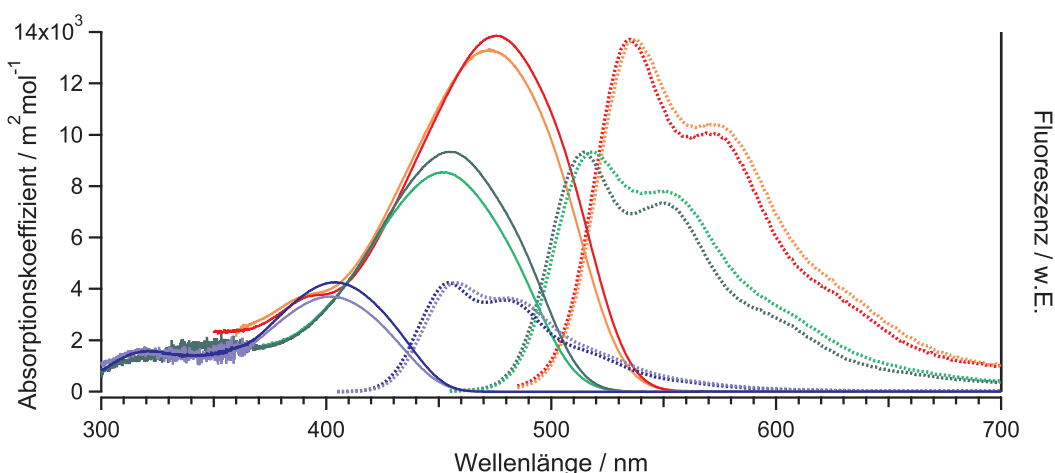


Abbildung 4.1: Absorptions- und Emissionsspektren der Oligomere 3PV (blau), 5PV (grün) und 7PV (rot) in Chloroform-Lösung (heller Farbton) und Toluol-Lösung (dunkler Farbton)

Tabelle 4.1: Absorptions- und Emissionsmaxima der Oligomere 3PV, 5PV und 7PV sowie des Polymers MEH-PPV (Substanz **B**) in Lösung

Oligomer	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\epsilon_A(\lambda_{\max}) \text{ m}^2/\text{mol}$	$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
3PV	Chloroform	402	3705	457
	Toluol	404	4262	454
5PV	Chloroform	452	8549	519
	Toluol	455	9339	515
7PV	Chloroform	473	13360	538
	Toluol	476	13869	535
MEH-PPV	Chloroform	493	-	556
	Toluol	499	-	555

größeren Wellenlänge in Chloroform). Zudem sind bei allen Oligomeren in Toluol leicht höhere Absorptionskoeffizienten gemessen worden als in Chloroform.

Das Fehlen einer vibronischen Struktur in den Absorptionsspektren im Gegensatz zu den Emissionsspektren liegt in der Flexibilität der Phenylvinylstruktur begründet. Wie in Kap. 2.3.2 diskutiert wurde, weist diese im elektronischen Grundzustand eine deutlich flachere Potentialkurve bezüglich Torsionen um Einfachbindungen als im angeregten Zustand auf (vgl. Abb. 2.13). Folglich ist im Grundzustand bei Raumtemperatur eine größere Anzahl von Torsionsmoden thermisch besetzt, wodurch die Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- (breit und strukturlos) und Emissionsspektrum (vibronisch strukturiert) verloren geht [99, 182].

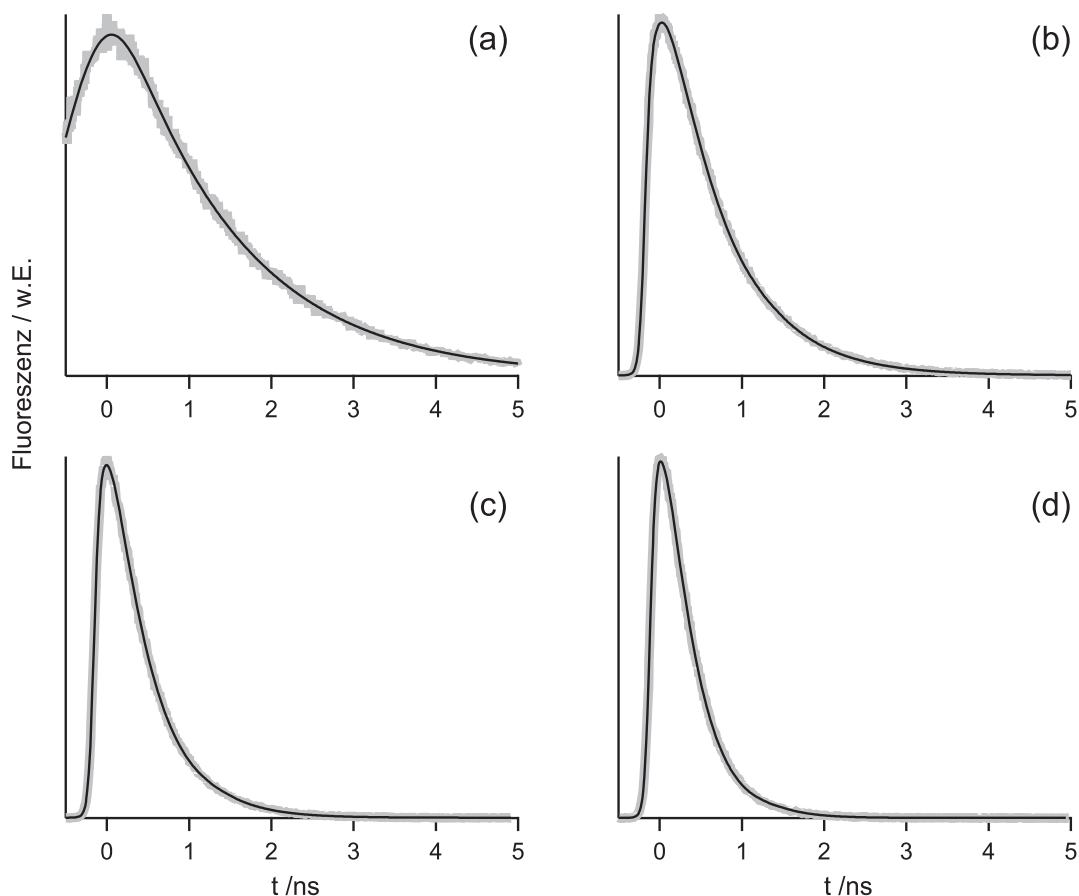


Abbildung 4.2: Fluoreszenzabklingkurven der Oligomere 3PV (a), 5PV (b) und 7PV (c) und von MEH-PPV (Substanz **B**, d) in Lösung

Tabelle 4.2: Fluoreszenzabklingzeiten der Oligomere 3PV, 5PV und 7PV und von MEH-PPV (Substanz **B**) in Lösung (Parameter nach Gl. 4.1, Mittelwert nach Gl. 4.2)

Probe	Lösungsmittel	a_1	τ_1 ns	a_2	τ_2 / ns	$\bar{\tau}$ / ns
3PV	Toluol	1	1,41	-	-	-
5PV	Toluol	0,58	0,69	0,42	0,08	0,64
7PV	Toluol	0,47	0,47	0,53	0,11	0,39
MEH-PPV	Chloroform	0,46	0,34	0,54	0,10	0,28

Das Fluoreszenzabklingverhalten der Oligomere wurde in Toluol-Lösung untersucht (Abb. 4.2(a-c)). Die Zerfallskurve des 3PV konnte mit einer einfachen, diejenige des 5PV und 7PV mit zwei einfachen Exponentialfunktionen (nach Entfaltung von der Instrumentenfunktion) nach

$$I(t) = a_1 e^{t/\tau_1} + a_2 e^{t/\tau_2} \quad (4.1)$$

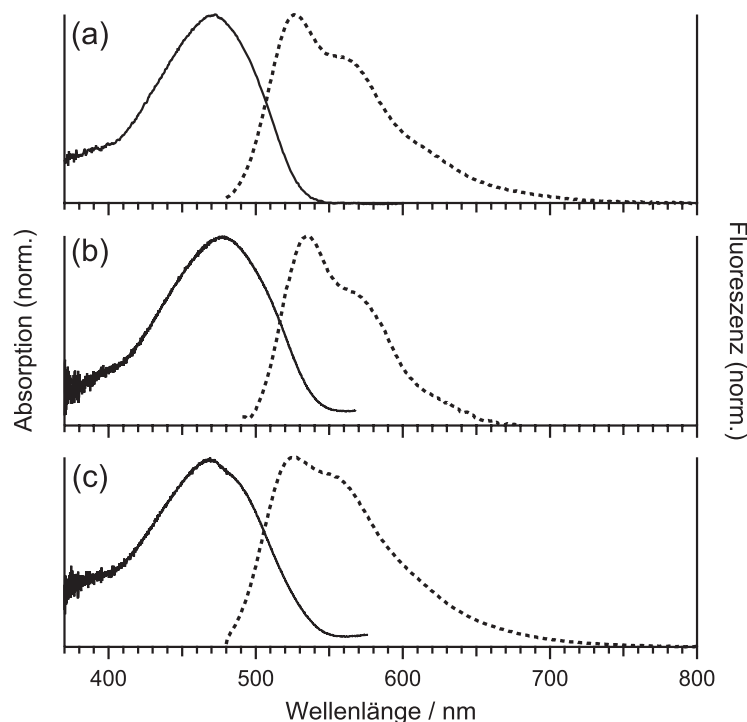


Abbildung 4.3: Absorptions- und Emissionsspektren des Oligomers 7PV in einer (a) PMMA-, (b) PS- und (c) Zeonex-Matrix

beschrieben werden - die erhaltenen Fluoreszenzabklingzeiten sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Im Falle der biexponentiellen Anpassungen wurde eine gemittelte Abklingzeit berechnet nach [183]:

$$\bar{\tau} = \frac{a_1 \tau_1^2 + a_2 \tau_2^2}{a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2} \quad (4.2)$$

Die Fluoreszenz klingt mit steigender Oligomergröße schneller ab.

Das Oligomer 7PV wurde in drei verschiedene Wirtspolymere (PMMA, PS und Zeonex) eingelagert. Die unter diesen Bedingungen gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abb. 4.3 gezeigt, die Spektrenmaxima in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die Absorptionsmaxima unterscheiden sich um wenige Nanometer und liegen nahe den in Lösung gemessenen Werten (vgl. Tab. 4.1). Was die Emissionsmaxima betrifft, so tritt nur im Polymer PS ein Wert ähnlich wie in Lösung auf, während die Werte in PMMA und Zeonex deutlich (um 9 nm) zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind.

Absorptions- und Emissionsspektren von MEH-PPV in Chloroform-Lösung sind in

Tabelle 4.3: Absorptions- und Emissionsmaxima des Oligomers 7PV in verschiedenen Polymermatrizen

Matrix	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
PMMA	472	526
PS	476	535
Zeonex	469	526

Abb. 4.4(a) dargestellt. Hierbei sind die Spektren der MEH-PPV-Ausgangssubstanzen **A** und **B**, die sich in ihrer Molmassenverteilung unterscheiden (vgl. Kap. 3.1.2), verglichen. Die Spektrenformen der beiden Substanzen sind identisch und die Absorptions- (**A** 493 nm, **B** 495 nm)¹ und Emissionsmaxima (**A** 556 nm, **B** 557 nm) stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Die Molmasse zeigt also keinen Einfluss auf die Lösungsspektren von MEH-PPV, was im Einklang mit dem Modell der segmentierten Kette (vgl. Kap. 2.3.3) steht: Die Spektren werden durch das Ausmaß der π -Delokalisierung der chromophoren Einheiten bestimmt. Bei einer Kettenlänge, welche die mittlere Größe eines Chromophors von 10 - 15 Wiederholeinheiten deutlich übersteigt (vgl. Kap. 2.3.2), hängt lediglich die Anzahl, nicht jedoch die Ausdehnung der chromophoren Einheiten von der Molmasse des konjugierten Polymers ab.

Abb. 4.4(b) zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von MEH-PPV (Substanz **A**) in Toluol-Lösung. Das Emissionsmaximum weist mit 555 nm im Vergleich zur Chloroformlösung im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Veränderung auf, während das Absorptionsmaximum mit 499 nm recht deutlich (ca. 6 nm) zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Wie in Kap. 2.3.4 beschrieben wurde, ist eine Abhängigkeit der optischen Übergangsenergie von der Konformation der MEH-PPV-Ketten zu erwarten: eine weniger kollabierte Anordnung sollte zu einer im Mittel größeren Konjugationslänge und damit zu einer geringeren mittleren Übergangsenergie führen. Andererseits ist aus Literaturstudien bekannt, dass Toluol als schlechteres Lösungsmittel zu einer ausgeprägteren Knäuelbildung führen sollte als Chloroform (vgl. Kap. 2.3.4). Die Verschiebung des Absorptionsspektrums zu größeren Wellenlängen in Toluol verglichen mit Chloroform ist also auf Grundlage des Konformationsargumentes nicht zu erklären. Vielmehr scheinen direktere Einflüsse des Lösungsmittels (Lösungsmittelverschiebung bzw. unterschiedliche Solvatisierung von Grund- und angeregtem Zustand) für die Beob-

¹Aufgrund der breiteren Bande in den Absorptionsspektren ist das Maximum weniger genau zu bestimmen als bei den Emissionsspektren, was höchstwahrscheinlich die Ursache der größeren Abweichung ist.

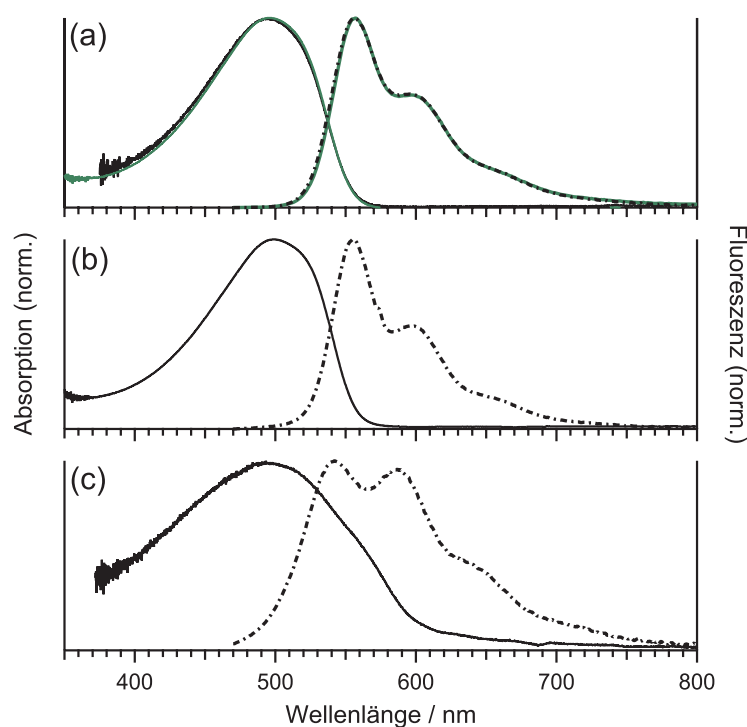


Abbildung 4.4: Absorptions- und Emissionsspektren von MEH-PPV (a) in Chloroform-Lösung (Substanz **A**: schwarz, Substanz **B**: grün), (b) in Toluol-Lösung (Substanz **A**) und (c) dotiert in einem PMMA-Film (Substanz **B**)

achtung verantwortlich zu sein - im Einklang mit der Tatsache, dass bei den Oligomeren derselbe Trend zu beobachten ist (vgl. Tab. 4.1). Die Konformationsunterschiede der MEH-PPV-Ketten in Toluol und Chloroform sind also nicht ausreichend signifikant, um sich messbar auf die Lage der Ensemblespektren auszuwirken bzw. die übrigen Lösungsmiteleinflüsse zu überwiegen.

Die Abwesenheit der vibronischen Struktur in den Absorptionsspektren von MEH-PPV hat ihren Grund in erster Linie in der Flexibilität des Phenylenvinylengerüsts, wie im Zusammenhang mit den Oligomerspektren diskutiert wurde (s.o., vgl. auch Kap. 2.3.2). Beim konjugierten Polymer tritt eine zusätzliche Verbreiterung der Absorptionsbande auf, da sich letztere aus der Überlagerung der Absorptionen der Vielzahl von chromophoren Einheiten mit unterschiedlichen Konjugationslängen ergibt [99]. Im Gegensatz dazu geht die Emission nach Energietransfer lediglich von den längsten Segmenten mit der niedrigsten Übergangsenergie aus.

In Abb. 4.4(c) sind das Absorptions- und Emissionsspektrum von MEH-PPV (Substanz **B**) eingelagert in einem PMMA-Film² dargestellt. Das Absorptionsmaximum

²Bei der Herstellung der Filme wurde das Lösungsmittel Toluol im Überschuss verwendet, um eine Vergleichbarkeit zu den Einzelmolekülproben zu gewährleisten (vgl. Kap. 3.1.2).

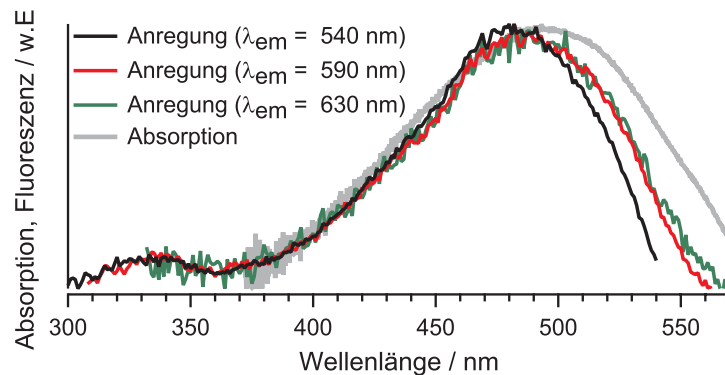


Abbildung 4.5: Anregungsspektren von MEH-PPV in einer PMMA-Matrix bei verschiedenen Emissionswellenlängen und Absorptionsspektrum

ist bei 493 nm lokalisiert, das Emissionsmaximum bei 542 nm. Letzteres weist eine signifikante Blauverschiebung im Vergleich zu den Spektren in Lösung auf - eine Beobachtung, die in ähnlicher Form im Falle des Oligomers 7PV gemacht wurde (s.o.), was eher für einen Einfluss der Wechselwirkung mit der Umgebung als für eine reduzierte mittlere Chromophorausdehnung infolge einer kollabierteren Kettenkonformation als Ursache spricht. Zudem fallen Veränderungen der Spektrenform im Vergleich zu den Messungen in Lösung auf: Das Absorptionsspektrum ist im Vergleich zu den Messungen in Lösung verbreitert und erstreckt sich weiter in den langwelligeren Spektralbereich. Im Emissionsspektrum zeichnet sich die Schwingungsbande durch eine deutlich höhere relative Intensität aus. Grundsätzlich könnten die Veränderungen der Spektrenform auf das Vorhandensein einer zusätzlichen, absorbierenden und emittierenden Spezies mit niedrigerer Übergangsenergie zurückzuführen sein. Eine solche könnte entweder aus intermolekularer Aggregation resultieren oder auf einen intramolekularen Ordnungs- oder Aggregationseffekt zurückzuführen sein und somit direkt mit Beobachtungen auf Einzelmolekülebene in Zusammenhang stehen (vgl. Kap. 7.3.2). Anregungsspektren bei verschiedenen Emissionswellenlängen (vgl. Abb. 4.5) offenbaren jedoch keine Differenzen, die auf eine so deutliche spektrale Verschiebung der (hauptsächlich) angeregten Spezies hindeuten, wie sie von den Emissionsbanden suggeriert wird. Eine alternative Erklärung sind Reabsorptionseffekte durch die sich weit in den roten Spektralbereich erstreckende Absorptionsbande, welche ihrerseits durch eine größere konformationelle Vielfalt im Vergleich zur Situation in Lösung hervorgerufen sein könnte. In konzentrationsabhängigen Experimenten konnte jedoch weder ein deutlicher Einfluss von Reabsorption noch von intermolekularer Aggregation bestätigt werden. Der Grund für die veränderten Spektrenformen von MEH-PPV eingelagert in einen PMMA-Film im Vergleich zu den Spektren in Lösung bleibt

letztendlich unklar. Es sei an dieser Stelle auf eine Literaturstudie hingewiesen, in der Ensemblespektren von MEH-PPV unter verschiedenen Bedingungen (Lösung, dotierter Film, reiner Film) ebenfalls stark unterschiedliche Intensitäten der Schwingungsbanden aufweisen, ohne dass diese Beobachtung jedoch kommentiert wird [167].

Das Fluoreszenzabklingverhalten von MEH-PPV (Substanz **B**) in Chloroformlösung ist in Abb. 4.2(d) dargestellt. Die Kurve konnte mit zwei Exponentialfunktionen angepasst werden. Die daraus gewonnenen Abklingzeiten betragen 102 ps und 340 ps (Tab. 4.2). Abklingkurven, die von einem einfach exponentiellen Verhalten abweichen, und Werte für Fluoreszenzabklingzeiten von einigen Hundert Pikosekunden werden auch in der Literatur beschrieben (vgl. dazu Tab. 7.3 auf S. 191).

4.1.2 Reine MEH-PPV-Filme

Neben MEH-PPV in Lösung und dotiert in Polymerfilmen wurden auch reine Filme von MEH-PPV untersucht. Zum Teil wurden diese mit einer zusätzlichen PMMA-Schicht überzogen, die ursprünglich als Schutz vor Atmosphäreneinflüssen vorgesehen war. In Abb. 4.6 sind die Absorptionsspektren sowie die Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (gemessen am Spektrometer *Jobin Yvon FluoroLog-3*) eines Filmes ohne und eines Filmes mit PMMA-Schicht dargestellt. Die daraus bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima beinhaltet Tab. 4.4. Die entscheidenden Beobachtungen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Im Vergleich zu den Lösungsspektren fällt eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Energien (mit Ausnahme des Absorptionsspektrums des Films mit PMMA-Schicht) auf. Diese Beobachtung kann mit einer Planarisierung der MEH-PPV-Ketten im reinen Film erklärt werden, die zu einer größeren effektiven Konjugationslänge und damit zu einer Ausdehnung der π -Delokalisierung im Vergleich zur Lösung führt [184]. Diese Erklärung ist konsistent mit der Erkenntnis aus Literaturstudien, dass die effektiven Konjugationslängen von Alkoxy-substituierten Phenylenvinylenen durch Torsionen in der Hauptkette limitiert werden [160, 185], welche infolge von Packungseffekten in reinen Filmen eingeschränkt werden [112].
2. Das Emissionsmaximum des Films ohne PMMA-Schicht ist im Rahmen der

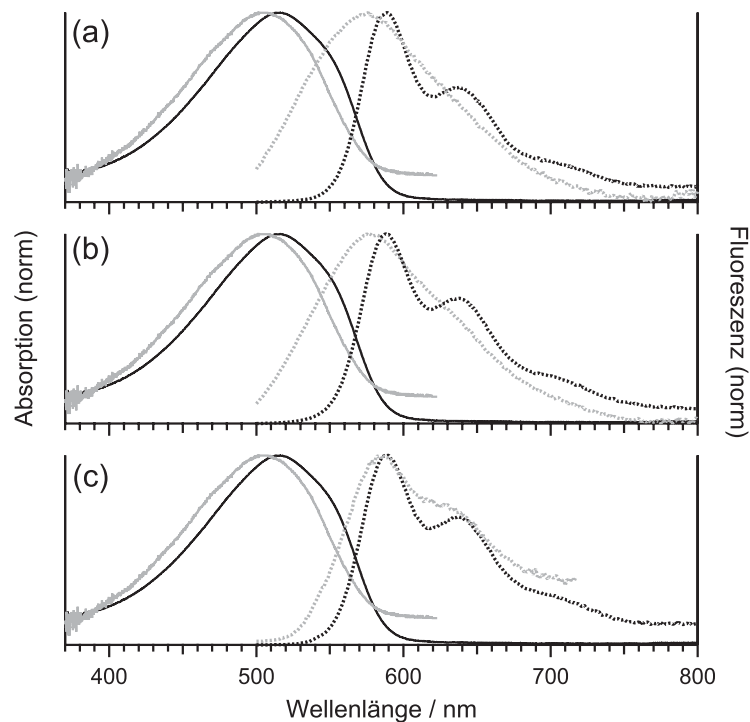


Abbildung 4.6: Absorptions- und Emissionsspektren (a: $\lambda_{ex} = 330\text{nm}$, b: $\lambda_{ex} = 450\text{nm}$, c: $\lambda_{ex} = 540\text{nm}$) von reinen MEH-PPV-Filmen ohne (schwarz) und mit (grau) PMMA-Schutzschicht.

Messgenauigkeit unabhängig von der Anregungswellenlänge. Im Gegensatz dazu zeigt der Film mit PMMA-Schicht eine klare Rotverschiebung des Emissionsmaximums bei größerer Anregungswellenlänge. Es liegt bei $\lambda_{ex} = 330\text{ nm}$ und $\lambda_{ex} = 450\text{ nm}$ bei deutlich höheren Energien als das Maximum des Films ohne PMMA-Schicht und nähert sich Letzterem erst bei der größten Anregungswellenlänge von 540 nm an. Zudem weisen die Emissionsspektren ohne PMMA-Schicht eine vibronische Struktur auf, die bei denen des Films mit PMMA-Schicht weitestgehend verloren geht.

3. Auch das Absorptionsspektrum des Films mit PMMA-Schicht ist zu dem des Films ohne PMMA-Schicht deutlich blauverschoben.

Der Vergleich der Filmspektren weist auf eine signifikante Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften durch den PMMA-Film hin. Insbesondere die Anregungswellenlängenabhängigkeit des Emissionsspektrums könnte einen Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Spezies hinweisen (s.u.).

Beide MEH-PPV-Filme wurden am Tieftemperatur-Konfokalmikroskop temperaturabhängig im Bereich zwischen Raumtemperatur und $1,2\text{ K}$ untersucht. Die Ernied-

Table 4.4: Absorptions- und Emissionsmaxima von MEH-PPV bei Raumtemperatur unter verschiedenen experimentellen Bedingungen

exp. Bedingungen	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
Chloroform-Lösung, Substanz A	493	556
Chloroform-Lösung, Substanz B	495	557
Toluol-Lösung, Substanz A	499	555
dotierter PMMA-Film, Substanz B	493	542
reiner Film, Substanz A	513	589 ($\lambda_{ex}=330\text{nm}$) 588 ($\lambda_{ex}=450\text{nm}$) 590 ($\lambda_{ex}=540\text{nm}$)
reiner Film mit PMMA-Schicht, Substanz A	499	576 ($\lambda_{ex}=330\text{nm}$) 575 ($\lambda_{ex}=450\text{nm}$) 586 ($\lambda_{ex}=540\text{nm}$)

rigung der Temperatur führte zu einer deutlichen Verschiebung der Emissionsmaxima zu größeren Wellenlängen - Zeichen einer zusätzlichen Planarisierung der Polymerketten durch Verlust konformationeller Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen [157, 186]. Die Verschiebung ist in Abb. 4.7(c) graphisch veranschaulicht, das Emissionsmaximum wurde hierbei jeweils durch Anpassung einer Kombination aus drei Gauß-Funktionen bestimmt. Der Unterschied in den Spektrenformen des Films mit PMMA-Schicht zu dem ohne eine solche, der sich bei Raumtemperatur in einer Blauverschiebung und einer weniger ausgeprägten vibronischen Struktur äußerte (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.7(b)), trat bei sehr tiefen Temperaturen noch deutlicher auf: Es ist eine zusätzliche Emissionsbande bei höheren Energien (ca. 565 nm) zu erkennen, welche die Vermutung des Vorliegens zweier Spezies bekräftigt (vgl. Abb. 4.7(a)). Die blauere Komponente könnte auf einem Grenzflächeneffekt zwischen PMMA- und MEH-PPV-Schicht beruhen (Vermischung der MEH-PPV- und PMMA-Ketten beim *Spin Casten* des Schutzfilms). Die rote Komponente weist im Vergleich zum Spektrum des Films ohne PMMA-Schicht eine weniger ausgeprägte Struktur auf und ist etwas blauverschoben.

Neben der signifikanten Rotverschiebung unterscheiden sich die Spektren bei tiefen Temperaturen von denen bei Raumtemperatur durch eine Veränderung des Abstandes der beiden Emissionsbanden von 1292 cm^{-1} bei RT auf 1479 cm^{-1} bei 1,2 K (Probe ohne PMMA-Schicht). Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Effekt in einer Literaturstelle [157] durch das Vorhandensein einer Exzimerenbande erklärt wird. Ansonsten konnte in der vorliegenden Untersuchung jedoch kein Hinweis auf eine solche gefunden werden.

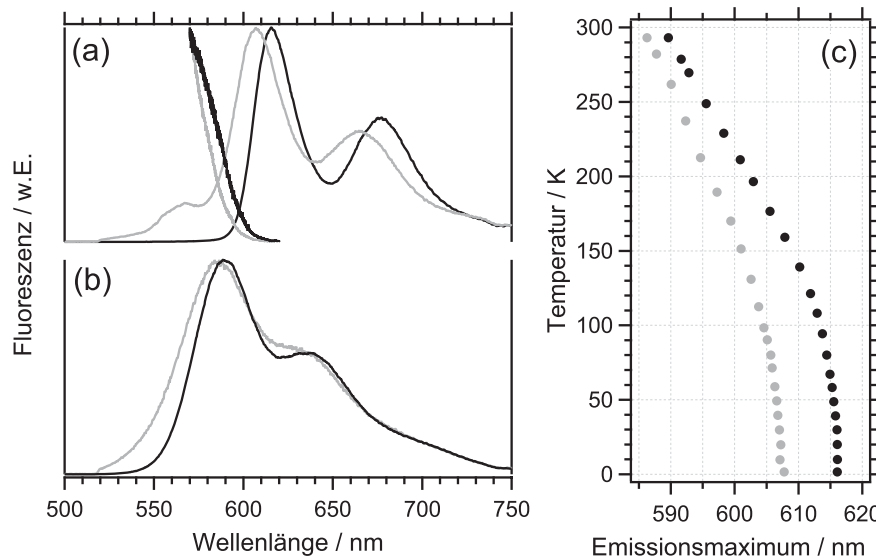


Abbildung 4.7: Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=514\text{nm}$) reiner MEH-PPV-Filme ohne (schwarz) und mit (grau) PMMA-Schutzschicht bei (a) $T=1,2\text{K}$ (hier sind auch die Anregungsspektren im Spektralbereich von Rhodamin 6G gezeigt), (b) Raumtemperatur. (Emission $t_{int}=15\text{s}$, $I_{ex}=3\text{-}5\text{W/cm}^2$; Anregung $t_{int}=51,2\text{s}$, $I_{ex}=1\text{W/cm}^2$) (c) Entwicklung des Emissionsmaximums mit der Temperatur (schwarz: ohne PMMA, grau: mit PMMA)

Abb. 4.7(a) beinhaltet auch Anregungsspektren der beiden Filme, aufgenommen im Durchstimmbereich des dazu verwendeten Laserfarbstoffs Rhodamin6G (570 - 620 nm). Bei beiden Proben ist lediglich ein steter Anstieg erkennbar, welcher für die Probe ohne PMMA-Schicht bei leicht geringeren Energien auftritt. Der Versuch, ein spektrales Loch in diese Bande zu brennen, blieb ohne Erfolg.

Bei $T = 1,2\text{ K}$ wurde die Abhängigkeit des Emissionsspektrums von der Anregungswellenlänge untersucht, wobei Letztere im mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G zugänglichen Spektralbereich variiert wurde³. Beispielspektren sind in Abb. 4.8(a) dargestellt. Da bei niedrigen Anregungsenergien die (0-0)-Bande teilweise „abgeschnitten“ wurde, musste zum Vergleich der Spektren die Schwingungsbande herangezogen werden, deren Maximum durch Anpassung einer Kombination aus drei Gauß-Funktionen bestimmt wurde. Die Entwicklung der Bandenposition für beide Proben zeigt Abb. 4.8(b). Beim MEH-PPV-Film ohne PMMA-Schicht setzt zwischen $\lambda_{ex} = 600\text{ nm}$ und $\lambda_{ex} = 610\text{ nm}$ eine deutliche Rotverschiebung ein, die damit zusammenhängt, dass aus dem Pool an emittierenden Chromophoren, deren angeregte Zustände bei Anregung mit höheren Energien durch Energietransfer bevölkert werden und die zu einer inhomogen verbreiterten Emissionsbande führen, nur noch ein Teil direkt angeregt wird, von dem dann die Fluoreszenz ausgeht.

³Durch Drehung des 633-Kurzpass- (Anregungsstrahlengang) und des 633-Langpassfilters (Emissionsstrahlengang) stand eine über den Bereich flexible Filterkombination zur Verfügung.

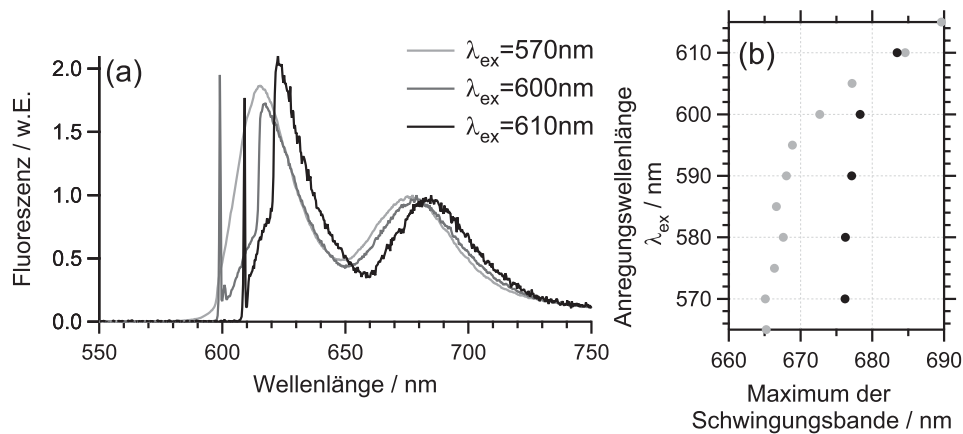


Abbildung 4.8: (a) Emissionsspektren eines reinen MEH-PPV-Films (ohne PMMA-Schutzschicht) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. ($t_{int}=15$ s, $I_{ex}=2$ W/cm²) (b) Vergleich der Spektrenverschiebung mit der Anregungswellenlänge anhand der Position der ersten Schwingungsbande eines reinen PMMA-Films ohne (schwarz) und mit (grau) PMMA-Schutzschicht

Die Lokalisierungsenergie, bei der eine Verschiebung des Emissionsspektrums mit sinkender Anregungsenergie einsetzt, wurde in einer Literaturstudie an MEH-PPV auf 2,05 eV (entspricht 605 nm) bestimmt [184], was mit dem hier beobachteten Verhalten in Einklang steht. Mit der Rotverschiebung scheint auch eine leichte Verschmälerung der Schwingungsbande einherzugehen (1073 cm⁻¹ bei $\lambda_{ex}=570$ nm ggü. 904 cm⁻¹ bei $\lambda_{ex}=610$ nm). Bei der Probe mit PMMA-Schicht setzt die Verschiebung des Spektrums mit der Anregungswellenlänge deutlich früher ein (ca. 595 nm), was damit zu begründen ist, dass die zur Analyse herangezogene Bande eine Überlagerung der Schwingungsbanden der beiden im Film koexistierenden Emissionsspezies darstellt, wobei die „blauere“ eine höhere Lokalisierungsenergie aufweist. Entsprechend nähern sich die Spektrumpositionen in beiden Filmen bei niedrigeren Anregungsenergien einander an.

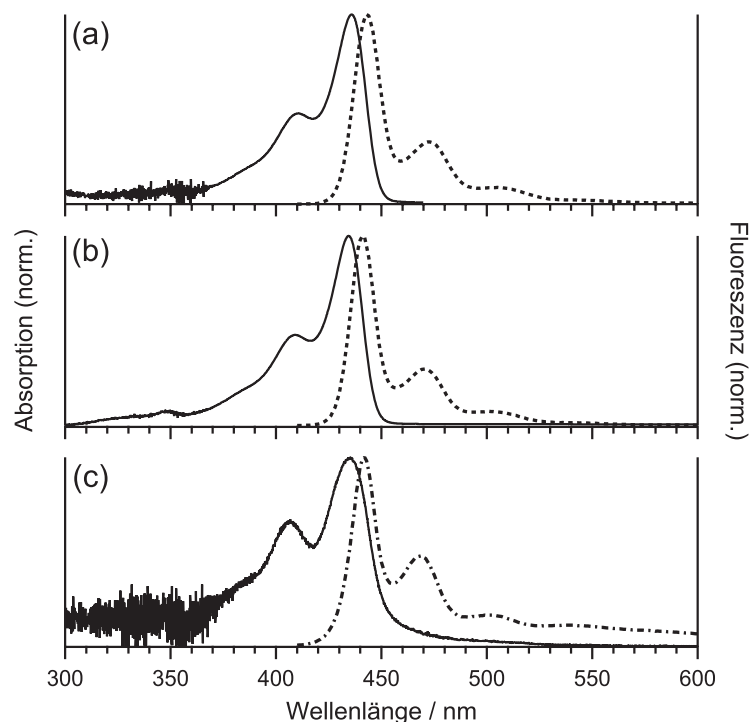


Abbildung 4.9: Absorptions- und Emissionsspektren von LPPentP (a) in Chloroform-Lösung, (b) in Toluol-Lösung und (c) dotiert in einem PMMA-Film

Tabelle 4.5: Absorptions- und Emissionsmaxima von LPPentP unter verschiedenen experimentellen Bedingungen

exp. Bedingungen	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$
Chloroform-Lösung	436	443
Toluol-Lösung	434	441
dotierter PMMA-Film	434	442

4.2 LPPentP

Die Absorptions- und Emissionsspektren von LPPentP in Chloroform- und Toluollösung sowie dotiert in PMMA sind in Abb. 4.9(a,b) dargestellt. In allen Fällen weisen die Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit sehr ähnliche Spektrenmaxima auf (vgl. Tab. 4.5). Ähnlich wie bei MEH-PPV erscheint das Absorptionsspektrum des LPPentP dotiert in PMMA im Vergleich zur Lösung etwas verbreitert und im Emissionsspektrum ist eine leicht erhöhte relative Intensität der ersten Schwingungsbande zu beobachten.

Im Gegensatz zu MEH-PPV tritt auch bei den Absorptionsspektren eine vibronische Struktur auf. Zu begründen ist dies mit der Einschränkung der strukturellen Flexi-

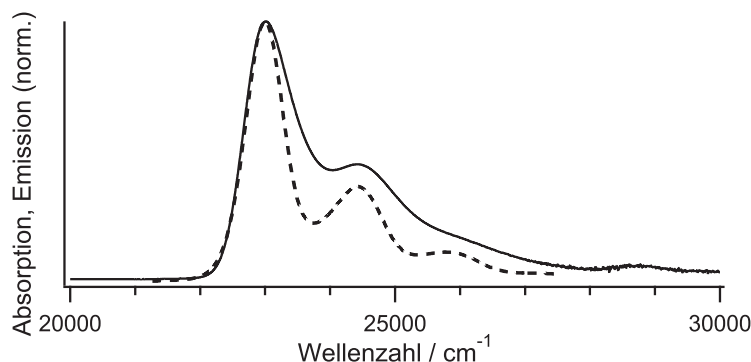


Abbildung 4.10: Zur Beurteilung der Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Emissionsspektrum von LPPentP in Toluol. Die beiden Spektren wurden nach Gl. 4.3 modifiziert und das Emissionsspektrum am Schnittpunkt gespiegelt.

bilität durch die leiterartige Verbrückung der Phenylringe, die nur eine geringere Veränderung der Geometrie in Grund- und angeregtem Zustand führt. Als Folge ist auch bei Raumtemperatur eine Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum zu erwarten [99]. Um diese zu beurteilen, müssen Absorptionsspektrum $A(\tilde{\nu})$ und Emissionsspektrum $F(\tilde{\nu})$ modifiziert werden nach [187]

$$A'(\tilde{\nu}) = \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \quad ; \quad F'(\tilde{\nu}) = \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3} \quad (4.3)$$

Wird das Fluoreszenzspektrum nun an dem Schnittpunkt der beiden Spektren gespiegelt, so sollten diese sich - im Falle einer perfekten Spiegelsymmetrie - nicht unterscheiden. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abb. 4.10 am Beispiel der Spektren in Toluol dargestellt. Es fällt eine Verbreiterung des Absorptionsspektrum im Vergleich zum Emissionsspektrum auf, die mit der Tatsache zusammenhängen könnte, dass die absorbierenden Chromophore eine größere Verteilung an Konjugationslängen aufweisen, während die Emission nach strahlungslosem Energietransfer lediglich von den niederenergetischsten Segmenten ausgeht. Ansonsten weisen die Spektren eine sehr ähnliche Form auf, was auf ähnliche Kernkonfigurationen in Grund- und angeregtem Zustand hinweist und folglich eine ähnliche Ankopplung der Schwingungszustände.

5

Fluoreszenzemission einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen

5.1 Untersuchungen zu den Emissionseigenschaften

Entsprechend seiner Natur als multichromophores System (vgl. Kap. 2.3.3) zeigte das konjugierte Polymer MEH-PPV ein in vielerlei Hinsicht komplexes Emissionsverhalten, das sich schon in der **zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität** äußerte. In den seltensten Fällen war eine konstante Fluoreszenzintensität zu beobachten, stattdessen traten meist erhebliche Intensitätsschwankungen auf, die in ihrer konkreten Form eine große Variationsbreite aufwiesen. In Abb. 5.1 sind einige repräsentative Fluoreszenzintensitätstransienten (FITs) dargestellt. Aus den Beispielen geht hervor, dass teils unterschiedlich klar definierte Intensitätsniveaus und Fluoreszenzblinken zu erkennen waren, die Intensitätsentwicklung in vielen Fällen aber einem eher kontinuierlichen Verlauf folgte und unterschiedliche Niveaus allenfalls zu erahnen waren. Als Ursache dieses sehr komplexen Verhaltens wird in der Literatur hauptsächlich die temporäre Ausbildung von Fluoreszenz-

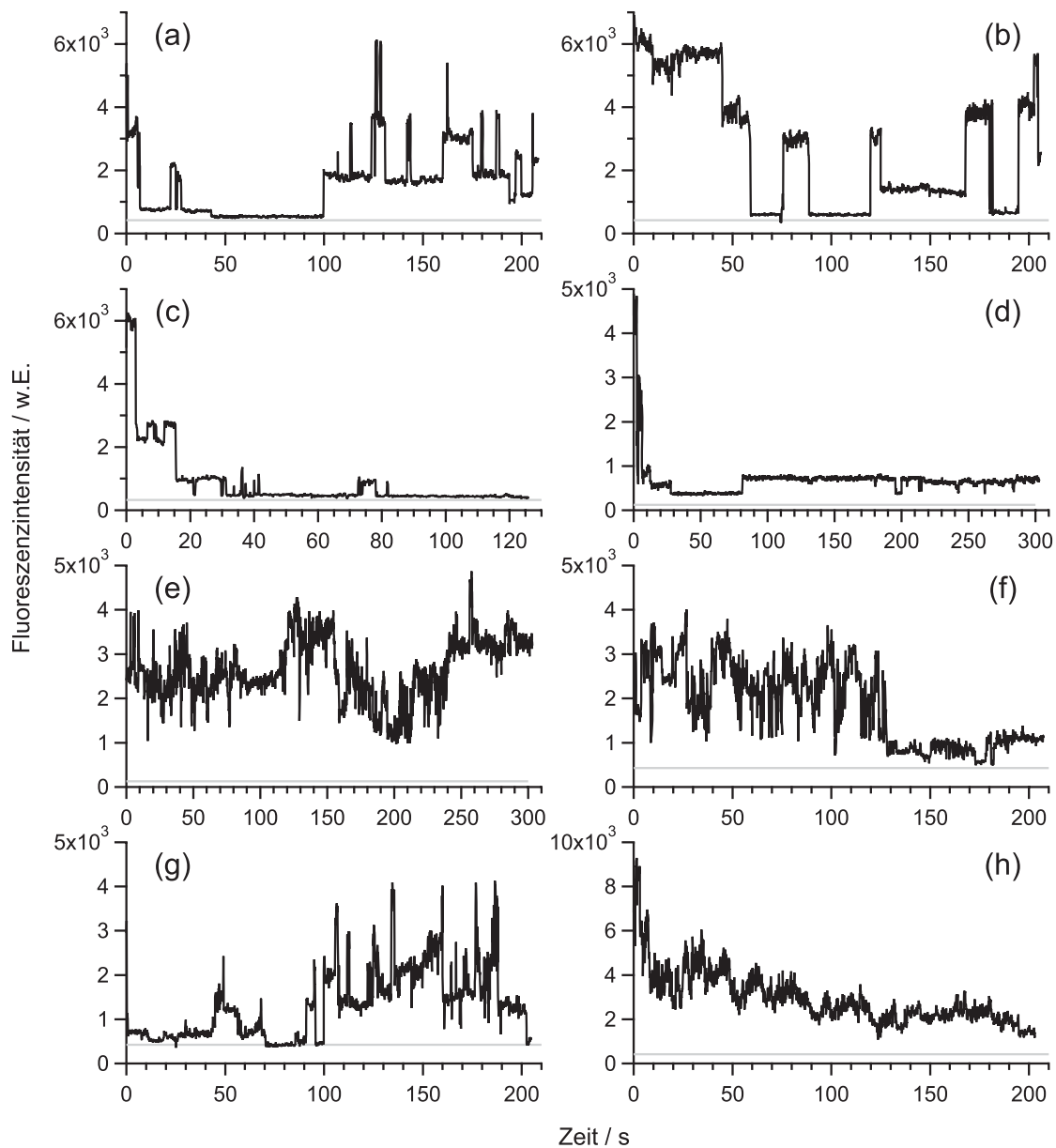


Abbildung 5.1: Einige repräsentative Fluoreszenzintensitätstransienten verschiedener MEH-PPV-Moleküle. Die graue Linie kennzeichnet die ungefähre Untergrundzählrate. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=100\text{ms/dp}$, $I_{ex}=1,1-1,4\text{kW/cm}^2$)

quenchern diskutiert [40, 43, 49] (z.B. ladungstrennte Zustände [40, 188]), des Weiteren ist das Photobleichen einzelner chromophorer Einheiten (entweder der emittierenden Einheiten oder solcher Chromophore, die ihre Anregungsenergie an Segmente mit niedrigerer Übergangsenergie transferieren) zu berücksichtigen sowie möglicherweise der Übergang einzelner Chromophore in Dunkelzustände (Triplett-Zustände). Die dargestellten FITs gehören zu Molekülen der MEH-PPV-Fraktion Mw2 in PMMA. Eine quantitative Analyse des FITs wurde im Rahmen

dieser Arbeit nicht durchgeführt, somit ist kein Vergleich zwischen unterschiedlichen Probesystemen möglich. Qualitativ wurde allerdings bei allen untersuchten Proben ein prinzipiell ähnliches Verhalten beobachtet.

Der wesentliche Vorteil der Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperatur besteht in der stark reduzierten thermischen Verbreiterung der Spektren. Bei der Untersuchung von einzelnen konjugierten Polymermolekülen als multichromophore Systeme ermöglicht dies die **Identifizierung verschiedener emittierender chromophorer Einheiten**. Diese Beobachtung, welche die Gültigkeit des molekularen Exzitonmodells bestätigt (vgl. Kap. 2.3.3), ist bereits in der Literatur beschrieben worden [23, 44, 54]. In Abb. 5.2 ist eine Auswahl von Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Ketten dargestellt. Die Beispiele verdeutlichen die große Variationsbreite auftretender Spektren. In Abb. 5.2(a,b) geht die gesamte Fluoreszenz der Polymerkette von einer einzigen chromophoren Einheit aus, deren Emissionsspektrum sich durch eine vibronische Substruktur auszeichnet. In diesen Fällen wurde also die Anregungsenergie sämtlicher absorbierender Einheiten (in u.U. mehrstufigen Energietransferprozessen) auf das niederenergetischste Chromophor übertragen, welches durch Fluoreszenz in den Grundzustand relaxiert. Dieses ideale Verhalten einer Polymerkette, die sich wie ein einziger Energietransferkanal verhält (vgl. Kap. 2.3.3), konnte jedoch nur bei einem gewissen Anteil der untersuchten Moleküle beobachtet werden, der bei den untersuchten Proben sowohl von der Molmasse des MEH-PPV als auch von der Wirtsmatrix abhing. Die entsprechenden Anteile einchromophorer Emission können den Tabn. 5.1 und 5.2 entnommen werden, in denen Daten zu charakteristischen Beobachtungen zusammengefasst sind, der Übersichtlichkeit halber getrennt nach Proben unterschiedlicher Molmasse in PMMA (Tab. 5.1) und Proben derselben Molmasse (Mw1 und Mw2) in unterschiedlichen Polymermatrizen (Tab. 5.2). In vielen Fällen sind Chromophore an den photo-physikalischen Prozessen beteiligt, die ihre Anregungsenergie trotz der Anwesenheit einer niederenergetischeren Einheit nicht übertragen können (z.B. aufgrund einer unvorteilhaften relativen Orientierung) und somit ihrerseits fluoreszieren. Diese Einheiten können direkt durch Absorption angeregt werden und/oder als Energieakzeptoren für höherenergetische Chromophore dienen, wodurch es zur Ausbildung mehrerer, voneinander unabhängiger Energietransferkanäle kommen kann. Im Emissionsspektrum äußert sich dies durch multichromophore Emission, also die Überlagerung der Spektren mehrerer chromophorer Einheiten. Beispiele hierfür sind in Abb. 5.2 dargestellt, wo zwei (c), drei (d) bzw. vier (e) Emitter

5. Fluoreszenzemission einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen

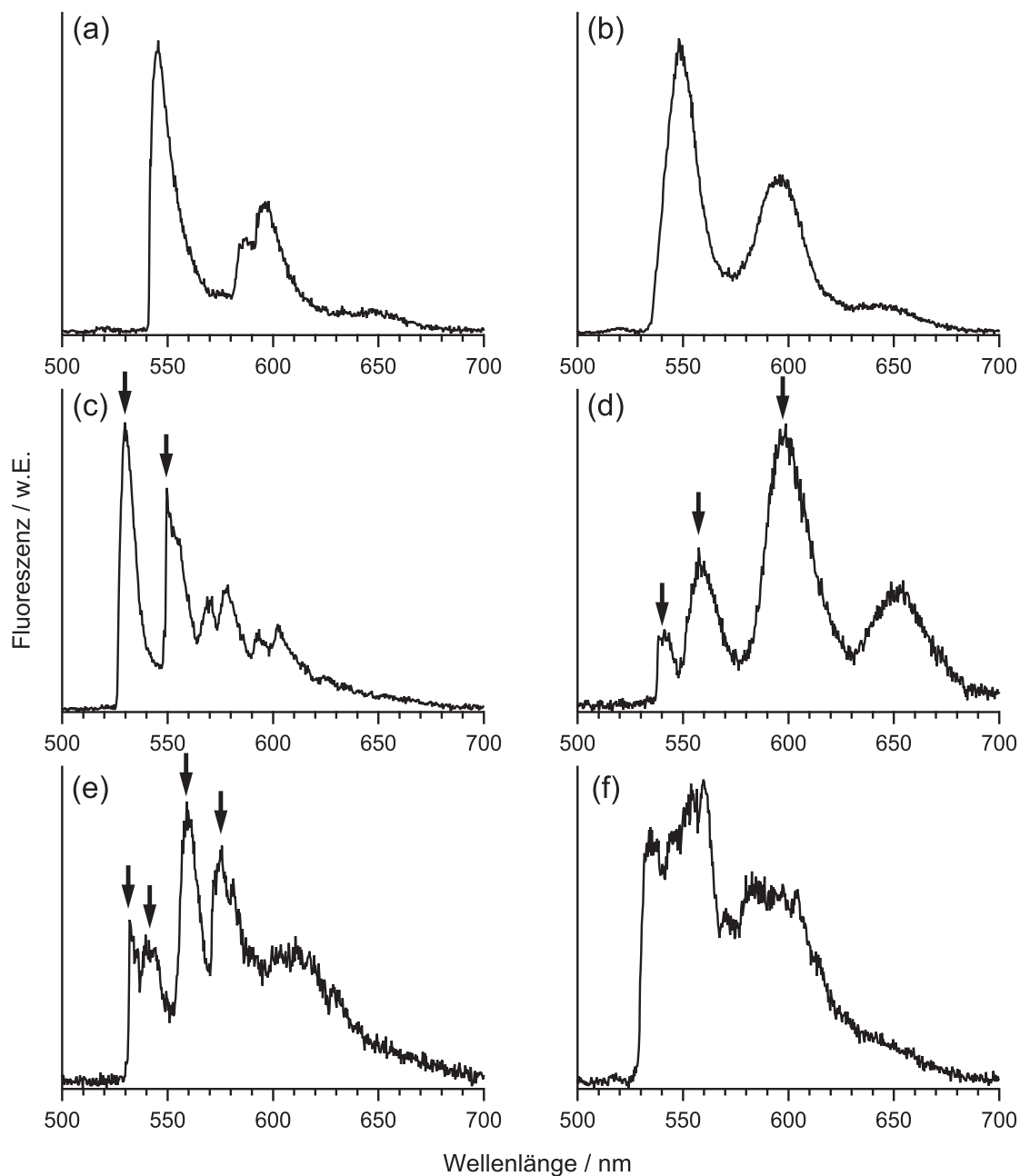


Abbildung 5.2: Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Moleküle: es sind eine (a,b), zwei (c), drei (d) bzw. vier (e) chromophore Einheiten zu erkennen. Die Anzahl der Chromophore in (f) lässt sich nicht bestimmen. ($M_w/PMMA$, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,0-1,3\text{kW/cm}^2$)

identifiziert werden können. Überlagert sich die Fluoreszenz mehrerer Chromophore spektral stark, wird eine Differenzierung zwischen den Beiträgen einzelner Einheiten schwierig. So lässt sich die genaue Emitterzahl im Falle des Spektrums in Abb. 5.2(f) nicht bestimmen.

Tabelle 5.1: Charakteristische Emissionseigenschaften von MEH-PPV unterschiedlicher Molmasse in PMMA

Fraktion	Verteilung der Emissionsmaxima			Ein-Chromophor-Spektren	Chromophore mit ZPLs
	Maximum	fwhm			
Mw1	18380 ± 35	1110 ± 85	cm ⁻¹	38 %	11 %
	544	33	nm		
Mw2	18260 ± 10	855 ± 20	cm ⁻¹	43 %	12 %
	548	26	nm		
Mw3	18245 ± 35	1050 ± 85	cm ⁻¹	26 %	10 %
	548	32	nm		
	16705 ± 95	910 ± 220	cm ⁻¹		
	599	33	nm		

Tabelle 5.2: Charakteristische Emissionseigenschaften von MEH-PPV der Fraktionen Mw1 und Mw2 in verschiedenen Wirtsmatrizen

Matrix	Verteilung der Emissionsmaxima			Ein-Chromophor-Spektren	Chromophore mit ZPLs
	Maximum	fwhm			
Mw1					
PMMA	18380 ± 35	1110 ± 85	cm ⁻¹	38 %	11 %
	544	33	nm		
Zeonex	18305 ± 25	1530 ± 60	cm ⁻¹	38 %	9 %
	546	46	nm		
Mw2					
PMMA	18260 ± 10	855 ± 20	cm ⁻¹	43 %	12 %
	548	26	nm		
PS	18240 ± 30	1060 ± 65	cm ⁻¹	31 %	5 %
	548	32	nm		
Zeonex	18165 ± 25	1370 ± 55	cm ⁻¹	21 %	13 %
	551	42	nm		

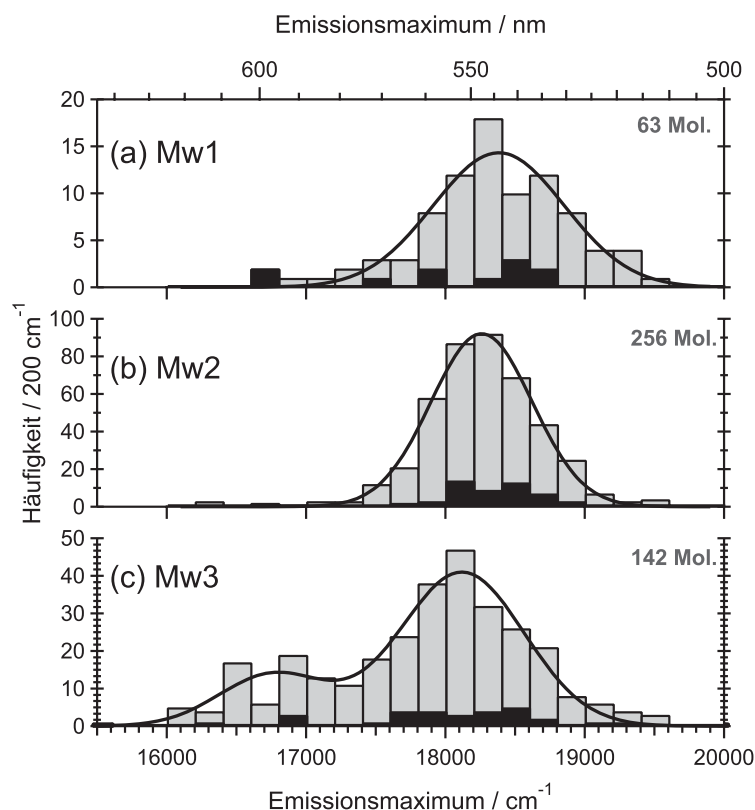


Abbildung 5.3: Verteilung der Emissionsmaxima von MEH-PPV-Chromophoren in Proben unterschiedlicher Molmasse in PMMA ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$). An die Histogramme wurden einfache Gauß-Funktionen (a,b) bzw. eine Kombination zweier Gauß-Funktionen (c) angepasst.

Die **Verteilungen der Emissionsmaxima** aller in den Emissionsspektren identifizierten Chromophore sind in den Abbn. 5.3 (Proben unterschiedlicher Molmasse in PMMA), 5.4 und 5.5 (Proben derselben Molmasse Mw2 bzw. Mw1 in unterschiedlichen Polymermatrizen) dargestellt. Die Anzahl an untersuchten Molekülen, auf denen das jeweilige Histogramm basiert, ist in den Abbildungen angegeben. An die Verteilungen wurden Gauß-Funktionen angepasst, deren Maxima und Halbwertsbreiten den Tabn. 5.1 und 5.2 zu entnehmen sind. Besonders zu beachten ist, dass die Emissionsmaxima der Probe Mw3/PMMA eine bimodale Verteilung aufweisen, die auch aus der Literatur für MEH-PPV relativ hoher Molmasse bekannt ist [60, 68, 69]. Dementsprechend wurde die Verteilung mit einer Kombination zweier Gauß-Funktionen angepasst.

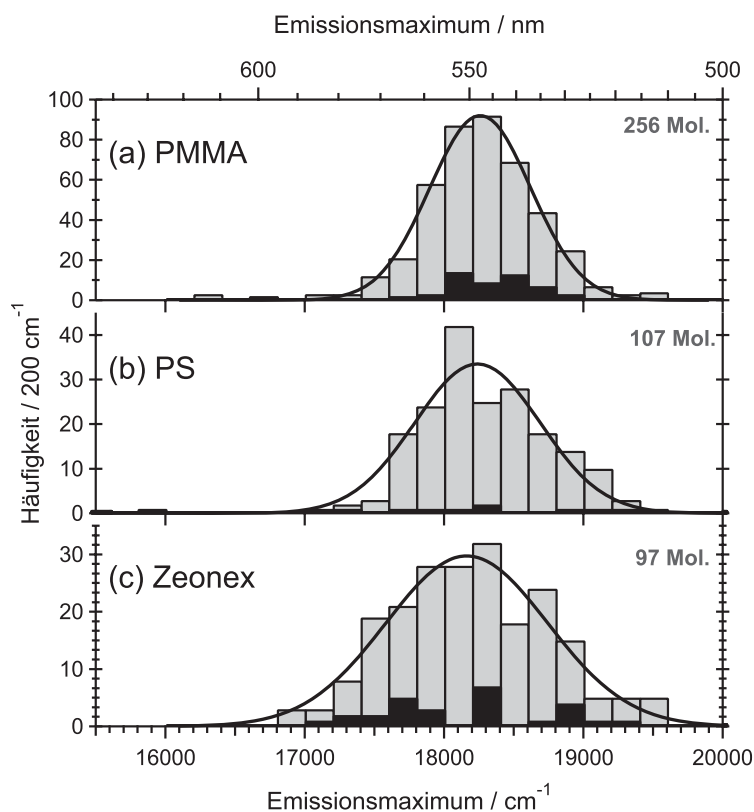


Abbildung 5.4: Verteilung der Emissionsmaxima von MEH-PPV-Chromophoren der Fraktion Mw2 in unterschiedlichen Wirtsmatrizen ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$) und daran angepasste Gauß-Funktionen

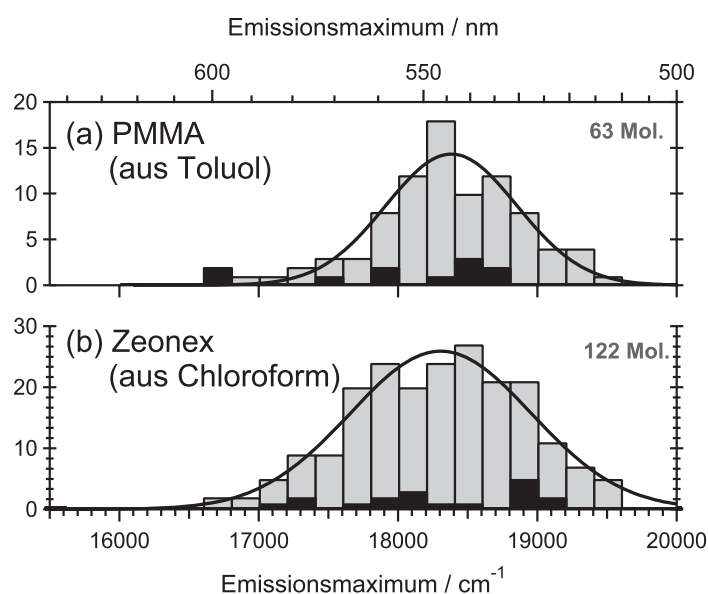


Abbildung 5.5: Verteilung der Emissionsmaxima von MEH-PPV-Chromophoren der Fraktion Mw1 in unterschiedlichen Wirtsmatrizen ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$) und daran angepasste Gauß-Funktionen. Die Proben wurden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt.

5. Fluoreszenzemission einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen

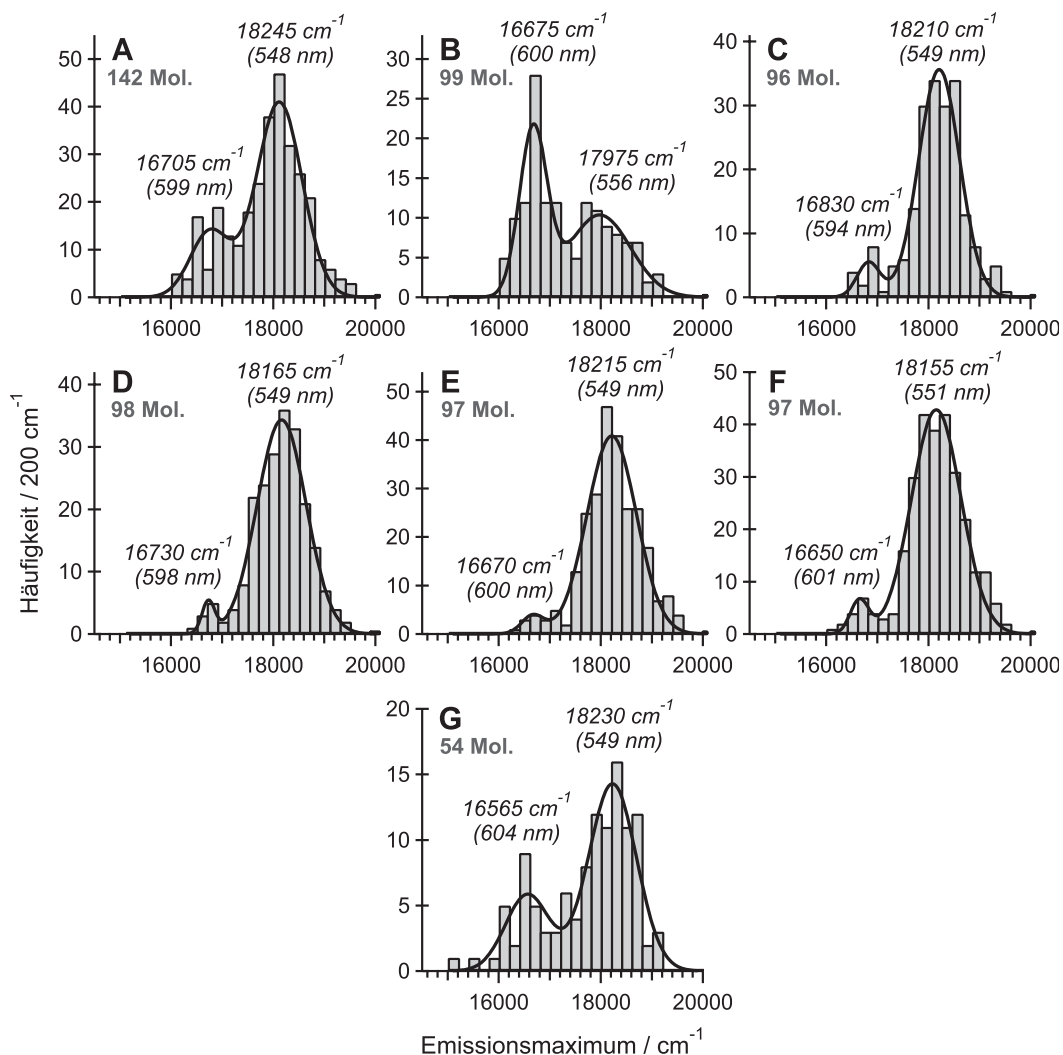


Abbildung 5.6: Verteilungen der Emissionsmaxima von MEH-PPV-Chromophoren in unterschiedlichen Proben der Fraktion Mw3 in PMMA (A-F: $\lambda_{ex} = 488\text{nm}$, G: $\lambda_{ex} = 514\text{nm}$), aus denen signifikante Unterschiede im Auftreten der „roten“ Subpopulation zu erkennen sind. Das Probenherstellungsverfahren unterschied sich hierbei lediglich in den Zeitspannen, in denen sich die Moleküle vor dem *Spin Casting* in Lösung befanden (vgl. Abb. 5.7), ein systematischer Einfluss derselben tritt jedoch nicht zu Tage. Zu den Histogrammen sind die Verteilungsmaxima der beiden Subpopulationen (bestimmt durch Anpassung einer doppelten Gauß-Funktion) sowie die Anzahl der untersuchten Moleküle angegeben.

Erstaunlicherweise war das Auftreten der o.g. „roten“ Subpopulation emittierender Chromophore bei verschiedenen Proben der Fraktion Mw3 erheblichen Schwankungen unterworfen. In Abb. 5.6 sind die Verteilungen der Emissionsmaxima aller untersuchten Proben dargestellt. Das Probenherstellungsverfahren war dabei für alle Proben identisch, bis auf die Zeitspanne, in denen sich die Moleküle vor dem *Spin Casting* in Lösung befanden. Die entsprechenden Werte können Abb. 5.7 mit der jeweiligen Konzentration an MEH-PPV und ggf. PMMA und dem Lösungsmittel-

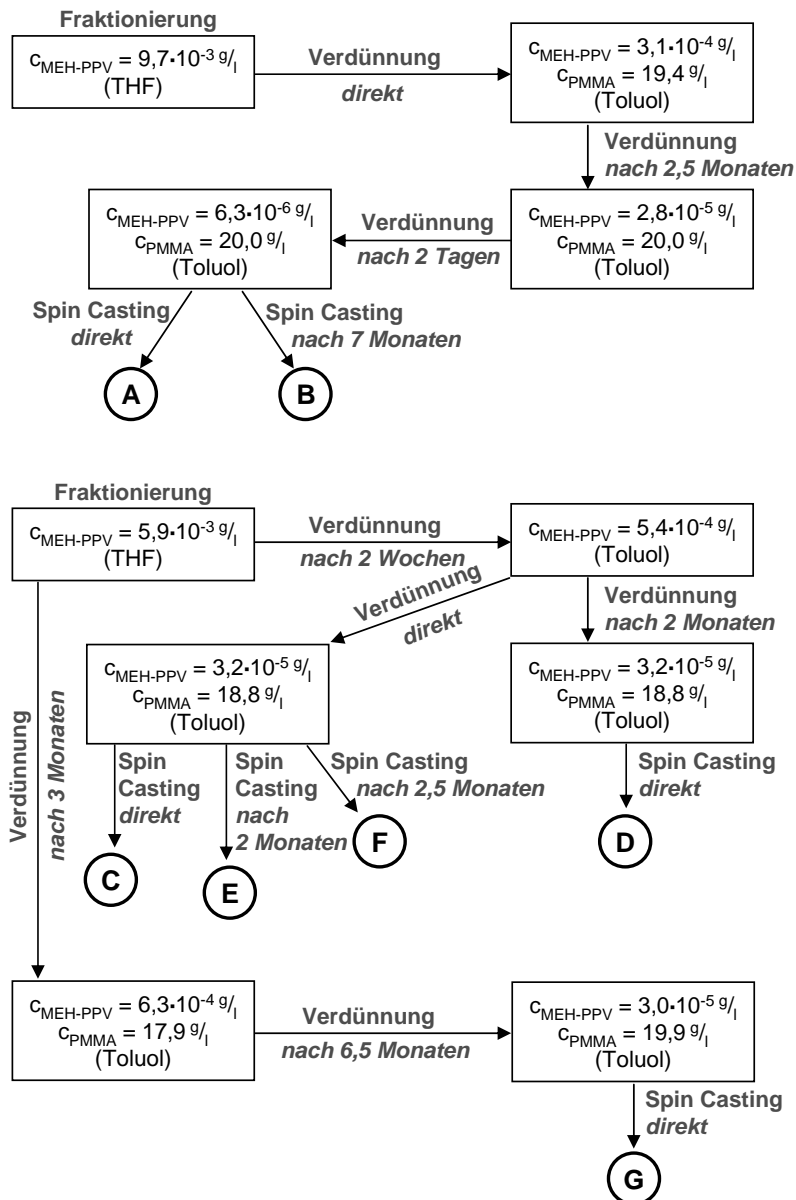


Abbildung 5.7: Behandlung von Lösungen zur Probenherstellung der Mw3-Proben, die zu einem unterschiedlichen Auftreten der „roten“ Subpopulation führten (vgl. Abb. 5.6). Die Proben sind analog zu Abb. 5.6 bezeichnet (A-G).

tel¹ entnommen werden. Die Proben sind dabei analog zu den Histogrammen in Abb. 5.6 bezeichnet. Ein systematischer Einfluss der Behandlung der Lösungen vor Probenherstellung, der zunächst als Ursache der Beobachtung vermutet wurde, konnte jedoch nicht bestätigt werden. Letztendlich bleibt der Grund für das unterschiedlich wahrscheinliche Auftreten der „roten“ Spektren unklar.

¹Das MEH-PPV war nach der GPC-Fraktionierung in THF gelöst. Im ersten Verdünnungsschritt wurde dann jeweils Toluol in großem Überschuss zugegeben - dementsprechend ist in Abb. 5.7 lediglich Toluol als Lösungsmittel angegeben, wobei streng genommen ein Lösungsmittelgemisch vorliegt.

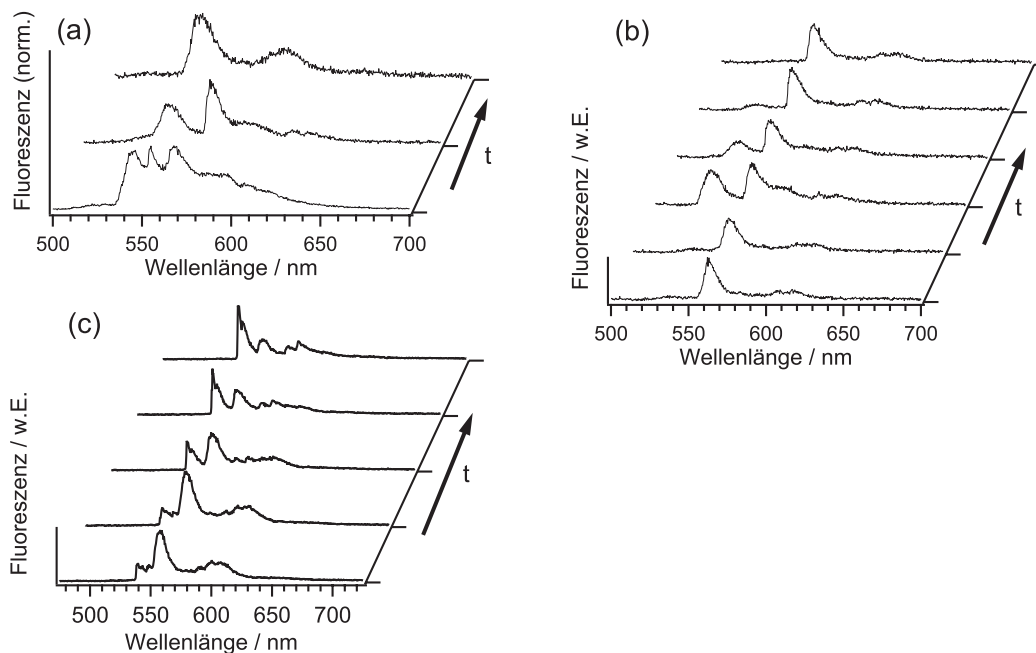


Abbildung 5.8: Beispiele für spektrale Dynamik in Serien von Emissionsspektren bezüglich der Anzahl bzw. relativen Intensität der emittierenden Chromophore. ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$, (a,b) Mw2/Zeonex, $t_{int}=30\text{s}$, $I_{ex}=0,8\text{kW/cm}^2$, (c) Mw3/PMMA, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,0\text{kW/cm}^2$)

Die Vielzahl der chromophoren Einheiten, aus denen im Rahmen des Modells der segmentierten Kette (vgl. Kap. 2.3.3) ein MEH-PPV-Molekül besteht, kann zu einem **dynamischen Verhalten** führen, dass sich neben der oben diskutierten Gesamtintensität der Fluoreszenz auch auf deren spektrale Signatur auswirken kann, insbesondere auf Anzahl bzw. Intensität der emittierenden Chromophore. Zwar wurde keine quantitative Analyse dieses Phänomens durchgeführt, es soll aber anhand einiger Beispiele illustriert werden, die in Abb. 5.8 dargestellt sind. Die Emission des Moleküls aus Abb. 5.8(a) ging ursprünglich von drei chromophoren Einheiten aus, von denen zwei im Laufe der Messung nacheinander verschwanden. Diese Beobachtung ist höchstwahrscheinlich zurückzuführen auf Photobleichen entweder der emittierenden Einheiten selber oder ihres jeweiligen Energietransferkanals, also derjenigen Chromophore, die ihre Anregungsenergie an den entsprechenden Emitter abgegeben haben. Im Laufe solcher Spektrenserien konnte jedoch nicht nur eine (u.U. schrittweise) Reduzierung der Anzahl emittierender Chromophore beobachtet werden. Die Serie in Abb. 5.8(b) ist gekennzeichnet durch die Emission eines Chromophores mit Emissionsmaximum um 560 nm, welches im Laufe der Messung lediglich leichte Intensitätsschwankungen aufweist. Zusätzlich erscheint vorübergehend die Signatur eines weiteren Chromophors mit

Emissionsmaximum um 535 nm. Da die Fluoreszenzintensität des kontinuierlich emittierenden Chromophors um 560 nm durch das Erscheinen des zweiten Emitters unbeeinflusst bleibt, liegt die Vermutung nah, dass in der Kette zwei voneinander unabhängige Domänen existieren, in denen das jeweils niederenergetischste Chromophor als Akzeptor im Energietransferprozess fungiert (also zwei unabhängige Energietransferkanäle). Für die Abwesenheit des höherenergetischen Emitters während eines Großteils des Experiments ist entweder mangelnde optische Anregung „seiner“ Energiedonoren oder eine temporäre Fluoreszenzlöschung (z.B. durch ladungstrennte Zustände [188]) verantwortlich. Deutlich seltener als solche unkorrelierten Intensitätsvariationen in multichromophoren Spektren waren Fälle zu beobachten wie der in Abb. 5.8(c). Die Emission bleibt während der ersten beiden Spektren der Serie nahezu identisch und besteht aus den Beiträgen dreier Chromophore mit Emissionsmaxima um 540 nm, 549 nm und 559 nm. Dann jedoch setzt eine merkliche Veränderung ein. Wesentlich interessanter als das Verschwinden des mittleren Chromophors ist die Intensitätsänderung der beiden anderen: Während die Intensität des „roten“ abnimmt, steigt diejenige des „blauen“ simultan dazu an. Ein solches Verhalten ist für den Fall zu erwarten, dass einige der „Donor“-Chromophore ihren Energieakzeptor im Laufe der Messung wechseln (also von einem Energietransferkanal in einen anderen übergehen), was z.B. aufgrund von lichtinduzierten Reorientierungen der Kettensegmente denkbar ist.

Bereits aus den Emissionsspektren in den Abbn. 5.2 und 5.8 ist eine große Variationsbreite der Formen der Emissionsspektren zu erkennen. Besonders interessant bei Tieftemperaturuntersuchungen ist die Frage, ob rein elektronische **Nullphononenübergänge** (ZPLs, vgl. Kap. 2.1) experimentell zugänglich sind. Solche ZPLs konnten in der Tat bei einem Teil der Emissionsspektren von MEH-PPV beobachtet werden, während die Mehrzahl der emittierenden Chromophore verbreiterte Spektren ohne scharfe Strukturen zeigte - Beispiele sind in Abb. 5.9 dargestellt. Das Ein-Chromophor-Emissionsspektrum in Abb. 5.9(a) lässt eine intensive scharfe Linie am hochenergetischen Ansatz erkennen - die Nullphononenlinie des $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergangs. In Abb. 5.9(b) treten zwei Emitter auf, von denen einer eine Nullphononenlinie zeigt, während der andere ein deutlich verbreitertes Spektrum aufweist. Die Beispiele in Abb. 5.9(c,d) veranschaulichen, dass auch bei Emissionsspektren ohne ZPL eine deutliche Variationsbreite bezüglich der Spektralform (insbesondere der Bandenbreiten) auftrat. Die Anteile an Chromophoren, deren Emissionsspektren eine ZPL offenbarten, können für die untersuchten

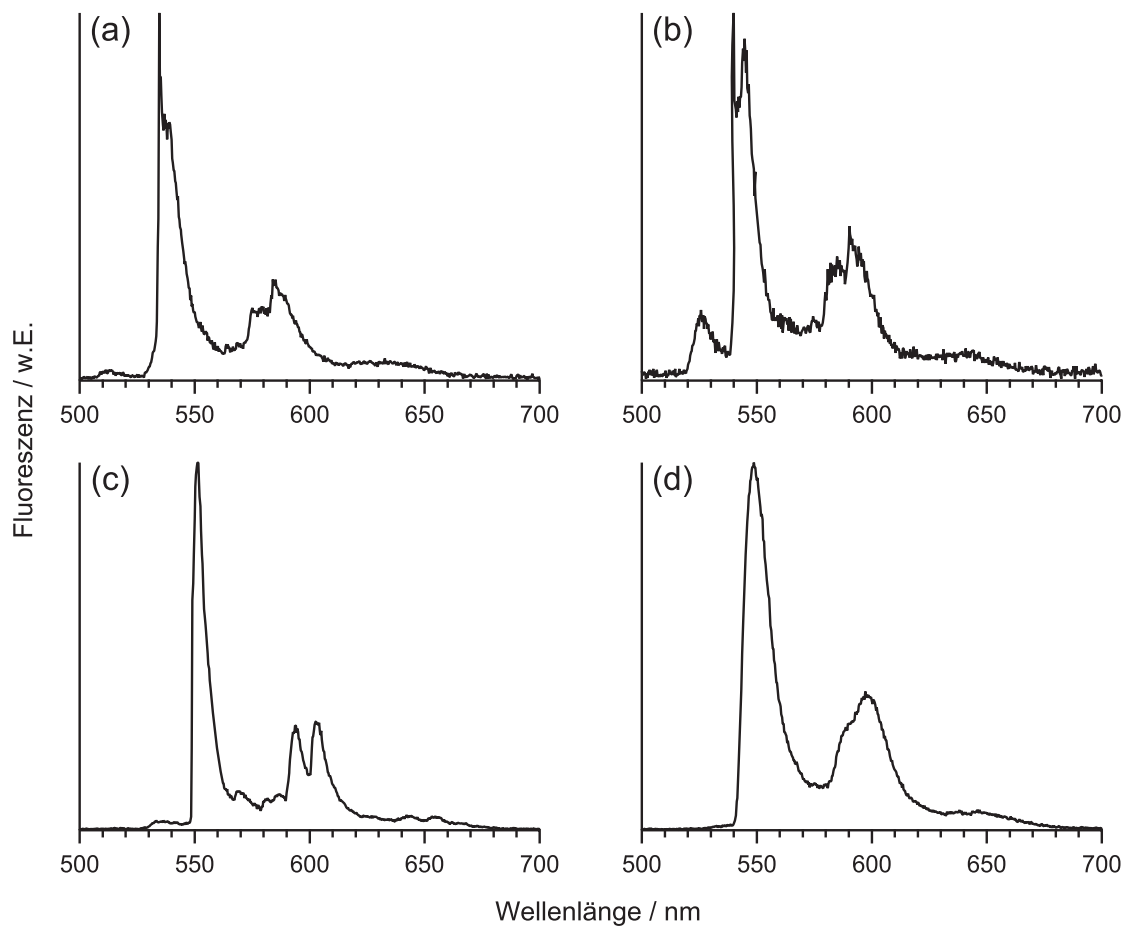


Abbildung 5.9: Emissionsspektren von MEH-PPV-Molekülen: In (a,b) treten Nullphononenlinien auf, während die Spektren in (c,d) eine verbreiterte Form aufweisen. ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$, Mw2/PMMA, (a) $t_{int}=30\text{s}$, (b-c) $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,1-1,2\text{kW/cm}^2$)

Systeme den Tabn. 5.1 und 5.2 entnommen werden. Die Verteilungen der Emissionsmaxima der Chromophore mit ZPL sind in den Histogrammen der Abbn. 5.3, 5.4 und 5.5 hervorgehoben. Es wird dabei deutlich, dass das Auftreten von ZPLs in keinem Fall mit der spektralen Position innerhalb der inhomogenen Verteilung in Zusammenhang steht. Photodegradation der Polymerkette kann auf dieser Grundlage als Ursache für das Auftreten der ZPLs ausgeschlossen werden, da dieser Effekt zu einer signifikanten Blauverschiebung der ZPLs führen sollte [61].

Eine veränderliche Form der Emissionsspektren im Laufe der Aufnahmen einer Spektrenserie konnte nicht nur im Zusammenhang mit multichromophorer Emission bezüglich der relativen Intensitäten der Spektren einzelner Chromophore bzw. der Anzahl der in den Spektren zu erkennenden Chromophore beobachtet werden (vgl. S. 106). Auch die Form des Emissionsspektrums eines einzelnen Chromophors konnte im Laufe einer solchen Spektrenserie mitunter deutliche Variatio-

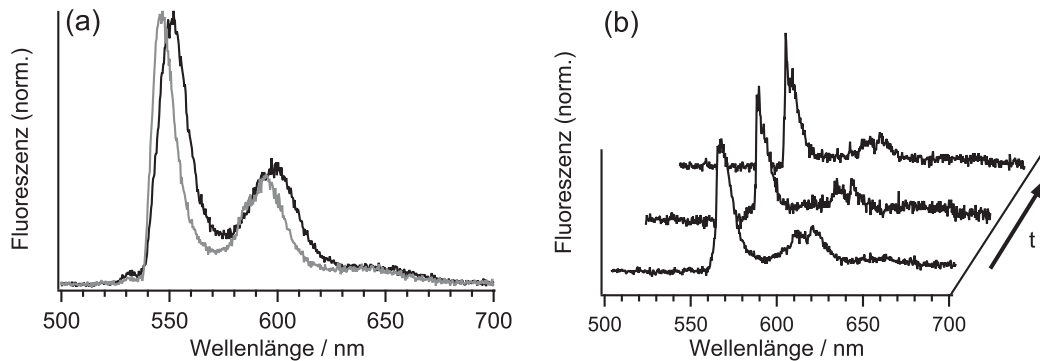


Abbildung 5.10: (a) Zwei nacheinander aufgenommenen Emissionsspektren eines MEH-PPV-Moleküls: Es tritt eine Verschiebung des Emissionsmaximums sowie eine Veränderung der Bandenbreite auf. (b) Serie von Emissionsspektren eines MEH-PPV-Moleküls: Das Spektrum eines Chromophors erscheint zunächst verbreitert, später ist eine ZPL zu erkennen. ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, (a) Mw2/PMMA, $I_{ex}=1,2\text{kW/cm}^2$ (b) Mw3/PMMA, $I_{ex}=1,0\text{kW/cm}^2$)

nen aufweisen. In Abb. 5.10(a) sind zwei nacheinander aufgenommenen Emissionsspektren eines MEH-PPV-Moleküls dargestellt. Neben der Verschiebung des Emissionsmaximums um ca. 5 nm ist eine Veränderung der Bandenbreite von 17 nm (schwarzes Spektrum) auf 13 nm (graues Spektrum) festzustellen. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, dass Nullphononenlinien bei mehrfacher Aufnahme des Emissionsspektrums eines Moleküls in vielen Fällen nur in einem gewissen Teil der Spektren auftraten. Abb. 5.10(b) zeigt eine Spektrenserie eines Moleküls, dessen Fluoreszenz von einem einzigen Chromophor ausgeht. Das erste Emissionsspektrum weist eine verbreiterte Form auf, das letzte Spektrum offenbart eine scharfe ZPL. Diese Beobachtungen weisen auf den Einfluss spektraler Diffusion auf die Emissionsspektren hin, was auch zu einem „Verschmieren“ einer ZPL führen kann.

Die Nullphononenlinien konnten in hochaufgelösten Emissionsspektren (G1800) genauer untersucht werden, wobei Linienbreiten bis minimal $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wurden, was dem Auflösungsvermögen dieser Methode entspricht und somit nur eine obere Grenze der tatsächlichen Linienbreite darstellt. Der Wert ist jedoch um eine Größenordnung geringer als bisherige Abschätzungen der homogenen Linienbreite von MEH-PPV-Chromophoren in der Literatur [55]. In Abb. 5.11 ist das hochaufgelöste Emissionsspektrum des elektronischen Ansatzes des Chromophors mit ZPL aus Abb. 5.9(b) dargestellt - die Linienbreite der klar von der Phononen-seitenbande (PSB) separierten ZPL wurde in diesem Fall zu $3,2\text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

In den hochaufgelösten Emissionsspektren wurde jedoch deutlich, dass die ZPLs

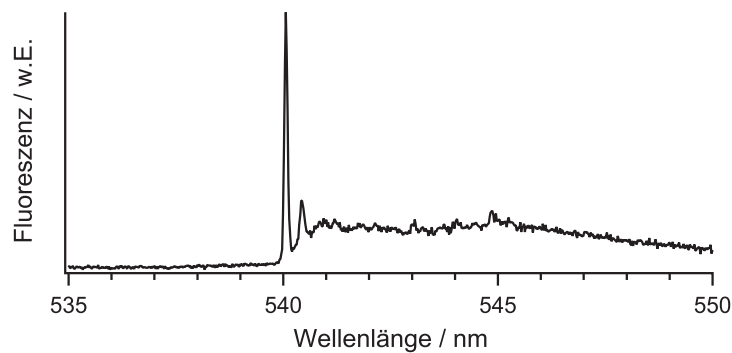


Abbildung 5.11: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls: Die Nullphononenlinie ist klar von der Phononenseitenbande abgesetzt. Das niedrigaufgelöste Spektrum desselben Moleküls ist in Abb. 5.9(b) dargestellt - auch dort ist eine ZPL zu erkennen. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{im}=30\text{s}$, $I_{ex}=1,2\text{kW/cm}^2$)

in den meisten Fällen deutlicher spektraler Diffusion - also einer Änderung der spektralen Lage im Laufe der Zeit (vgl. Kap. 2.1) - unterworfen sind, so dass die Aufnahme eines Spektrums mit stabiler Linie mit auflösungslimitierter Breite und klar abgesetzt von der Phononenseitenbande wie in Abb. 5.11 nur in den seltensten Fällen möglich war. In Abb. 5.12 sind einige Beispiele für typische hochaufgelöste Emissionsspektren zusammen mit ihren Pendants in Niedrigauflösung dargestellt. Das niedrigaufgelöste Spektrum aus Abb. 5.12(a) weist eine ZPL auf, im hochaufgelösten Spektrum (Abb. 5.12(b)) erscheinen mehrere Linien, hervorgerufen durch spektrale Diffusion. Der Effekt der spektralen Diffusion kann so stark werden, dass die ZPL nur noch im hochaufgelösten Spektrum (mehrfach) erscheint (Abb. 5.12(d)), während sie bei niedriger Auflösung nicht mehr aufzulösen ist (Abb. 5.12(c)). Aus diesem Grunde sind die Prozentzahlen des Auftretens von ZPLs aus den Tabn. 5.1 und 5.2, die auf der Grundlage von Emissionsspektren niedriger Auflösung ermittelt wurden, lediglich als untere Grenzen anzusehen. Sie sollten jedoch einigermaßen vernünftige Abschätzungen liefern, denn die Beobachtung von ZPLs in niedrig- und hochaufgelösten Spektren war klar korreliert: in 86 % von 36 Fällen mit ZPL in Niedrigauflösung traten auch scharfe Strukturen in der Hochauflösung auf und in 75 % von 12 Fällen mit verbreitertem niedrigaufgelöstem Spektrum war auch in der Hochauflösung lediglich eine breite Bande ohne scharfe Linien zu erkennen. Ein Beispiel für letzteren Fall ist in Abb. 5.12(e,f) dargestellt.

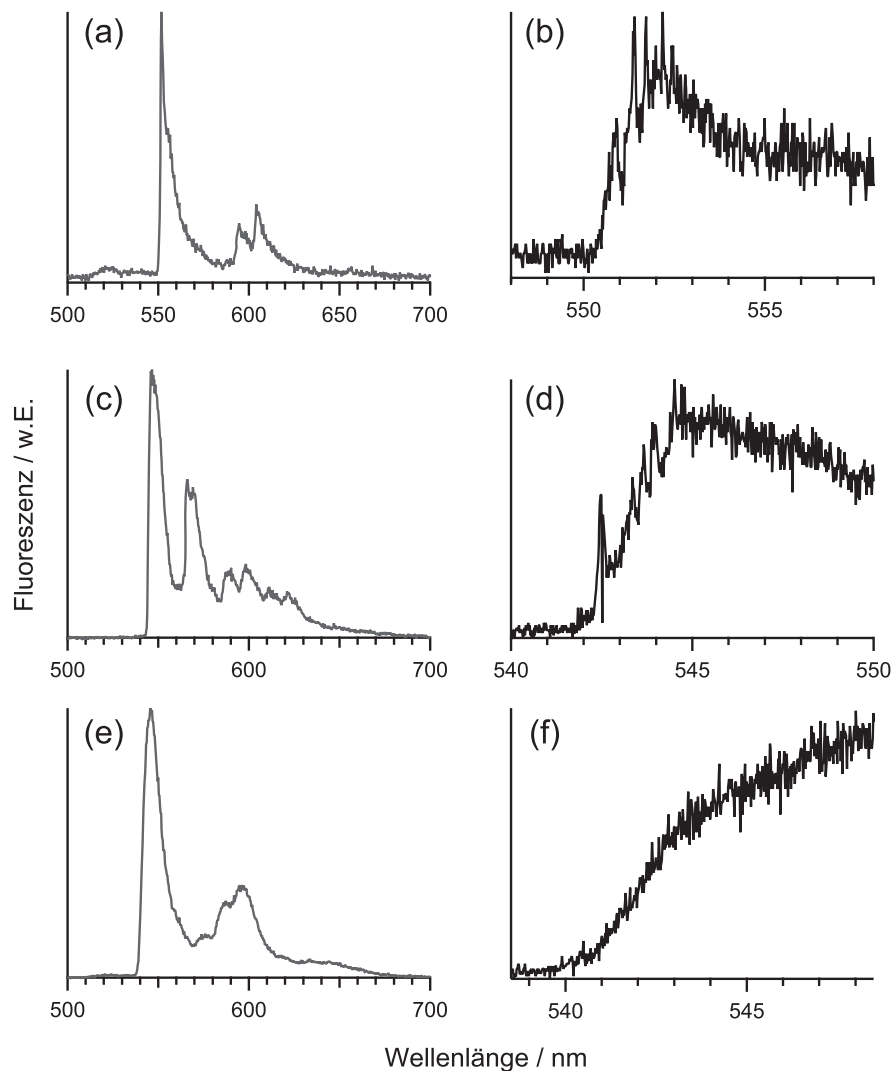


Abbildung 5.12: Emissionsspektren von drei MEH-PPV-Molekülen (untereinander dargestellt) mit niedriger (links) und hoher (rechts) spektraler Auflösung. In den hochauflösten Spektren in (b,d) sind mehrere Linien zu sehen, die durch eine spektral diffundierende ZPL hervorgerufen werden, während in (f) lediglich ein verbreiteter Bandenansatz zu erkennen ist. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, (a,c,e) $t_{int}=20\text{s}$, (b,d,f) $t_{int}=30\text{s}$, $I_{ex}=1,1-1,3\text{kW/cm}^2$)

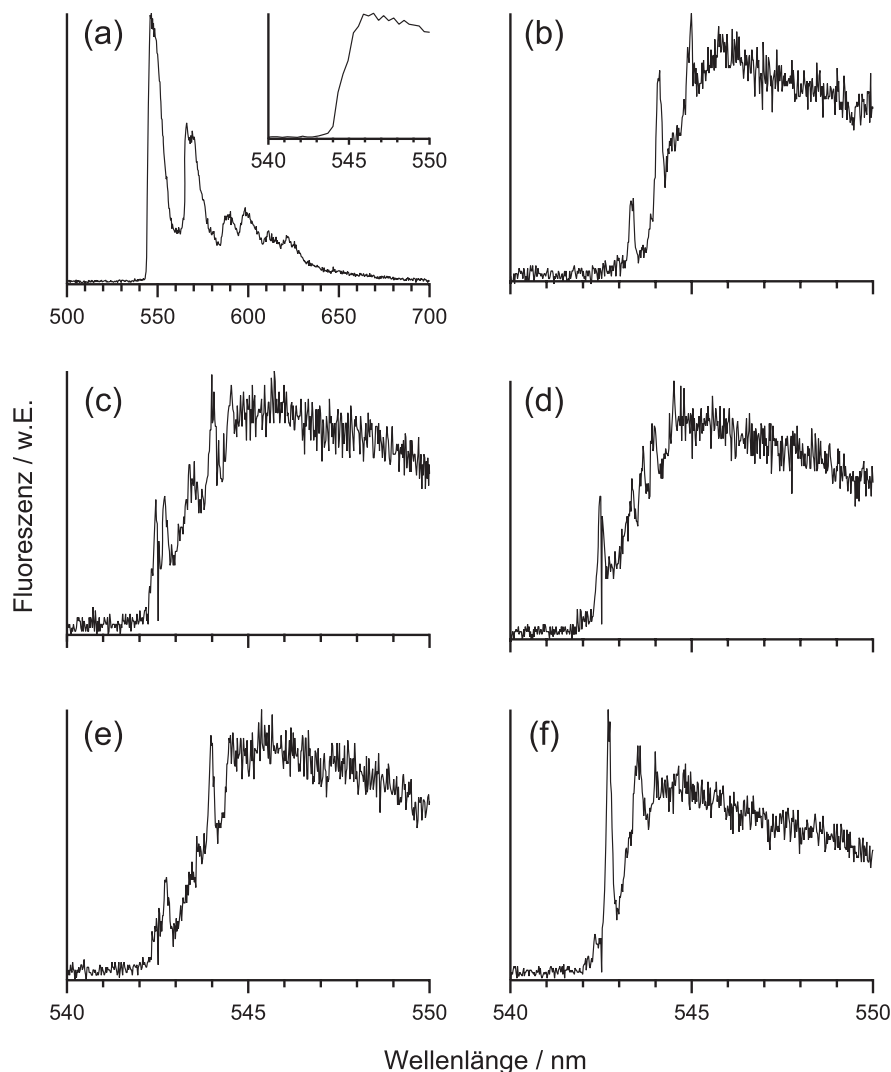


Abbildung 5.13: (a) Emissionsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls mit niedriger spektraler Auflösung. Die eingesetzte Graphik zeigt eine vergrößerte Darstellung des elektronischen Ansatzes des höherenergetischen Chromophores. Der gleiche Ausschnitt ist in (b-f) wiederholt mit hoher spektraler Auflösung aufgenommen und offenbart eine ZPL, die spektraler Diffusion unterworfen ist. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, (a) $t_{int}=20\text{s}$, (b-f) $t_{int}=30\text{s}$, $I_{ex}=1,1\text{kW/cm}^2$)

Da es sich bei der spektralen Diffusion um einen stochastischen Prozess handelt, ändern sich typischerweise Anzahl und spektrale Lage der Linien bei der Aufnahme einer Serie von hochaufgelösten Emissionsspektren - bei den Spektren aus Abb. 5.12 handelt es sich lediglich um typische Beispiele aus solchen Serien. Am Fall des Moleküls aus Abb. 5.12(c,d) ist dies in Abb. 5.13 verdeutlicht. Das niedrigauflöste Spektrum (G150) (Abb. 5.13(a)) zeigt die Emission zweier Chromophore. Im Spektralbereich um den Ansatz des höherenergetischen Chromophors wurde eine Serie von hochaufgelösten Spektren aufgenommen (Abb. 5.13(b-f)), wobei jedes Spektrum scharfe Linien variierender Anzahl und spektraler Lage erkennen

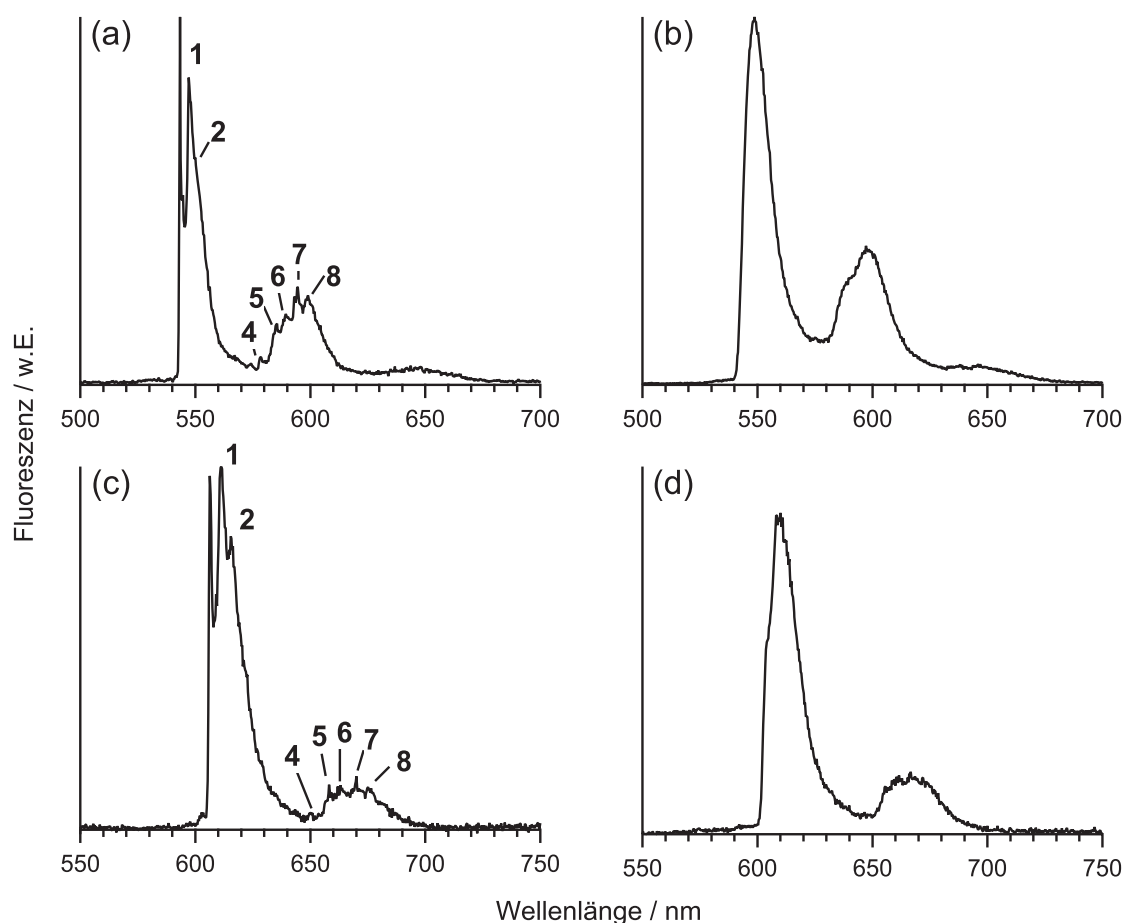


Abbildung 5.14: Emissionsspektren der Probe Mw2/PMMA (a,b) und der „roten“ Subpopulation der Probe Mw3/PMMA (c,d). Die Energien der in (a,c) gekennzeichneten Schwingungsmoden sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. ($\lambda_{ex}=488\text{nm}$, (a) $t_{int}=30\text{s}$, (b-d) $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,1-1,3\text{kW/cm}^2$)

lässt - die durch spektrale Diffusion „wandernde“ ZPL. Diese stark spektral diffundierende Linie ist bei Verwendung von G150 nicht aufzulösen, was zu einem verbreiterten Spektrenansatz führt (vgl. die vergrößerte Darstellung in Abb. 5.13(a)).

Die Frage nach der Natur der „roten“ Subpopulation bei höherem Molekulargewicht (vgl. Abb. 5.3) wird im Laufe dieser Arbeit an verschiedenen Stellen auftreten. Erste Rückschlüsse können aus dem Vergleich der beobachteten Emissionsspektren gezogen werden. Was Formen und Vielfalt der Spektren betrifft, konnte hier nämlich kein qualitativer Unterschied gefunden werden. Diese Ähnlichkeit wird in den Abbn. 5.14 und 5.15 demonstriert, wo Beispielspektren der „roten“ Subpopulation der Fraktion Mw3 mit Spektren der Fraktion Mw2 (Abb. 5.14) sowie der „blauen“ Subpopulation der Fraktion Mw3 (Abb. 5.15) einander gegenübergestellt sind. Es sind jeweils Spektren mit scharfer ZPL neben deutlich verbrei-

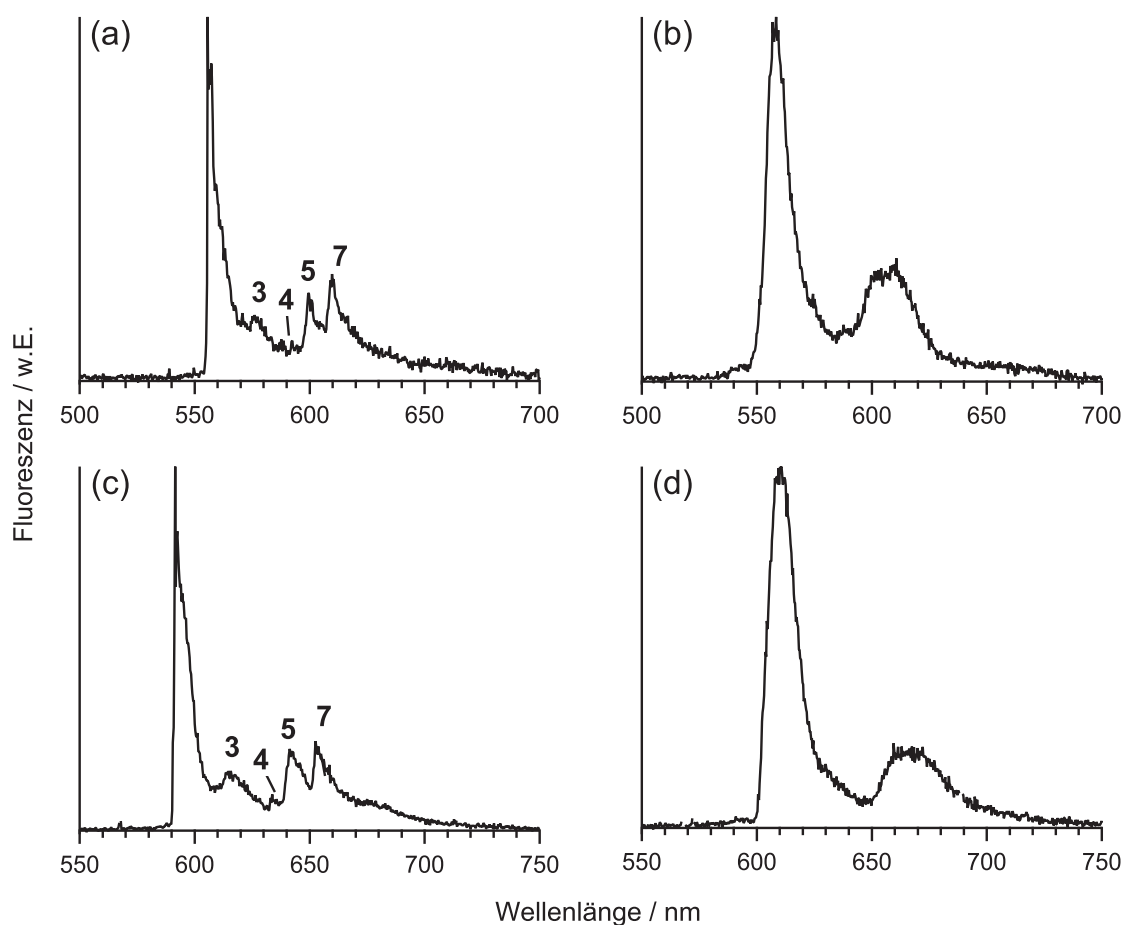


Abbildung 5.15: Emissionsspektren aus der „blauen“ (a,b; $\lambda_{ex}=488\text{nm}$) und der „roten“ (c,d; $\lambda_{ex}=568\text{nm}$) Subpopulation der Probe Mw3/PMMA. Die Energien der in (a,c) gekennzeichneten Schwingungsmoden sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. ($t_{int}=20\text{s}$, (a,b) $I_{ex}=1,1-1,4\text{kW/cm}^2$, (c,d) $I_{ex}=0,3\text{kW/cm}^2$)

terten zu beobachten. Aus der klaren Vibrationsstruktur, welche die Spektren aus Abb. 5.14(a,c) und Abb. 5.14(a,c) aufweisen, lassen sich Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes ermitteln, die in Tab. 5.3 angegeben sind. Die Werte stimmen gut mit in der Literatur veröffentlichten Vibrationsmoden einzelner MEH-PPV-Chromophore überein [56] und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen „blauen“ und „roten“ Chromophoren festzustellen.

In Bezug auf Emissionsspektrenform von einzelnen MEH-PPV-Ketten sind von anderen Gruppen stark diskrepante Beobachtungen veröffentlicht worden, insbesondere was das Auftreten von ZPLs betrifft. So berichtet die Gruppe um Paul F. Barbara deutlich verbreiterte Spektren von MEH-PPV in PMMA bei einer Temperatur um 20 K [44, 60, 69], während Schindler et al. ZPLs bei MEH-PPV in Polystyrol bei 5 K beobachten konnten [55, 56]. Die Vermutung liegt nahe, dass diese unter-

Tabelle 5.3: Vibrationsmoden von „blauen“ und „roten“ MEH-PPV-Chromophoren aus Abb. 5.14(a,c) und Abb. 5.15(a,c) und Vergleich mit Literaturwerten (in cm^{-1})

	1	2	3	4	5	6	7	8
Abb. 5.14								
blau (Mw2)	127	221	-	1111	1315	1434	1577	1710
rot (Mw3)	135	244	-	1116	1301	1415	1570	1681
Abb. 5.15								
blau (Mw3)	-	-	638	1109	1312	-	1596	-
rot (Mw3)	-	-	641	1126	1312	-	1583	-
aus [56]	116	238	567	1170	1300	1390	1547	-

schiedlichen Befunde in verschiedenen experimentellen Bedingungen begründet liegen. Dabei springt direkt die Temperatur als möglicher kritischer Faktor ins Auge, die einen Einfluss auf die homogene Linienbreite, die lineare Elektron-Phonon-Kopplung (Debye-Waller-Faktor) sowie das Ausmaß spektraler Diffusion ausübt (vgl. Kap. 2.1) und sich damit auf vielfältige Weise auf die Möglichkeit der Beobachtung von ZPLs auswirken kann. Um den **Einfluss der Temperatur** auf das Auftreten von ZPLs zu überprüfen, wurden Emissionsexperimente im He-Gasstrom bei 20 K an 72 MEH-PPV-Ketten der Fraktion Mw2 in PMMA durchgeführt. Tatsächlich erwies sich der Anteil an Chromophoren, deren Emissionsspektrum scharfe Strukturen zeigten, bei dieser Temperatur mit 4 % im Vergleich zu den Messungen in flüssigem Helium (12 %) als deutlich reduziert. Ein Beispiel ist in Abb. 5.16(a) dargestellt. Vom gleichen Molekül wurden hochaufgelöste Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abb. 5.16(b)). Bei 2 K tritt eine scharfe ZPL auf mit einer Linienbreite von $3,9 \text{ cm}^{-1}$ (nahe dem experimentellen Auflösungsvermögen), während bei 20 K reproduzierbar lediglich ein leicht strukturierter Ansatz des Spektrums zu erkennen ist, der wohl durch eine deutlich vergrößerte Linienbreite hervorgerufen wird. Dieses Verhalten - das Verschwinden scharfer Linien in hochaufgelösten Emissionsspektren bei Erhöhung der Temperatur auf 20 K - trat bei vier von insgesamt fünf Chromophoren auf, bei denen eine solche Sequenz gemessen wurde. Nur in einem einzigen Fall konnte auch noch bei 20 K eine scharfe Linie aufgenommen werden, die erst bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 30 K nicht mehr zu beobachten war.

Um den Einfluss der spektralen Diffusion auf die Spektrenform zu untersuchen, wurden Serien von Emissionsspektren desselben Moleküls mit **unterschiedlichen Integrationszeiten** aufgenommen. Dabei konnte keine offensichtliche Korrelation

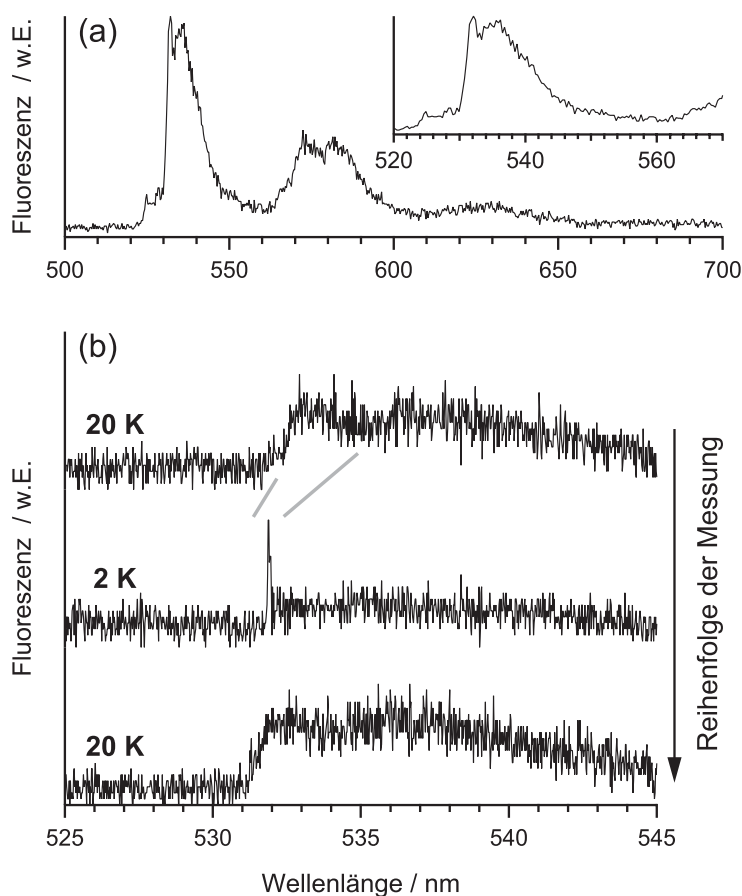


Abbildung 5.16: (a) Niedrigaufgelöstes Emissionsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls bei 20 K, (b) Zugehörige hochaufgelöste Emissionsspektren bei wechselnder Temperatur: Eine scharfe ZPL tritt bei 2 K, nicht jedoch bei 20 K auf. ($M_w2/PMMA$, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=0,5\text{kW/cm}^2$)

der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von ZPLs mit der Integrationszeit festgestellt werden. Stattdessen trat ein Einfluss derselben auf die Bandenbreite von Emissionsspektren ohne ZPL zutage. Um diese zu charakterisieren, wurde die (0-0)-Bande mittels einer Kombination aus drei Gauß-Funktion beschrieben und die Halbwertsbreite der resultierenden Anpassung bestimmt. Diese Prozedur erfolgte automatisiert, da die Serien (v.a. bei der kürzesten gewählten Integrationszeit von 0,1 - 1 s) eine Vielzahl von Spektren umfassten. In Abb. 5.17 sind Emissionsspektren eines Moleküls mit Integrationszeiten 20 s, 5 s und 1 s und die Anpassungen an die (0-0)-Bande dargestellt. Als Beispiele wurden aus den Serien Spektren ausgewählt, deren Bandenbreite dem Mittelwert für die jeweilige Integrationszeit entspricht. Die Halbwertsbreiten der Anpassungen verkleinern sich in diesem Beispiel von 16 nm ($t_{int} = 20\text{ s}$) über 12 nm ($t_{int} = 5\text{ s}$) auf 9 nm ($t_{int} = 1\text{ s}$). Von 22 auf diese Weise untersuchten Molekülen der M_w2 -Fraktion in PMMA zeigten 12 eine Verschmälerung des Spektrums bei Verkürzung der Integrationszeit. Bei 7

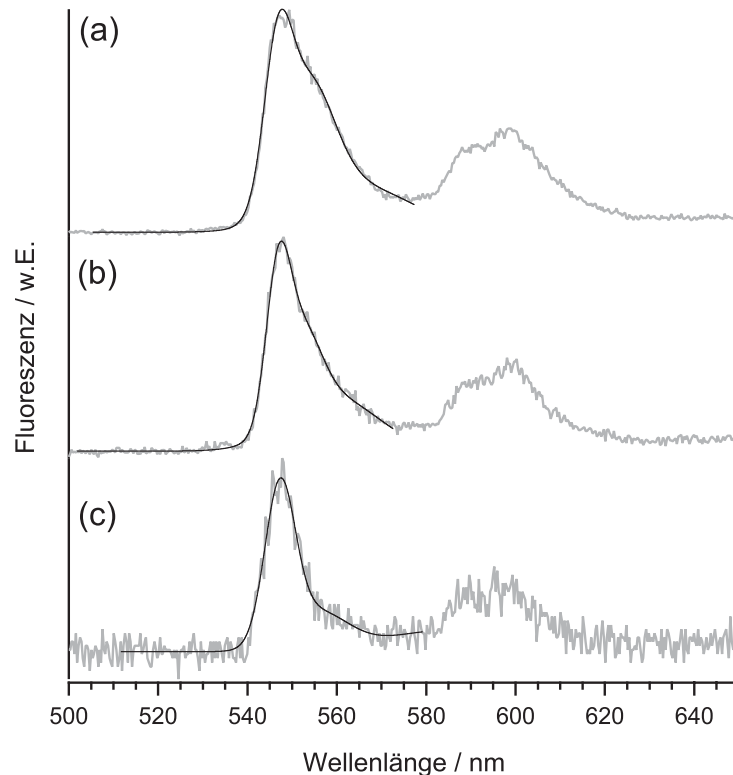


Abbildung 5.17: Emissionsspektren eines MEH-PPV-Moleküls mit unterschiedlichen Integrationszeiten: (a) $t_{int} = 20$ s, (b) $t_{int} = 5$ s, (c) $t_{int} = 1$ s. Die schwarze Kurve resultiert aus Kombinationen dreier Gauß-Funktionen, die an die Banden angepasst wurden. Es ist eine deutliche Verringerung der Spektrenbreite mit abnehmender Integrationszeit zu erkennen. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488$ nm, $I_{ex}=1,2$ kW/cm²)

Molekülen war keine signifikante Abhängigkeit der Spektrenbreite von der Integrationszeit (im untersuchten Zeitbereich) festzustellen, 3 Moleküle zeigten eher einen entgegengesetzten Trend. Das bei der Mehrzahl der Moleküle gefundene Verhalten deutet auf einen Einfluss spektraler Diffusion auf die Spektrenbreite hin.

Das Ausmaß an (lichtinduzierter) spektraler Diffusion sollte signifikant von der eingestrahlten Laserleistung abhängen, deren Einfluss auf die Emissionsspektren an der Mw2-Fraktion in PMMA überprüft wurde. Die **Anregungsintensität** wurde dabei maximal im Bereich von ca. 7 W/cm² bis 7 kW/cm² variiert, wobei die Grenzen nach oben durch die Photostabilität der MEH-PPV-Ketten, nach unten durch die Stärke des Fluoreszenzsignals gesetzt wurden. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei einer Analyse der Bandenbreiten der Emissionsspektren von 29 Molekülen ohne ZPL wie auf S. 116 beschrieben trat kein dominanter Trend zu größeren Breiten bei höherer Anregungsleistung auf.

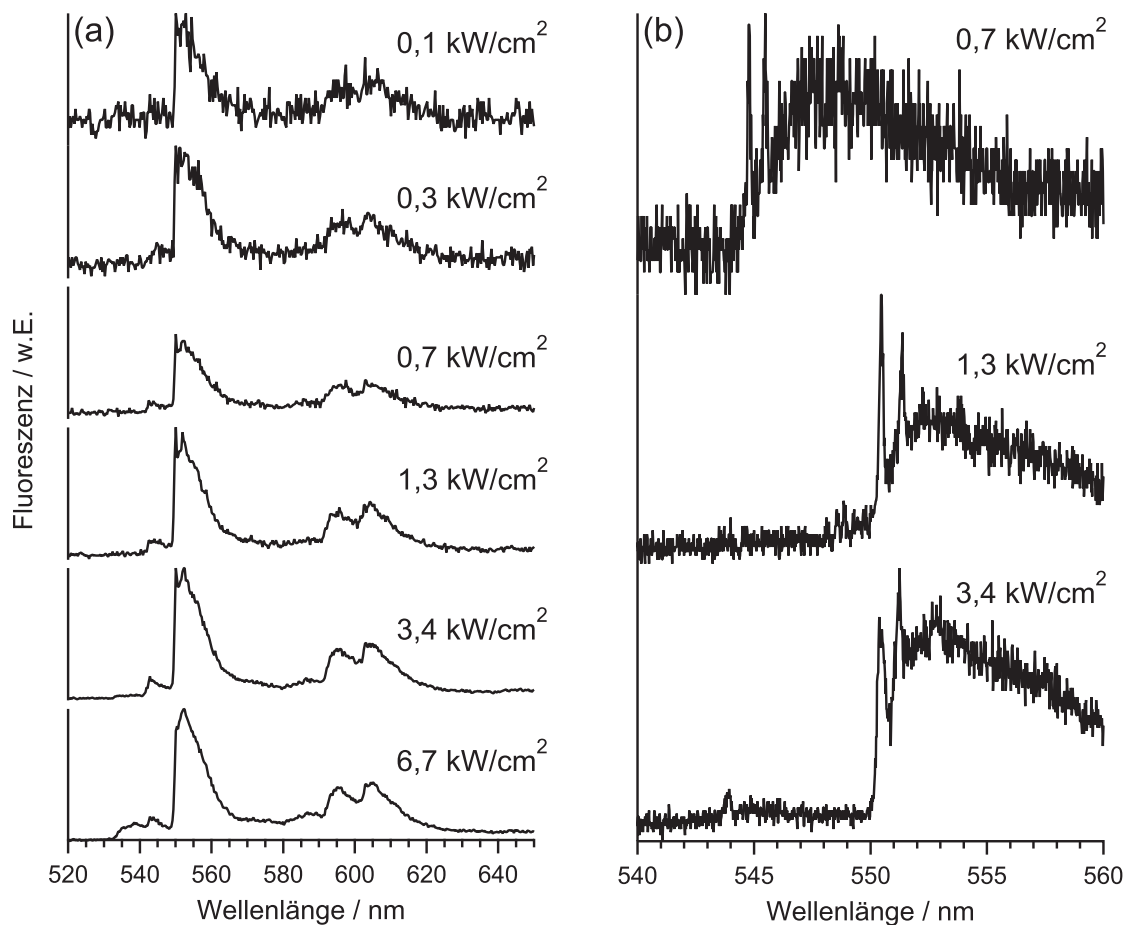


Abbildung 5.18: Emissionsspektren eines MEH-PPV-Moleküls mit niedriger (a) und hoher (b) spektraler Auflösung bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten. (Mw2/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$)

- In vier von 13 Fällen war eine ZPL zu beobachten, die bei Erhöhung der Anregungsleistung verschwand - dies war bei $0,7\text{ kW/cm}^2$, $1,3\text{ kW/cm}^2$, $3,4\text{ kW/cm}^2$ bzw. $6,7\text{ kW/cm}^2$ der Fall. Ein Beispiel ist in Abb. 5.18(a) dargestellt: Bei Anregungsleistungen zwischen $0,1$ und $3,4\text{ kW/cm}^2$ ist eine ZPL bei ca. 550 nm zu erkennen, die bei einer Leistung von $6,7\text{ kW/cm}^2$ verschwunden ist. Infolge von Photobleichen der entsprechenden Chromophore konnte die Reproduzierbarkeit dieser Beobachtung in keinem Fall überprüft werden.
- In hochaufgelösten Emissionsspektren konnte mit steigender Anregungsleistung keine erhöhte Sprunghäufigkeit, also eine scheinbare Vermehrung der Linien im Spektrum, beobachtet werden. Allerdings wirkte sich die Anregungsleistung bei vier von fünf daraufhin untersuchten Molekülen auf die Breite der ZPL aus. Ein Beispiel zeigt Abb. 5.18(b), wo die Linienbreite von 6 cm^{-1} bei $0,7\text{ kW/cm}^2$ über 9 cm^{-1} bei $1,3\text{ kW/cm}^2$ auf 16 cm^{-1} bei $3,4\text{ kW/cm}^2$ wächst.

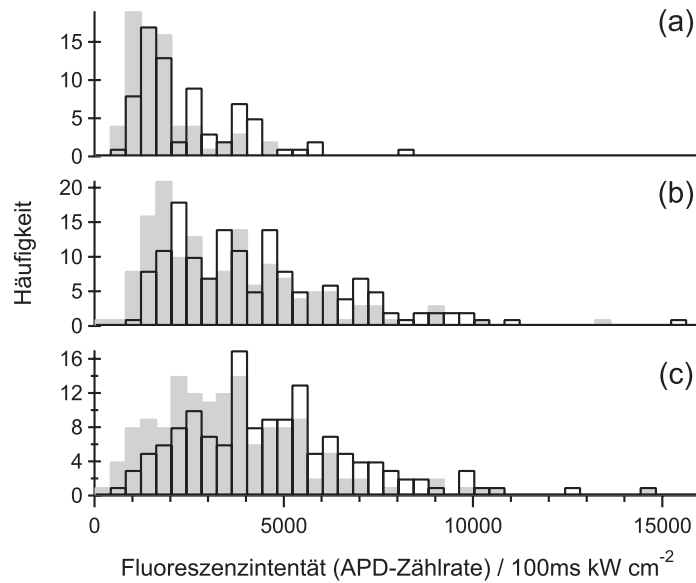


Abbildung 5.19: Verteilungen der Fluoreszenzintensität einzelner MEH-PPV-Ketten aus Proben unterschiedlicher Molmasse in PMMA: (a) Mw1 (b) Mw2 (c) Mw3. Die Intensitätswerte wurden aus den Maxima der Fluoreszenzintensitätstransienten (schwarz) sowie zu Beginn der Messung (Intensitätswert nach 200 ms) (grau) bestimmt.

Nach dem Modell der segmentierten Kette steigt die Anzahl der Chromophore einer Polymerkette mit ihrem Molekulargewicht. Aufgrund der damit verbundenen größeren Anzahl an Absorbern ist eine mit der Molmasse der Probe steigende Fluoreszenzintensität zu erwarten. In Abb. 5.19 sind Fluoreszenzintensitäten der MEH-PPV-Moleküle der unterschiedlichen Fraktionen in PMMA, untersucht mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm, verglichen. Diese wurden aus den Fluoreszenzintensitätstransienten auf zweifache Weise ermittelt: zum Einen als Maximum der FITs, zum Anderen als Fluoreszenzintensität zu Beginn der Untersuchung (Zählrate nach 200 ms). Es ergeben sich Mittelwerte der Zählrate (pro $100 \text{ ms} \cdot \text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$) von 2460 (Mw1), 4360 (Mw2) und 4700 (Mw3) für das Intensitätsmaximum bzw. 1720 (Mw1), 3500 (Mw2) und 3640 (Mw3) für die Intensität bei Untersuchungsbeginn. Insbesondere zwischen den Fraktionen Mw2 und Mw3 ist erstaunlicherweise kein ausgeprägter Unterschied in der Fluoreszenzintensität zu erkennen.

5.2 Diskussion und Schlussfolgerungen

5.2.1 Zum Auftreten von Nullphononenlinien

Durch die emissionsspektroskopischen Untersuchungen an einzelnen MEH-PPV-Ketten bei 1,2 K konnte die prinzipielle Möglichkeit demonstriert werden, rein elektronische (0,0)-Übergänge vom S_1 - in den S_0 -Zustand dieses Materials zu beobachten. Dieses Ergebnis ist deswegen hervorzuheben, weil in der Literatur bei tiefen Temperaturen sowohl deutlich verbreiterte Spektren [44, 60, 69] als auch durch eine ZPL dominierte Spektren [55, 56] veröffentlicht worden sind. Auf diese Diskrepanz wird weiter unten detaillierter eingegangen. Der Zugang zu rein elektronischen (0,0)-Übergängen komplettiert die Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere nach dem molekularen Exzitonmodell (vgl. Kap. 2.3.3), welches ein Polymermolekül als Kette von oligomeren Segmenten auffasst, die sich wie organische Farbstoffe verhalten und die spektroskopischen Beobachtungen bestimmen. In hochaufgelösten Emissionsspektren konnte nachgewiesen werden, dass die Breite der ZPLs letztendlich durch das spektrale Auflösungsvermögen begrenzt war, wodurch eine obere Grenze für die homogene Linienbreite (vgl. Gl. 2.5) festgesetzt werden konnte, die um eine Größenordnung kleiner ist als bisherige Abschätzungen in der Literatur (ca. 20 cm^{-1}) [55]. Die Frage der homogenen Linienbreite wird in Kap. 6.3 genauer diskutiert.

Trotz der sehr tiefen Temperatur von 1,2 K konnten rein elektronische (0,0)-Übergänge allerdings nur in einer Minderzahl der Emissionsspektren beobachtet werden (vgl. Tabn. 5.1 und 5.2). Es stellt sich die Frage, was den Grund für die Verbreiterung des überwiegenden Teils der Spektren darstellt. Prinzipiell sind zwei Erklärungen denkbar: zum Einen eine starke Elektron-Phonon-Kopplung, zum Anderen starke spektrale Diffusion, also Änderungen der Übergangsfrequenz auf einer Zeitskala kürzer als die Integrationszeit der Spektren und ein dadurch hervorgerufenes „Verschmieren“ der ZPLs (vgl. Kap. 2.1).

Bei der Erörterung dieser Frage muss zunächst festgestellt werden, dass die Seltenheit der ZPLs durchaus mit den Erkenntnissen aus früheren Studien in Einklang steht, welche bereits darauf hindeuten, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens rein elektronischer (0,0)-Übergänge von MEH-PPV, eingebettet in amorphe Wirtsmatrizen, vergleichsweise gering ist. So beobachteten Pauck et al. in einer Studie an Oligophenylenvinylenen (OPV-n) mittels Fluoreszenzlinienverschmälerung die

Abhängigkeit des Auftretens von ZPLs von der Größe der konjugierten Moleküle [189]. Der Schritt vom Trimer (OPV-3) zum Pentamer (OPV-5) führte zu einem vollständigen Verschwinden aller Merkmale von Nullphononenübergängen, wobei das verbreiterte Spektrum des OPV-5 im Wesentlichen mit dem des Polymers PPV übereinstimmte. Die Autoren schlossen daraus, dass mit wachsender Chromophorlänge die Kopplung an eine interne niederenergetische Mode stärker wird. Auf Vergleichen mit Messungen an strukturell steifen leiterartigen *p*-Phenyl-oligomeren basierte die Vermutung, dass die stärkere lineare Elektron-Phonon-Kopplung von der größeren Konformationsflexibilität der OPV-n und von PPV hervorgerufen wird (vgl. dazu Kap. 2.3.2).

In einer weiteren Studie wurde Elektroabsorptionsspektroskopie (Stark-Spektroskopie) an MEH-PPV und entsprechenden Modelloligomeren durchgeführt, um die Änderung des permanenten Dipolmomentes $\Delta\mu$ zwischen Grund- und angeregtem Zustand zu bestimmen [190]. In allen Fällen wurden überraschend große Werte für $\Delta\mu$ von 6-11 D gefunden. Da für eine planare PPV-Struktur mit Inversionssymmetrie (C_{2h}) $\Delta\mu = 0$ sein sollte, schlossen die Autoren auf eine Störung der Symmetrie in der ungeordneten Matrix. Auf Grundlage von theoretischen Überlegungen wurden zwei Beiträge zu $\Delta\mu$ formuliert: geometrische Verzerrung der Moleküle im Grundzustand sowie induzierte Dipole aufgrund der uneinheitlichen elektrostatischen Umgebung. Diese Erkenntnisse sind im Zusammenhang zu sehen mit der Tatsache, dass die relative Intensität der ZPLs bei tiefen Temperaturen in hohem Maße mit dem $\Delta\mu$ des elektronischen Übergangs in Verbindung steht. Hohe $\Delta\mu$ -Werte sind Zeichen von deutlich unterschiedlichen Ladungsverteilungen in Grund- und angeregtem Zustand. Die veränderte Ladungsverteilung nach der elektronischen Anregung führt zu Veränderungen der Kernkoordinaten, was sich als (lineare) Elektron-Phonon-Kopplung auswirkt, deren Stärke von der Größe von $\Delta\mu$ abhängt (vgl. Abb. 2.2). Tatsächlich konnte I. Renge, indem er Erkenntnisse über verschiedene Farbstoffmoleküle in amorphen Wirtsmatrizen bei tiefen Temperaturen verglich, zeigen, dass die lineare Elektron-Phonon-Kopplung (ausgedrückt durch den Debye-Waller-Faktor, vgl. Gl. 2.1) mit dem Wert von $\Delta\mu$ stark korreliert ist [191]. Er schloss, dass bei Werten von $\Delta\mu > 6$ D keine Nullphononenübergänge detektiert werden können und wies darüberhinaus darauf hin, dass zum Zeitpunkt der Publikation seiner Arbeit keine ZPLs für Moleküle mit $\Delta\mu > 2-3$ D veröffentlicht worden waren.

Im Lichte dieser Erkenntnisse liegt der Schluss nahe, dass die Beobachtung von Nullphononenübergängen bei der Untersuchung von MEH-PPV-Ketten in amor-

phen Wirtsmatrizen unwahrscheinlich ist, allein aufgrund starker linearer Elektron-Phonon-Kopplung. Dies steht in Einklang mit dem Befund, dass in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Emissionsexperimenten nur für einen geringen Anteil der Chromophore ZPLs identifiziert werden konnten (maximal 13 % bei Mw2/Zeonex). Es ist leicht vorstellbar, dass dieser geringe Anteil bei Experimenten auf Ensembleebene äußerst schwierig nachzuweisen ist. Dementsprechend wurden in der oben diskutierten Studie mittels Fluoreszenzlinienverschmälerung [189] am strukturell verwandten Polymer PPV keine Nullphononenmerkmale gefunden. Die vorliegende Arbeit profitiert in dieser Frage von einem der Hauptvorteile der Einzelmolekülspektroskopie gegenüber Ensemblemethoden: Es können seltene Ereignisse beobachtet werden, die sich der Untersuchung sonst durch Ensemblemittelung entziehen würden. Es ist zu vermuten, dass die Stärke der linearen Elektron-Phonon-Kopplung der einzelnen MEH-PPV-Chromophore eine recht breite Verteilung aufweist, was im Falle eines leiterartigen konjugierten Polymers auch experimentell bestätigt werden konnte [59]. Im Einzelmolekülexperiment tritt diese Verteilung zutage und auch solche Chromophore mit vergleichsweise großen Debye-Waller-Faktoren werden sichtbar, während im Ensembleexperiment der wahrscheinlichste Wert unausweichlich die Beobachtung dominiert, der - wie im Falle des PPV [189] - zu klein sein kann, als dass Nullphononenmerkmale mit signifikanter Intensität identifiziert werden könnten.

Die Stärke der linearen Elektron-Phonon-Kopplung von MEH-PPV in amorphen Wirtsmatrizen scheint also der Hauptgrund für den geringen Anteil an beobachteten ZPLs zu sein. Die in Kap. 5.1 beschriebenen experimentellen Befunde legen jedoch einen zusätzlichen Einfluss spektraler Diffusion auf die große Variationsbreite der aufgetretenen Emissionsspektren nahe. So sind die Formvariationen mancher Emissionsspektren im Laufe einer Spektrenserie, teils mit zwischenzeitlichem Auftreten scharfer Strukturen (vgl. Abb. 5.10), durch spektrale Diffusion zu erklären. Das Springen von Nullphononenlinien konnte noch detaillierter in hochaufgelösten Spektren verfolgt werden und war in Einzelfällen so stark, dass die ZPL bei niedriger Auflösung nicht mehr identifizierbar war (Abb. 5.13). Auch die signifikante Verschmälerung vieler Emissionsbanden bei Verkürzung der Integrationszeit weist auf einen Einfluss spektraler Diffusion hin: Wird dem „echten“ Spektrum weniger Zeit gegeben, verschiedene spektrale Positionen einzunehmen, so resultiert ein schmäleres Gesamtspektrum als Summe über die spektral verschobenen Einzelbeiträge. Da das Ausmaß der spektralen Diffusion wesentlich von der Anregungsleistung abhängen sollte, erstaunt es allerdings etwas, dass hier nur ein

recht geringer Einfluss auf die Spektrenform festgestellt werden konnte.

Um zu testen, ob ein Verlust von Nullphononenmerkmalen durch spektrale Diffusion von realistischem Ausmaße hervorgerufen werden kann, wurden einfache Simulationen durchgeführt. Dabei erweist sich eine Arbeit von Schindler et al. als hilfreich, in der spektrale Diffusion von MEH-PPV in einer PS-Matrix bei $T = 5$ K detailliert untersucht worden ist [55]. Es wurden lange Serien von Emissionsspektren mit geringer Integrationszeit (1-2 s) aufgenommen und spektrale Veränderungen der Emissionsmaxima analysiert. Dabei trat eine Gaußverteilung der Energiesprünge zu Tage. Für die Simulationen wurden dementsprechend Gaußverteilte Zufallszahlen ΔE erzeugt und daraus eine Verteilung von spektralen Positionen E errechnet nach $E_i = E_{i-1} + \Delta E_i$, eine im vorherigen Simulationsschritt eingenommene spektrale Position wurde also um den Wert der jeweiligen Zufallszahl verändert, woraus sich eine neue Position ergibt, die als Ausgangspunkt für den nächsten Simulationsschritt dient. Überschritt die Energiedifferenz zwischen der niedrigsten und der höchsten so erzeugten spektralen Position einen vorher festgelegten Wert, wurde die Simulation abgebrochen, womit die Änderung der spektralen Position auf eine Gesamtdiffusionsweite r beschränkt blieb. Nun wurde das Maximum eines Modellspektrums mit Nullphononenlinie an jede der simulierten spektralen Positionen gesetzt und die nun spektral zueinander verschobenen Einzelspektren aufsummiert. Das Ergebnis ist ein verbreitertes Spektrum, das sich durch spektrale Diffusion des „echten“, scharfen Emissionsspektrums mit den vorher definierten Parametern ergibt.

In Abbildung Abb. 5.20 ist eine solche Simulation veranschaulicht. Die Verteilung der spektralen Sprünge ΔE wurden entsprechend einer Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 0,37 nm erzeugt (Abb. 5.20(a)). Daraus errechnet wurden die spektralen Positionen (Abb. 5.20(b)) bis zum Erreichen der Gesamtdiffusionsweite von $r = 5$ nm. Die hier verwendeten Parameter (ΔE -Verteilung, r) wurden auf Grundlage der Untersuchung durch Schindler et al. [55] als realistisch angenommen. Als Modellspektrum wurde das scharfe Emissionsspektrum aus Abb. 5.20(c) gewählt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 5.20(d) schwarz dargestellt, zum Vergleich wurde der Graphik ein verbreitertes gemessenes Spektrum (grau) hinzugefügt. Simuliertes und gemessenes Spektrum aus Abb. 5.20(d) ähneln sich in ihrer Form stark. Dass Chromophore, die aufgrund einer hinreichend kleinen linearen Elektron-Phonon-Kopplung eigentlich einen Nullphononenübergang zeigen sollten, durch spektrale Diffusion im Emissionsspektrum verbreitert sind, scheint also auf Grundlage der Simulation mit realistischen Parametern möglich

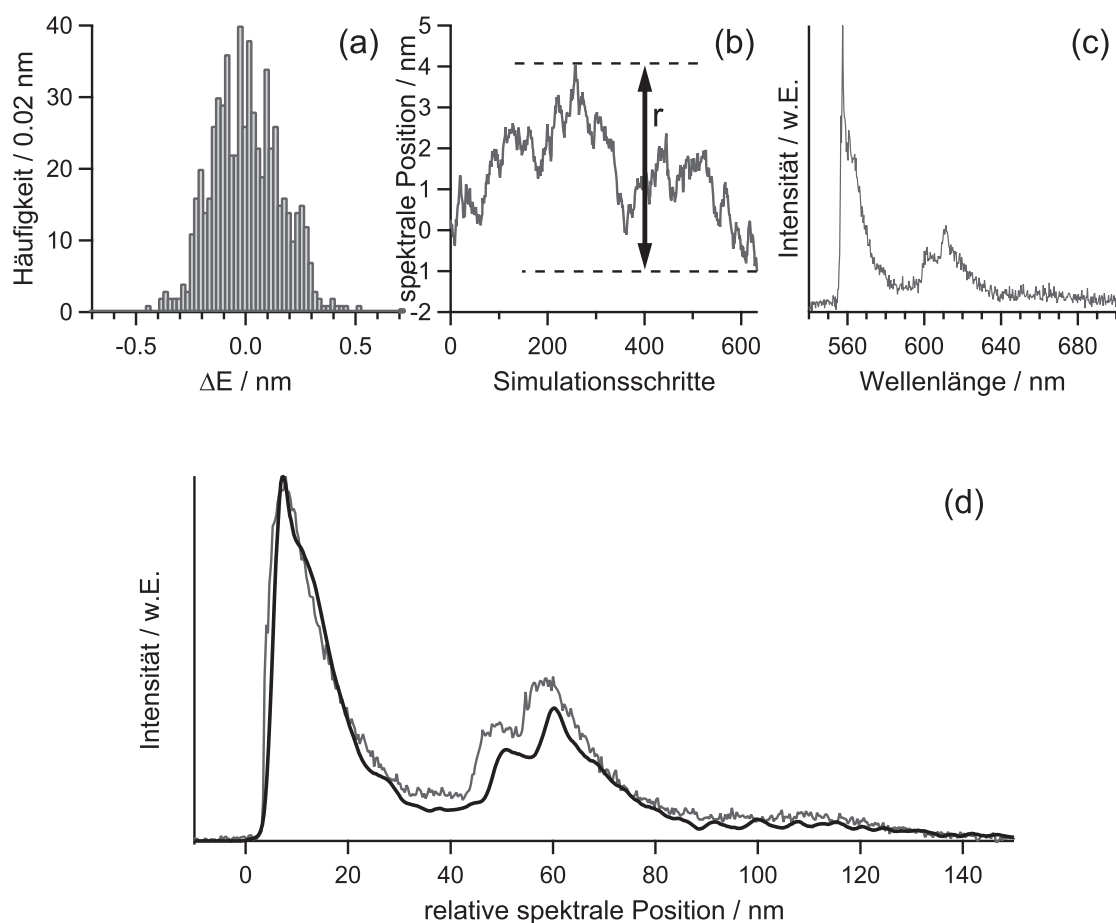


Abbildung 5.20: Zur Simulation der Auswirkung von spektraler Diffusion. (a) Gaußverteilte Energiesprünge ΔE , (b) sich daraus ergebender Verlauf der spektralen Position und vorher festgelegte Gesamtdiffusionsweite r , (c) Emissionsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls mit ZPL (Mw3/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,3\text{kW/cm}^2$), (d) Resultat der Verschiebung des Spektrums entsprechend (b) und Summation der dieser Beiträge (schwarz) und zum Vergleich ein verbreitertes, experimentelles Emissionsspektrum (grau; Mw3/PMMA, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,2\text{kW/cm}^2$).

zu sein.

Zusammenfassend tragen sowohl eine starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung als auch spektrale Diffusion zur Variationsbreite bezüglich der Emissionsspektrenform der chromophoren Einheiten in MEH-PPV bei, insbesondere zur Abwesenheit von Nullphononenlinien im überwiegenden Teil der Chromophore. Die Beiträge, die diese beiden Effekte zur Form eines speziellen Emissionsspektrums leisten, können jedoch nicht bestimmt werden. Elektron-Phonon-Kopplung und spektrale Diffusion können zudem zu einem gewissen Maße miteinander in Verbindung stehen, da eine geometrische Relaxation nicht nur die elektronische Übergangsfrequenz eines Chromophors, sondern ebenso dessen Elektron-Phonon-Kopplung beeinflussen kann. Zudem sollte nicht nur die Stärke der linearen Elektron-Phonon-

Kopplung, sondern auch das Auftreten spektraler Diffusion mit $\Delta\mu$ steigen.

Sowohl der relative Anteil der ZPL am Gesamtspektrum (Debye-Waller-Faktor) als auch das Ausmaß spektraler Diffusion hängen signifikant von der Temperatur ab (vgl. Kap. 2.1). Entsprechend führte eine Erhöhung derselben von 1,2 K bzw. 2 K auf 20 K zu einer deutlichen Einschränkung des Auftretens von ZPLs. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei einem Vergleich von unter unterschiedlichen Bedingungen gemessenen Emissionsspektren die Temperatur als höchst kritischer Faktor beachtet werden muss. So wurden in den eingangs erwähnten diskrepanten Literaturveröffentlichungen die ZPL-dominierten Spektren bei 5 K [55, 56] aufgenommen, die deutlich verbreiterten Spektren bei 20 K [44, 60, 69].

5.2.2 Vergleich verschiedener Molmassen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden MEH-PPV-Proben mit unterschiedlicher Molmasse untersucht unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen, insbesondere eingelagert in die gleiche Wirtsmatrix (PMMA). Dies ermöglicht an dieser Stelle einen Vergleich zwischen charakteristischen Emissionseigenschaften der Fraktionen Mw1, Mw2 und Mw3.

Die Emissionsmaxima der Chromophore in Mw1 und Mw2 sind monomodal verteilt, während für Mw3 eine bimodale Verteilung vorliegt (Abb. 5.3). Die Parameter der an die Verteilungen angepassten Gauß-Funktionen lassen sich in Tab. 5.1 miteinander vergleichen. Die Maxima der Anpassungen an Mw1, Mw2 und die „blaue“ Subpopulation von Mw3 sind einander sehr ähnlich. Dies entspricht der Erwartung auf Grundlage des Modells der segmentierten Kette (vgl. Kap. 2.3.3), nach dem mit wachsender Kettenlänge lediglich die Anzahl, nicht jedoch die mittlere Ausdehnung der Chromophore einer Kette (unter sonst gleichen Bedingungen) steigt. Ein leichter Trend zu geringeren Übergangsenergien mit steigendem Molekulargewicht könnte eine durchschnittlich etwas größere Ausdehnung der π -Delokalisierung emittierender Chromophore in längeren MEH-PPV-Ketten andeuten. Dies sollte aber unter Beachtung der beschränkten Statistik (v.a. für Mw1) nicht überbewertet werden. Während die Halbwertsbreiten der Gauß-Funktionen von Mw2 und der „blauen“ Subpopulation von Mw3 ähnlich sind (vgl. auch die statistischen Fehler in Tab. 5.1), sind die Emissionsmaxima der Mw1-Probe etwas weiter verteilt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Vermutung,

dass die emittierenden Chromophore in den sehr kurzen Ketten von Mw1 in höherem Maße gegenüber der die Kette umgebenden Matrix exponiert sind, welche die Übergangsenergien durch dispersive Wechselwirkungen beeinflusst. In längerketzigem MEH-PPV sind die Chromophore möglicherweise eher durch ausgeprägtere Knäuelbildung gegen die Matrix abgeschirmt und es liegt eine geringere Variation an lokalen Umgebungen vor und damit eine weniger breite Verteilung an Übergangsfrequenzen. Auch hier muss jedoch die beschränkte Statistik der Mw1-Probe berücksichtigt werden. Generell lässt sich sagen, dass die Breiten der Verteilungen verglichen mit einfachen organischen Farbstoffen in PMMA recht groß sind [64, 192], was darin begründet liegt, dass sie nicht nur durch unterschiedliche lokale Umgebungen der Chromophore verursacht wird (vgl. Kap. 2.1), sondern zudem eine Verteilung an Konjugationslängen der Chromophore (und damit an Übergangsfrequenzen) vorliegt. Das Auftreten einer zusätzlichen Subpopulation mit kleineren Übergangsenergien bei größeren Kettenlängen wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet [60, 69]. Die Ursache für diese „roten“ Spektren konnte allerdings bisher nicht eindeutig geklärt werden - auf diese Frage wird in Kap. 5.2.4 eingegangen.

Die Effizienz der Energiemigration innerhalb der Polymerketten ist in Tab. 5.1 durch den Anteil an Molekülen, deren Fluoreszenz von einem einzelnen Chromophor ausgeht, charakterisiert. In diesen Fällen dominiert ein einziger Energietransferkanal die gesamte Kette, wodurch die elektronische Anregungsenergie sämtlicher angeregter Chromophore letztendlich auf das niederenergetischste Segment der Kette übertragen wird (vgl. Kap. 2.3.3). Es ist zu vermuten, dass das Auftreten dieser Situation mit steigender Kettenlänge abnimmt: die Wahrscheinlichkeit für die Isolierung einzelner Chromophore vom dominierenden Energietransferkanal oder sogar die Existenz mehrerer voneinander unabhängiger „Energiefallen“ sollte mit steigender Anzahl an Chromophoren pro Kette wachsen. Wie aus Tab. 5.1 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Emissionsspektren mit Ein-Chromophor-Fluoreszenz bei den Proben Mw1 und Mw2 nicht wesentlich - die Erhöhung der mittleren Chromophorzahl² von ~ 3 auf ~ 10 scheint die Gesamttransfer-effizienz der Kette demnach nicht signifikant zu beeinflussen (bei den in den PMMA-Proben vorherrschenden Bedingungen, insbesondere bezüglich der MEH-PPV-Konformationen). Bei Mw3 - mit ~ 50 Chromophoren pro Kette - ist dem-

²Die Anzahl an chromophoren Einheiten pro Kette wird im Folgenden auf Grundlage der gegen PPP-Standard bestimmten Molmassen (vgl. Kap. 3.1.2) unter der Annahme abgeschätzt, dass ein Chromophor aus zehn Wiederholeinheiten besteht.

gegenüber eine deutliche Reduktion des Anteils an Molekülen mit vollständiger Übertragung der Anregungsenergie auf einen einzelnen Emitter zu erkennen.

Das Auftreten von Nullphononenlinien hängt nicht in erkennbarem Maße vom Molekulargewicht ab: Für die drei Fraktionen wurde jeweils ein Anteil von ca. 10 % der Chromophore gefunden, die eine ZPL aufwiesen (vgl. Tab. 5.1). Wie in Kap. 5.2.1 dargelegt liegt der geringe Anteil der Chromophore mit ZPL in erster Linie in der starken linearen Elektron-Phonon-Kopplung begründet. Da die grundsätzliche Natur der Chromophore nicht von der Kettenlänge abhängt, sondern lediglich ihre Anzahl (Modell der segmentierten Kette), ist also auch keine Abhängigkeit der ZPL-Wahrscheinlichkeit von der Molmasse zu erwarten.

Im Laufe der bisherigen Diskussion wurde an verschiedenen Stellen das Modell der segmentierten Kette (vgl. Kap. 2.3.3) herangezogen, nach dem mit steigendem Molekulargewicht einer Polymerkette - sofern ihre Länge die mittlere Größe eines Chromophors deutlich übersteigt - nicht die Ausdehnung der chromophoren Einheiten, wohl aber ihre Anzahl pro Kette steigt. Erstaunlicherweise spiegelt sich die damit verbundene größere Anzahl an Absorbern nicht in proportionaler Weise in den Fluoreszenzintensitäten wider (vgl. S. 119 und Abb. 5.19). Beim Vergleich von Mw1 und Mw2 ist mit einer Verdreifachung der Molmasse (und einer Steigerung der mittleren Chromophorzahl³ von 3 auf 10) eine ungefähre Verdopplung der Fluoreszenzintensität verbunden. Besonders erstaunlich ist, dass beim Vergleich von Mw2 und Mw3 (fünffache Molmasse bzw. Steigerung der mittleren Chromophorzahl von ungefähr 10 auf 50) nur eine sehr geringe Intensitätssteigerung von unter 10 % festzustellen war. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Lin et al. veröffentlicht [193]. Im Gegensatz zu MEH-PPV-Ketten in Lösung (untersucht mittels Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie) finden die Autoren bei MEH-PPV-Ketten in PMMA (untersucht mit Weitfeldmikroskopie) keine proportionale Steigerung der Fluoreszenzintensität mit steigender Molmasse. Sie argumentieren, dass ein Großteil einer Polymerkette nicht an den photophysikalischen Prozessen teilnimmt, dass also „dunkle Regionen“ existieren, die ihrer Ansicht nach als Folge geometrischer Deformationen in einer kollabierten Kettenkonformation entstehen. Diese Hypothese ist als gewagt einzustufen, da aus Publikationen, in denen MEH-PPV-Ketten in kollabierten und ausgedehnten Konformationen (durch Variation des Lösungsmittels oder der Polymermatrix) einzelmolekülspektrosko-

³Diese wurden unter der Annahme errechnet, dass ein Chromophor aus zehn Wiederholeinheiten besteht

pisch verglichen wurden [49–51] (vgl. auch Kap. 2.3.4) keine unterschiedliche Fluoreszenzintensität hervorgeht. Bezeichnenderweise wird in einer anderen Veröffentlichung derselben Gruppe explizit herausgestellt, dass sich die Anzahl der chromophoren Einheiten zwischen einer MEH-PPV-Probe, die aus Toluol hergestellt wurde (kollabierte Konformation), und einer solchen, die aus Chloroform hergestellt wurde (ausgedehnte Konformation) nicht unterschied [194]. Es bleibt aber festzustellen, dass die grundsätzliche Beobachtung von Lin et al. einer nicht den Erwartungen des Modells der segmentierten Kette entsprechenden Entwicklung der Fluoreszenzintensität mit der Molmasse mit den vorliegenden Resultaten in Einklang steht. Die genaue Ursache bleibt unklar. Möglich wäre eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Fluoreszenzquenchern (etwa ladungsgetrennte Zustände [188]) bei längeren Polymerketten und eine dadurch verursachte Erniedrigung der Fluoreszenzintensität.

5.2.3 Vergleich verschiedener Wirtsmatrizen

Proben der MEH-PPV-Fractionen Mw2 und Mw1 wurden in verschiedenen Wirtsmatrizen untersucht. In letzterem Fall wurde mit dem Lösungsmittel zur Probenherstellung ein weiterer experimenteller Parameter geändert, weshalb die Vergleiche der jeweiligen spektroskopischen Eigenschaften hier getrennt diskutiert werden sollen. Die Fraktion Mw3 wurde im Rahmen der hier vorgestellten Experimente lediglich in PMMA eingelagert.

Fraktion Mw2

Die Proben der Mw2-Fraktion in verschiedenen Matrixpolymeren unterscheiden sich signifikant bezüglich der Anzahl an Emissionsspektren mit einem einzigen Emitter, also der Anzahl an Ketten, bei denen die Energie aller primär angeregten Chromophore durch Energietransfer auf das niederenergetischste übertragen wurde (vgl. Tab. 5.2). Die Anzahl der emittierenden Chromophore in konjugierten Polymeren wird meist im Zusammenhang mit der Kettenkonformation diskutiert [49, 51]: Die Ausbildung eines Polymerknäuels und die damit verbundenen geringen Abstände zwischen den chromophoren Einheiten begünstigt die Existenz effizienter Energietransferkanäle (im Idealfall eines einzigen Energietransferkanals) und somit die Möglichkeit, die komplette Anregungsenergie der Kette auf wenige oder sogar einen einzigen Akzeptor zu übertragen. Wie in verschiedenen Studi-

en gezeigt wurde, lässt sich die Konformation von konjugierten Polymerketten bei der Probenpräparation in erster Linie durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen [49, 50], da die in Lösung eingenommene Konformation zu einem gewissen Grade während des Prozess des *Spin Casting* erhalten bleibt (vgl. Kap. 2.3.4, *Memory-Effekt*). Die hier zu vergleichenden Proben wurden aus Toluol-Lösungen hergestellt und sollten demnach eine kollabierte Konformation aufweisen [49, 50]. Zusätzlich findet man in der Literatur jedoch auch Hinweise auf einen Einfluss der Wirtsmatrix auf die Kettenkonformation [51] (vgl. Kap. 2.3.4). Dieser Parameter ist also eine wahrscheinliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten in PMMA, PS und Zeonex: Trotz der Wahl des gleichen, Knäuelbildung induzierenden Lösungsmittels scheint das Ausmaß dieser Knäuelbildung in den verschiedenen Wirtsmatrizen unterschiedlich zu sein. Der höchste Anteil an Ein-Chromophor-Fluoreszenz wurde mit 43 % in PMMA beobachtet, was auf die Ausbildung der dichtesten Knäuel in dieser Matrix hinweist, während die MEH-PPV-Ketten in Zeonex die ausgedehnteste Konformation einnehmen und damit mit 21 % den geringsten Anteil an Fluoreszenz eines einzigen Emitters aufweisen als Folge größerer Abstände zwischen den Chromophoren und einer höheren Wahrscheinlichkeit für ungünstige relative Orientierungen derselben. Das Verhalten in PS liegt mit 31 % Ein-Chromophor-Fluoreszenz zwischen dem in PMMA und Zeonex.

Das gerade diskutierte Ergebnis steht im Gegensatz zu einer kürzlich veröffentlichten Studie von Ebihara und Vacha, in der die photophysikalischen Eigenschaften von MEH-PPV in Zeonex und PS verglichen wurden [48]. Auf Grundlage der Absorptionsanisotropie sowie des Fluoreszenzblinkens in Verbindung mit numerischen Simulationen schlossen die Autoren, dass die durchschnittlichen Abstände zwischen den Chromophoren in Zeonex kleiner sind als in PS. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Molmasse des PS in [48] ($M_w = 10.000$) deutlich von dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten ($M_w = 113.000$) abweicht. In einer Untersuchung an OC₁C₁₀-PPV, einem dem MEH-PPV strukturverwandten Polymer, durch Sartori et al. führte PS niedriger Molmasse ($M_w = 4.500/44.000$) zu einer vergleichsweise ausgestreckten und PS höherer Molmasse ($M_w = 240.000$) zu einer weniger ausgestreckten Konformation und damit zu geringeren Abständen zwischen den Chromophoren (vgl. Kap. 2.3.4) [51]. Dieser Einfluss der Molmasse von PS erklärt möglicherweise, dass Ebihara und Vacha kleinere Chromophorabstände in ihrem kurzkettigen PS als in Zeonex fanden, während die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf dichtere Knäuelbildung im länger-kettigen PS als in Zeonex hindeuten. Zudem verwendeten Ebihara und Vacha eine MEH-PPV-Probe hoher Polydispersität, also mit einer großen Verteilung der Kettenlänge, was die Kon-

formationen der von ihnen untersuchten Polymermoleküle ebenfalls beeinflusst haben könnte.

Die Emissionsmaxima der Chromophore sind in allen drei untersuchten Polymermatrizen monomodal verteilt (Abb. 5.4). Sie wurden mit Gauß-Funktionen angepasst, deren Maxima und Halbwertsbreiten in Tab. 5.2 einander gegenübergestellt sind. Die Maxima der Anpassungen sind sehr ähnlich, die leichten Differenzen liegen im Bereich der statistischen Fehler. Dies deutet auf eine ähnliche Beeinflussung der mittleren Übergangsfrequenzen emittierender Chromophore durch die Umgebung (Lösungsmittelverschiebung) in den drei untersuchten Polymermatrizen hin. Signifikante Abweichungen weisen die Verteilungen bezüglich ihrer Halbwertsbreiten auf. Da die Übergangsfrequenz der emittierenden Chromophore nicht nur durch ihre Größe (und damit der π -Delokalisierung) bestimmt, sondern darüber hinaus von der lokalen Umgebung beeinflusst wird, welche die Energien von Grund- und angeregtem Zustand durch dispersive Wechselwirkungen verschiebt, werden die Unterschiede in den Halbwertsbreiten der Emissionsverteilungen wahrscheinlich (zumindest teilweise) durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den emittierenden Chromophoren und dem jeweiligen Wirtssystem hervorgerufen. Eine breitere Verteilung der Emissionsmaxima deutet hierbei auf eine größere Variationsbreite an unterschiedlichen lokalen Umgebungen hin. Diese könnte auch mit einer geringeren Homogenität bezüglich der Art der Einlagerung der Chromophore im jeweiligen Wirtssystem zusammenhängen, wobei neben der Eigenschaften der Wirtspolymere hierbei auch die unterschiedlichen Konformationen der MEH-PPV-Ketten (s.o.) zu berücksichtigen sind.

Von besonderem Interesse für die hier beschriebenen Untersuchungen ist die Frage nach dem Auftreten von Nullphononenübergängen in den untersuchten Wirtsmatrizen. Wie in Kap. 5.2.1 aufgeführt wurde, setzt die große Änderung $\Delta\mu$ des permanenten Dipolmomentes bei elektronischer Anregung von MEH-PPV durch die damit verbundene starke Elektron-Phonon-Kopplung der Möglichkeit des Auftretens von ZPLs enge Grenzen. Dementsprechend erwies sich, wie aus Abb. 5.4 zu erkennen ist, der Anteil an Chromophoren mit ZPLs in allen Polymermatrizen als sehr gering. In Zeonex und PMMA trat eine vergleichbare Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung von ZPLs zutage, während diese in PS deutlich seltener auftraten. Vor allem letztere Beobachtung steht mit Erkenntnissen aus der Literatur in Einklang: So haben Studien mittels spektralem Lochbrennen ergeben, dass sowohl

die lineare als auch die quadratische Elektron-Phonon-Kopplung in PS stärker als in PMMA sind [195].

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der geringe Anteil an Chromophoren mit ZPL, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, im Gegensatz steht zu Veröffentlichungen von Schindler et al., in denen das Auftreten von ZPLs bei der Untersuchung einzelner MEH-PPV-Ketten in PS bei 5 K als der typische Fall dargestellt werden [55, 56]. Diese Beobachtung kann, nach den oben beschriebenen Befunden, nicht einfach durch Eigenschaften von PS (wie z.B. schwache Elektron-Phonon-Kopplung oder ein geringeres Maß an spektraler Diffusion) erklärt werden. Der Grund für die Diskrepanz zwischen den Beobachtungen von Schindler et al. und den hier beschriebenen bleibt unklar.

Fraktion Mw1

Auf Grundlage der Beobachtungen an der Fraktion Mw2 wurde geschlossen, dass in der Wirtsmatrix Zeonex im Vergleich zu PMMA eine ausgedehntere Konformation der MEH-PPV-Ketten bevorzugt ist. Die Probe der Fraktion Mw1 in Zeonex wurde zudem aus dem Lösungsmittel Chloroform hergestellt, das Literaturstudien zufolge aufgrund des *Memory*-Effekts ebenfalls zu einer weniger kollabierten Anordnung der Moleküle führen sollte als das Lösungsmittel Toluol, welches zur Herstellung der Probe in PMMA verwendet wurde [49, 50] (vgl. Kap. 2.3.4). Andererseits stellt sich die Frage, ob sehr kurze MEH-PPV-Ketten wie diejenige der Molmasse Mw1 (unter der Annahme, dass ein Chromophor aus ca. zehn Wiederholeinheiten besteht, sollte eine Kette im Mittel ca. drei derselben beinhalten) überhaupt in einem Maße bezüglich ihrer Konformation beeinflusst werden kann, dass zu einem signifikant veränderten spektroskopischen Verhalten infolge einer unterschiedlichen Effizienz der intramolekularen Energiemigration führt. Der Vergleich der beiden Proben gibt jedenfalls keinen eindeutigen Hinweis darauf (vgl. Tab. 5.2): So konnte in der Probe in PMMA im Vergleich zu derjenigen in Zeonex - im Gegensatz zu der Beobachtung bei Mw2 - keine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür beobachtet werden, dass die Fluoreszenz eines MEH-PPV-Moleküls von einer einzigen chromophoren Einheit ausgeht.

Genau wie bei der Fraktion Mw2 zeichnet sich die Verteilung der Emissionsmaxima in Zeonex durch eine deutlich größere Halbwertsbreite aus als in PMMA. Es scheint sich hierbei also in der Tat um einen von der Wirtsmatrix hervorgerufenen Effekt zu handeln, der auf eine größere Variation der lokalen Umgebungen emittierender Chromophore in Zeonex hindeutet. Auch das Auftreten von ZPLs war

- analog zur Fraktion Mw2 - in Zeonex und PMMA mit ähnlicher Häufigkeit zu beobachten und blieb insgesamt auf einen geringen Anteil von ca. 10 % der Chromophore beschränkt.

5.2.4 Zur Natur der „roten“ Chromophore

Die Beobachtung einer zusätzlichen, spektral rotverschobenen Subpopulation an Emissionsspektren mit einer von der Molmasse abhängenden Wahrscheinlichkeit steht im Einklang mit Veröffentlichungen der Gruppe um Paul F. Barbara [60, 68, 69]. Die Ursache dieser Beobachtung konnte bislang in der Literatur nicht abschließend geklärt werden. Die „roten“ Spektren könnten durch chromophore Einheiten mit größerer Konjugationslänge hervorgerufen werden. Alternativ könnten elektronische Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Chromophoren vorliegen, die sich durch Rückfaltung der Polymerkette in einer ausreichenden räumlichen Nähe zueinander befinden. Sollte diese Situation zur Ausbildung von delokalisierten Anregungszuständen führen, so könnte es sich bei den „roten“ Emittlern um physikalische Aggregate oder Exzimer handeln (vgl. Kap. 2.3.5).

Beim Vergleich der Form von Emissionsspektren der „roten“ Subpopulation von Mw3 mit denen der „blauen“ Subpopulation sowie mit Spektren der Fraktion Mw2 (bei der lediglich eine monomodale Verteilung der Emissionsmaxima auftrat, die der „blauen“ Subpopulation bei höherer Molmasse entspricht) ist kein qualitativer Unterschied zu erkennen (vgl. Abbn. 5.14, 5.15 und Tab. 5.3). Diese Tatsache lässt an dieser Stelle schon einige Rückschlüsse auf die Natur der „roten“ Emittler zu. So kann definitiv ausgeschlossen werden, dass die Spektren im „roten“ Spektralbereich durch die Emission von Exzimeren hervorgerufen werden, die in reinen MEH-PPV-Filmen postuliert wurden [157]. Für ein Exzimer - als Resultat der Wechselwirkung eines elektronisch angeregten Chromophors mit einem solchen im Grundzustand mit rein repulsiver Potentialkurve im Grundzustand - wäre ein Emissionsspektrum zu erwarten, das signifikante Unterschiede zu dem eines lokalisiert angeregten Chromophors aufweist, nämlich ein breites Spektrum ohne Substruktur. Als alternative Erklärung der „roten“ Subpopulation bleiben jedoch molekulare Aggregate (mit stabilem Grundzustand) weiterhin denkbar. Dass solche Aggregate im Gegensatz zu Exzimeren eine Schwingungsstruktur aufweisen, ist aus prinzipiellen Überlegungen zu erwarten [153] und auf Ensembleebene experimentell im Falle eines ähnlichen konjugierten Polymers bestätigt worden [196].

Auch bei kovalent miteinander verbundenen Perylendiimid-Chromphoren (PDI), die starker elektronischer Kopplung unterliegen und somit physikalische Aggregate nach Kap. 2.3.5 (1a) darstellen, wurden Emissionsspektren beobachtet, die von denen der einzelnen Chromophore praktisch nicht unterscheidbar sind [197].

Die Frage nach der Natur der „roten“ Subpopulation wird bei der Diskussion der Fluoreszenzanregungsexperimente (Kap. 6.3) sowie des Fluoreszenzabklingverhaltens (Kap. 7.3.1) erneut auftreten. Auf Grundlage der dort beschriebenen experimentellen Resultate können weitere Informationen gewonnen werden. Abschließend wird in Kap. 7.3.2 ein Modell zur Erklärung des Phänomens vorgeschlagen.

6

Fluoreszenzanregungsspektroskopie einzelner MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben Emissionsspektren, die im vorangegangenen Kapitel behandelt wurden, auch Fluoreszenzanregungsspektren einzelner MEH-PPV-Ketten untersucht. Gegenüber der Emissionsspektroskopie zeichnet sich diese Technik durch zwei entscheidende Vorteile aus:

1. Die spektrale Auflösung, die durch die Linienbreite der Laseremission gegeben ist und bei dem hier verwendeten Farbstofflaser ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$ betrug, ist deutlich höher als die der Emissionsspektroskopie (vgl. Kap. 3.2.1.3).
2. Bei der Untersuchung multichromophorer Systeme mit effizientem Energietransfer eröffnet die Anregungsspektroskopie den experimentellen Zugang zu höherenergetischen Chromophoren, die ihre Anregungsenergie an niederenergetischere übertragen und daher nicht in Emissionsspektren zu beobachten sind (Energiedonoren).

Es stellte sich die Frage, ob rein elektronische Übergänge (vgl. Kap. 2.1) in den Anregungsspektren zugänglich sind und damit Informationen über die homoge-

nen Linienbreiten von MEH-PPV-Chromophoren und - im Falle von chromophoren Einheiten, die als Energiedonoren fungieren - über die Ratekonstanten der intramolekularen Energietransferprozesse gewonnen werden können (vgl. Kap. 2.1). Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Laserfarbstoffen durchgeführt, welche die Durchstimmung der Anregungswellenlänge über verschiedene Spektralbereiche der inhomogenen Verteilungen emittierender Chromophore erlaubten: Pyrromethen 546 und Rhodamin 6G.

6.1 Experimente mit Pyrromethen 546

In Abb. 6.1 sind einige Fluoreszenzanregungsspektren unter Verwendung des Laserfarbstoffs Pyrromethen 546 sowie das Emissionsspektrum einer MEH-PPV-Kette der Mw1-Fraktion in PMMA dargestellt. Anhand dieses exemplarischen Falles sollen verschiedene Charakteristika der Anregungsspektren von MEH-PPV illustriert und im Folgenden diskutiert werden.

Wie oben erwähnt verfügt die Methode der Anregungsspektroskopie über einige entscheidende Vorteile gegenüber der Emissionsspektroskopie. Sie ist dieser jedoch in einem Punkt deutlich unterlegen: dem zugänglichen Spektralbereich. Bei den Emissionsspektren wird dieser festgelegt durch die Strichzahl des Spektrographengitters (das Maß der Dispersion), die fokale Länge des Spektrographen und die Größe des Chips der CCD-Kamera. Bei Emissionsspektren niedriger Auflösung (G150, vgl. Kap. 3.2.1.3) umfasste er beim im Rahmen dieser Arbeit verwendeten System ca. 350 nm, was mehr als ausreichend war, um den kompletten Spektralbereich, über den sich die Fluoreszenz der MEH-PPV-Moleküle verteilte, mit einem einzigen Spektrum aufzunehmen. Das Emissionsspektrum in Abb. 6.1(b) zeigt beispielsweise Fluoreszenz zweier Chromophore inklusive vibronischer Banden. Bei Anregungsspektren dagegen wird der zugängliche Spektralbereich in erster Linie durch das Verstärkungsprofil des Laserfarbstoffs limitiert. Bei den Versuchen mit Pyrromethen 546 betrug er ca. 525-545 nm¹ - der Spektralbereich, über den Anregungsspektren aufgenommen werden konnten, war also auf ca. 20 nm beschränkt. In Abb. 6.2 sind die Verteilungen der Emissionsmaxima (aus Kap. 5) und

¹Das Verstärkungsprofil von Pyrromethen 546 mit verwendetem Spiegelsatz und Pumpleistung ermöglicht grundsätzlich einen Durchstimmbereich von ca. 520-555 nm (vgl. Kap. 3.2.1.3), der Bereich wurde allerdings durch die benutzte Filterkombination auf den angegebenen Bereich eingeschränkt (vgl. Kap. 3.2.1.1).

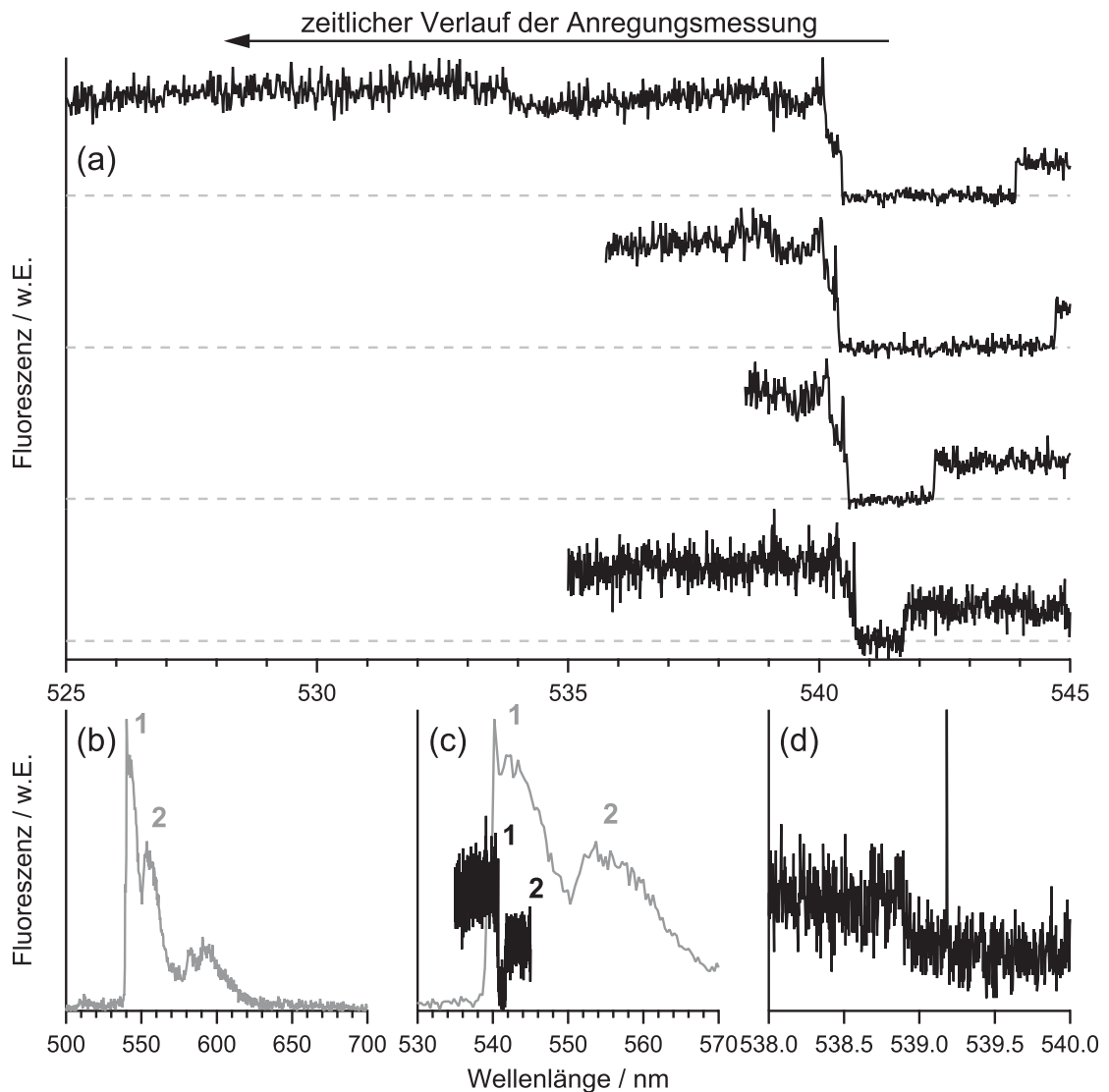


Abbildung 6.1: (a) Serie von Anregungsspektren eines MEH-PPV-Moleküls der Fraktion Mw1 in PMMA (die graue gestrichelte Linie kennzeichnet die Untergrundzählrate), (b) zugehöriges Emissionsspektrum, (c) Vergleich von Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (grau), (d) Anregungsspektrum nach Einengung des Durchstimmbereichs um die Position der Nullphononenlinie. (a: $t_{int}=102,4\text{s}$, $I_{ex}=104\text{W/cm}^2$, unten 31W/cm^2 ; b: $\lambda_{ex}=488\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=1,9\text{kW/cm}^2$, d: $t_{int}=68,3\text{s}$, $I_{ex}=10\text{W/cm}^2$)

der zugängliche Spektralbereich bei den Anregungsexperimenten aller mit Pyrromethen 546 untersuchten Proben dargestellt. Es wird deutlich, dass insbesondere der niederenergetische Bereich der inhomogenen Verteilungen mit Pyrromethen 546 nicht zugänglich ist, was zur Folge hat, dass der elektronische Ansatz der Anregungsspektren (der aufgrund der dort möglicherweise vorhandenen Nullphononenlinie interessant ist) bei einem nicht unbeträchtlichen Teil der emittierenden Chromophore nicht aufgenommen werden konnte. Dies ist auch bei dem Beispiel in Abb. 6.1 der Fall. Zwar sind beide Chromophore, die im Emissionsspektrum (b)

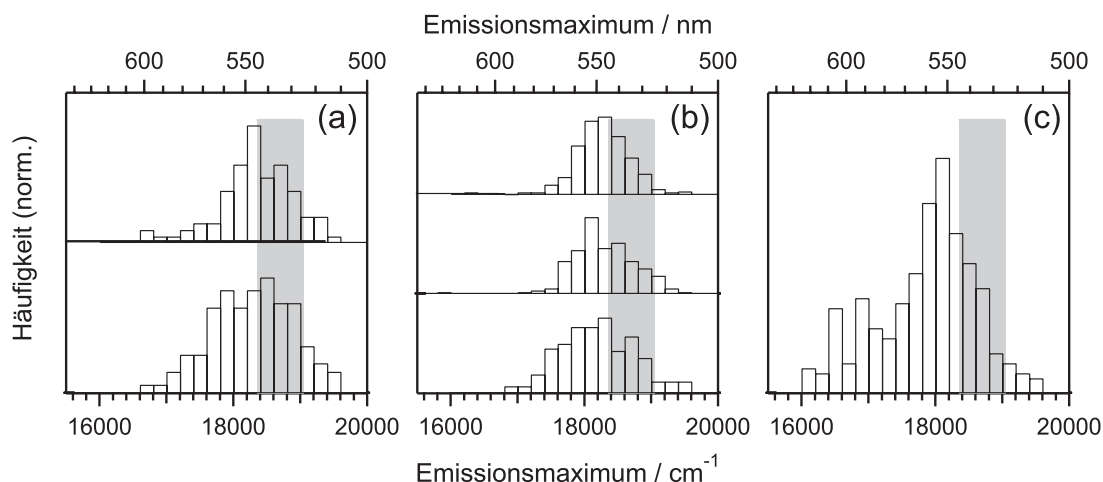


Abbildung 6.2: Verteilungen der Emissionsmaxima in den untersuchten MEH-PPV-Proben (aus Kap. 5) und Durchstimmbereich von Pyrromethen 546 (grau unterlegt): (a) Mw1 in (von oben) PMMA und Zeonex, (b) Mw2 in (von oben) PMMA, PS und Zeonex, (c) Mw3 in PMMA

aufzutreten, anregbar und daher im Anregungsspektrum zu erkennen, jedoch ist nur bei dem Chromophor mit Emissionsmaximum um 540 nm der elektronische Ansatz des Anregungsspektrums zugänglich - er ist in den vier Anregungsspektren in Abb. 6.1(a) zwischen 540 und 541 nm zu erkennen. Der Ansatz des anderen Chromophors mit Emissionsmaximum um 555 nm liegt weit außerhalb des Spektralbereichs von Pyrromethen 546 - die Anwesenheit dieser Einheit äußert sich im Anregungsspektrum in der von der Untergrundzählrate verschiedenen Fluoreszenzintensität für große Wellenlängen: Das Anregungsspektrum beginnt also in der Phononenseitenbande des niederenergetischen Chromophors. (Man beachte den Pfeil in Abb. 6.1(a), der den zeitlichen Ablauf der Anregungsmessungen markiert: Sie starten an der niederenergetischen Grenze des Spektralbereichs. Die Untergrundintensität ist grau gestrichelt markiert.) Abb. 6.1(c) zeigt einen Ausschnitt des Emissionsspektrums sowie ein Anregungsspektrum und verdeutlicht die Zuordnung der Signaturen im Anregungsspektrum zu den beiden emittierenden Chromophoren. Für Anregungsmessungen wurden i.d.R. solche Moleküle ausgewählt, die zumindest ein emittierendes Chromophor mit elektronischem Ansatz im Spektralbereich des Farbstofflasers aufwiesen.

Durch den Umstand, dass ein Anregungsspektrum durch Durchstimmen der Emissionsfrequenz des Lasers über das Verstärkungsprofil des Farbstoffs aufgenommen wird, stellt die Abszisse nicht nur eine Wellenlängen- bzw. Frequenzachse dar, sondern zudem eine Zeitachse. Im Spektrum treten also frequenzabhängige Effekte

(die Ziel der Messung sind) und zeitabhängige Effekte (die sich als störend erweisen) überlagert auf. In Kap. 5.1 wurde beschrieben, dass die Fluoreszenzintensitätstransienten, die zeitgleich zu den Emissionsspektren aufgenommen wurden, deutliche Intensitätsschwankungen im Laufe einer Messung offenbarten. Ein entsprechendes Verhalten kann auch bei der Aufnahme von Anregungsspektren auftreten, insbesondere besteht die Möglichkeit des Fluoreszenzblinkens einzelner Chromophore. Diesen Effekt zeigt das niederenergetische Chromophor des Moleküls aus Abb. 6.1: Aus den vier Anregungsspektren in (a) ist deutlich zu erkennen, dass die detektierte Fluoreszenz im Bereich zwischen 541 und 545 nm (in dem lediglich dieses eine Chromophor angeregt wird) immer wieder auf das Untergrundniveau abfällt - das Chromophor geht also reversibel in einen Dunkelzustand über. Da es sich bei diesem Übergang um einen stochastischen Prozess handelt, tritt er bei den vier Spektren zu Zeiten auf, die unterschiedlichen Wellenlängen entsprechen. Es ist leicht ersichtlich, dass ein solches Verhalten in Spektralbereichen, in denen mehr als nur ein Chromophor angeregt wird, zu einem weitaus weniger leicht zu interpretierenden Verhalten führen und die Analyse der Anregungsspektren erheblich erschweren kann. Kriterium für die Unterscheidung zwischen zeit- und frequenzabhängigen Effekten war bei der Analyse immer die Reproduzierbarkeit: Bei der Untersuchung eines MEH-PPV-Moleküls wurden grundsätzlich eine Reihe von Anregungsspektren aufgenommen und nur solche Signaturen, welche wiederholt auftraten, als „echte“ Charakteristika des Anregungsspektrums anerkannt.

Wie oben diskutiert, liegt der elektronische Ansatz nur des höherenergetischen der beiden im Emissionsspektrum auftretenden Chromophore im Durchstimbereich des Farbstofflasers. Das Anregungsspektrum zeigt eine Nullphononenlinie (ZPL), die dem rein elektronischen ($S_1 \leftarrow S_0$)-Übergang entspricht, gefolgt von der Phononenseitenbande (PSB) bei höheren Energien (Abb. 6.1(a)). Die Verkleinerung des Durchstimbereichs des Farbstofflasers um den interessierenden Spektralbereich führt zu einer detaillierteren Darstellung des Spektrenansatzes, mit einer von der PSB klar abgesetzten ZPL (Abb. 6.1(d)). Die Position der Linie variiert in den vier Spektren aus Abb. 6.1(a) leicht zwischen 540,3 nm und 540,7 nm und tritt nach Einengung des Durchstimbereichs (Abb. 6.1(d)) bei 539,2 nm auf, was auf spektrale Diffusion zurückzuführen ist (vgl. Kap. 2.1). Auch im Emissionsspektrum zeigt das Chromophor eine ZPL bei 540,2 nm. Der rein elektronische Übergang besitzt in Anregung und Emission die gleiche Energie (vgl. Kap. 2.1), leichte Unterschiede der ZPL-Positionen wie in diesem Fall sind einerseits auf die

Tabelle 6.1: Anteil emittierender Chromophore mit ZPL im Anregungsspektrum mit Pyrromethen 546 und minimale gemessene Linienbreite in den unterschiedlichen MEH-PPV-Proben. Die mit * gekennzeichnete Probe wurde aus dem Lösungsmittel Chloroform hergestellt, alle anderen aus Toluol.

Fraktion	Matrix	Akzeptorchromophore	minimale Linien-
		mit ZPL	breite / cm^{-1}
Mw1	PMMA	39 %	0,11
Mw1	Zeonex *	19 %	0,23
Mw2	PMMA	12 %	0,11
Mw2	PS	5 %	0,12
Mw2	Zeonex	17 %	0,10
Mw3	PMMA	11 %	0,09

beschränkte experimentelle Genauigkeit zurückzuführen (das Auflösungsvermögen des Spektrographen beträgt nur ca. 0,5 nm, zudem sind mögliche Abweichungen der Kalibrationen von CCD-Kamera und Farbstofflaser zu berücksichtigen), andererseits darf auch der Effekt der spektralen Diffusion bei der Betrachtung nicht vernachlässigt werden, der zu Verschiebungen der Linie führen kann. Das Auftreten von Nullphononenlinien in Emissions- und Anregungsspektren erwies sich bei den Messungen - anders als der Fall aus Abb. 6.1 vermuten lässt - als nicht korreliert: Auch Chromophore ohne ZPL im Emissionsspektrum konnten eine solche im Anregungsspektrum aufweisen (vgl. Abb. 6.4(a,b)) und umgekehrt (vgl. Abb. 6.5(a,b)).

Um die Wahrscheinlichkeit des Auftretens rein elektronischer Übergänge emittierender Chromophore (also solcher Einheiten, die als Akzeptor im intramolekularen Energietransferprozess fungieren und demnach im Folgenden als Akzeptor-ZPL bezeichnet) zu quantifizieren, wurde die Anzahl der beobachteten ZPLs zu der Gesamtzahl an Emittlern mit elektronischem Spektrenansatz im Durchstimmbereich von Pyrromethen 546 (bestimmt aus den zugehörigen Emissionsspektren) in Beziehung gesetzt. Die so bestimmten Anteile an Akzeptor-ZPLs sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die Statistiken beruhen auf der Messung von 19 MEH-PPV-Molekülen der Mw1/PMMA-Probe, 41 Molekülen der Mw1/Zeonex-Probe, 22 Molekülen der Mw2/PMMA-Probe, 16 Molekülen der Mw2/Zeonex-Probe, 39 Molekülen der Mw2/PS-Probe und 32 Molekülen der Mw3/PMMA-Probe. In allen Fällen konnten ZPLs in Anregungsspektren lediglich für eine Minderheit emittierender Einheiten identifiziert werden, wobei sich der Anteil bei der Probe mit dem ge-

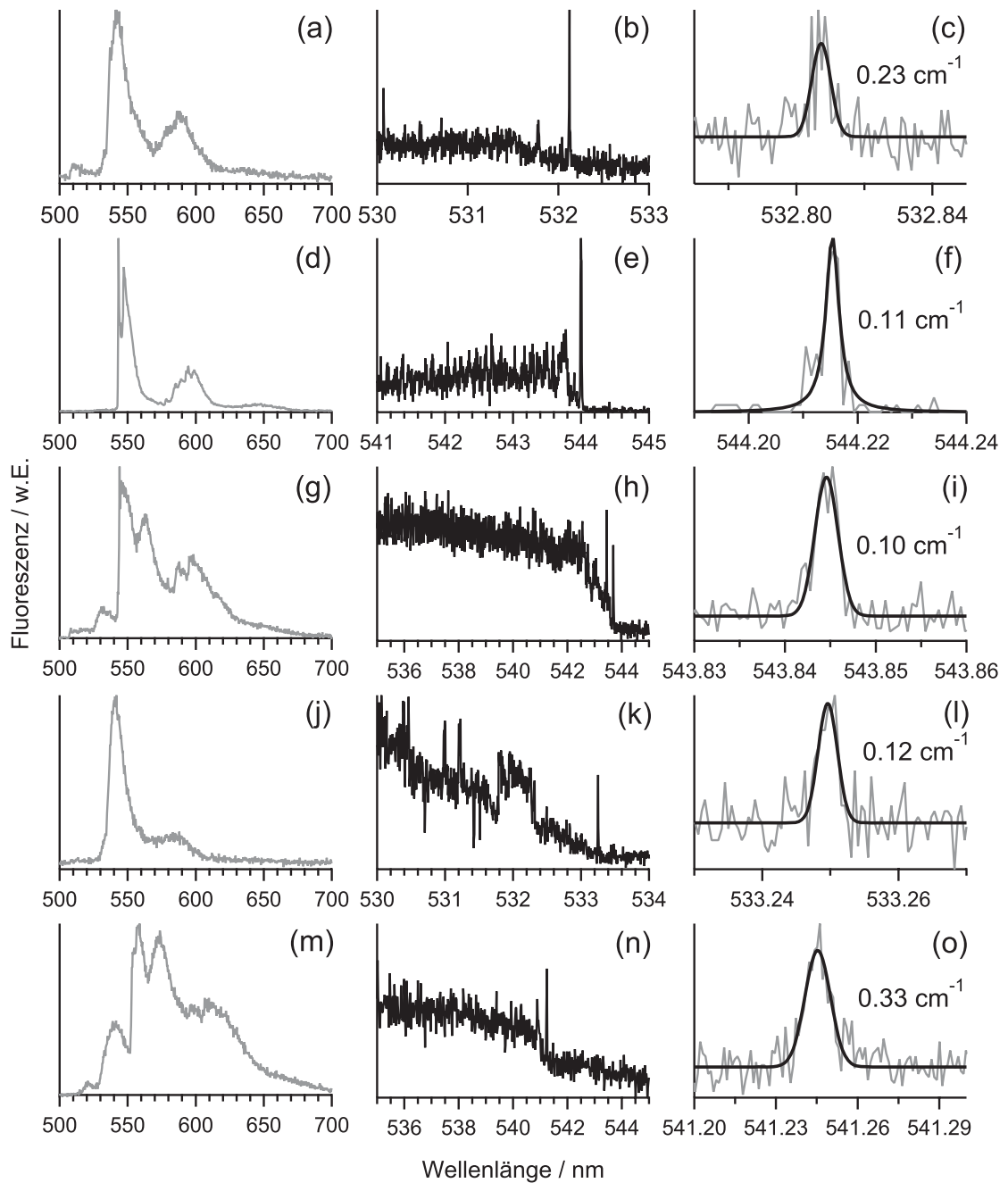


Abbildung 6.3: Emissionsspektrum (links, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$), zugehöriges Anregungsspektrum mit ZPL (Mitte) sowie vergrößerte Darstellung der ZPL mit Gauß-Anpassung und daraus ermittelter Linienbreite (rechts) von einzelnen MEH-PPV-Molekülen in unterschiedlichen Proben: Mw1 in Zeonex, Mw2 in PMMA, Mw2 in Zeonex, Mw2 in PS und Mw3 in PMMA (von oben). (a: 20s, $1,8\text{kW/cm}^2$; b: 76,8s, 10W/cm^2 ; c: 2,5s, 5W/cm^2 ; d: 30s, $1,3\text{kW/cm}^2$; e: 81,9s, 36W/cm^2 ; f: 5,1s, 1W/cm^2 ; g: 30s, $1,0\text{kW/cm}^2$; h: 102,4s, 75W/cm^2 ; i: 3,1s, 2W/cm^2 ; j: 20s, $0,9\text{kW/cm}^2$; k: 102,4s, 47W/cm^2 ; l: 4,1s, 5W/cm^2 ; m: 20s, $1,4\text{kW/cm}^2$; n: 48,8s, 77W/cm^2 ; o: 5,1s, 4W/cm^2)

ringsten Molekulargewicht in PMMA als am deutlich größten erwies. Beispiele für Akzeptor-ZPLs in Anregungsspektren finden sich für die unterschiedlichen Proben in Abb. 6.3 (mit Ausnahme von Mw1/PMMA). Um die Aufnahme „vorgetäuschter“ ZPLs durch kurzzeitige Erhöhung der Fluoreszenzintensität (vgl. den Bereich der Phononenseitenbande in Abb. 6.3(k)) in die Statistiken zu vermeiden, galt bei der Identifizierung einer ZPL das wiederholte Auftreten in aufeinanderfolgenden Spektren als Kriterium (Reproduzierbarkeit). Im Falle einer hinreichenden spektralen Stabilität der Linien erlaubte eine Erhöhung der Auflösung durch Verkleinern des Durchstimmbereichs die Auflösung der Linienform und die Bestimmung der Linienbreite mittels Anpassung einer Gauß-Funktion (Abbn. 6.3(c,f,i,l,o) und 6.4(e)). Die minimal gefundenen Linienbreiten lagen in allen untersuchten Proben nahe dem experimentellen Auflösungsvermögen um $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tab. 6.1). Daraus ergibt sich eine obere Grenze für die homogene Linienbreite von MEH-PPV-Chromophoren.

Eine genauere Betrachtung des obersten Anregungsspektrums aus Abb. 6.1, das über den gesamten zugänglichen Spektralbereich aufgenommen wurde, offenbart einen leichten Anstieg der Fluoreszenzintensität ab ca. 534 nm. Diese Signatur hat keine Entsprechung im Emissionsspektrum: Es handelt sich hierbei um die Anregung eines höherenergetischen Chromophors, welches seine Anregungsenergie durch Energietransfer an ein solches mit niedrigerer Übergangsenergie abführt und daher selbst nicht im Emissionsspektrum erscheint. Die Identifizierung solcher Donor-Chromophore ist in Abb. 6.4 noch deutlicher illustriert, die Beispiele entstammen ebenfalls der Mw1/PMMA-Probe. Zum Vergleich sind im oberen Teil der Graphik zunächst die Spektren eines Moleküls dargestellt, bei dem keine Donor-Chromophore (im zugänglichen Spektralbereich) gefunden wurden. Die Fluoreszenz geht von einem Chromophor aus (Abb. 6.4(b)), welches auch im Anregungsspektrum sichtbar ist. Dort ist - im Gegensatz zum Emissionsspektrum - eine ZPL bei ca. 535,5 nm zu erkennen, an die sich eine Phononenseitenbande anschließt (Abb. 6.4(a)). Der Unterschied zum Anregungsspektrum in Abb. 6.4(c) ist offensichtlich: Der PSB des niederenergetischen Chromophors ist ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität überlagert, der bei wiederholter Aufnahme des Spektrum reproduzierbar auftritt. Anregungs- und Emissionsspektrum sind in Abb. 6.4(d) zusammen dargestellt, hieraus ist ersichtlich, dass es sich bei dem niederenergetischen Chromophor im Anregungsspektrum um das emittierende handelt, während das höherenergetische im Emissionsspektrum nicht zu erkennen ist - es gibt seine Anregungsenergie (u.U. über Zwischenschritte) an das niederener-

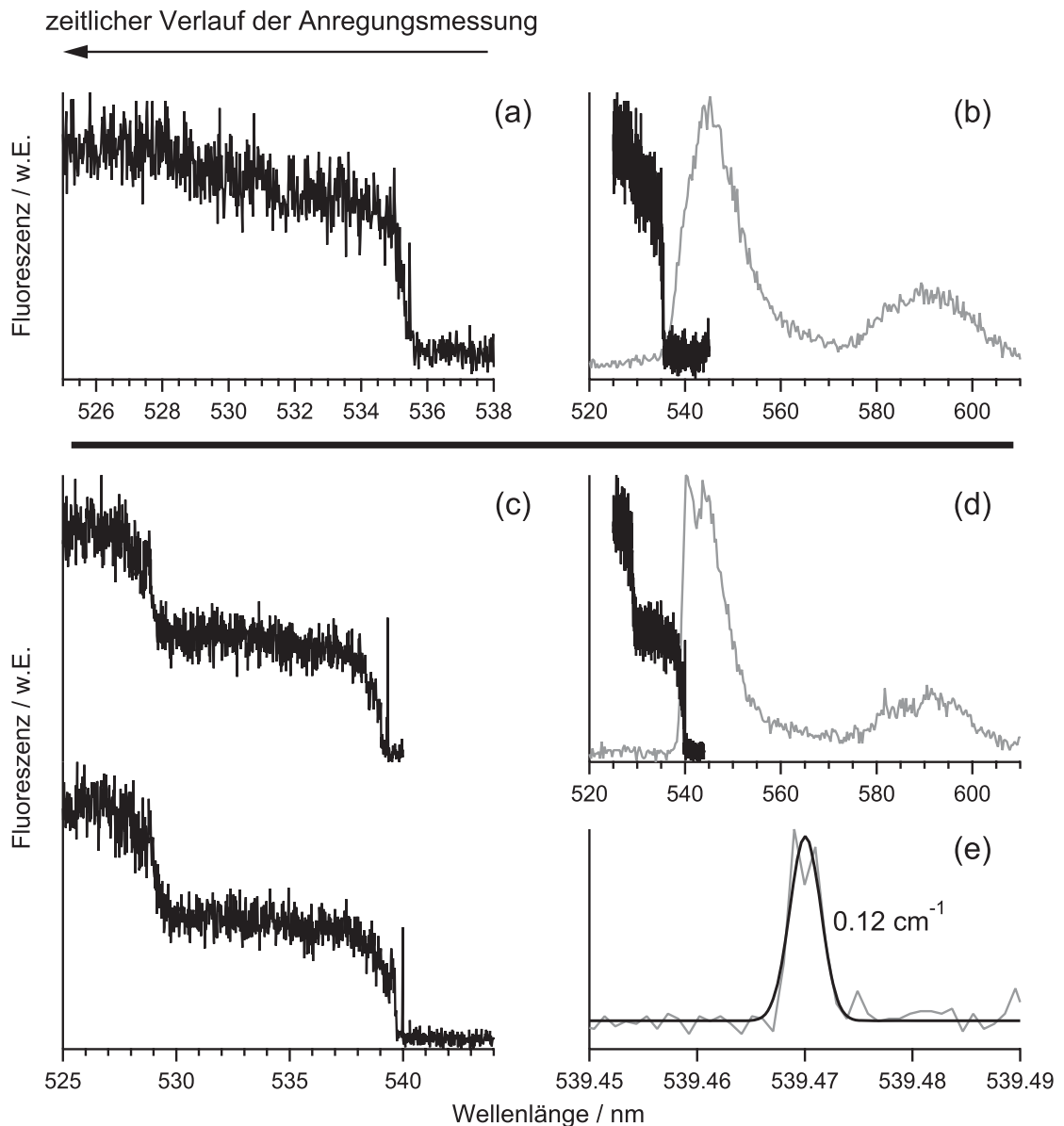


Abbildung 6.4: (a,b) Anregungs- (schwarz) und Emissionsspektrum (grau, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$) eines MEH-PPV-Moleküls (Mw1/PMMA): Es ist die Anregung einer chromophoren Einheit zu erkennen, die auch im Emissionsspektrum auftritt. (c) Zwei Anregungsspektren eines weiteren MEH-PPV-Moleküls (Mw1/PMMA), in denen zwei Chromophore auftreten. (d) Vergleich von Anregungsspektrum (schwarz) und zugehörigem Emissionsspektrum (grau). (e) Vergrößerte Darstellung und Gauß-Anpassung der ZPL des Akzeptor-Chromophors. (t_{int} : (a) 56,3s, (b,d) Em. 20s, (c) 102,4s, (e) 2,1s; I_{ex} : (a,c) 100W/cm², (b,d) Em. 1,9kW/cm², (e) 20W/cm²)

getische ab, welches seinerseits keine Möglichkeit eines weiteren Energietransfers besitzt und daher durch Fluoreszenz in den Grundzustand relaxiert.

Im Anregungsspektrum aus Abb. 6.4(c) zeigt das Akzeptorchromophor eine ZPL, deren Linienbreite auf 0,12 cm⁻¹ bestimmt werden konnte, also durch die Laser-

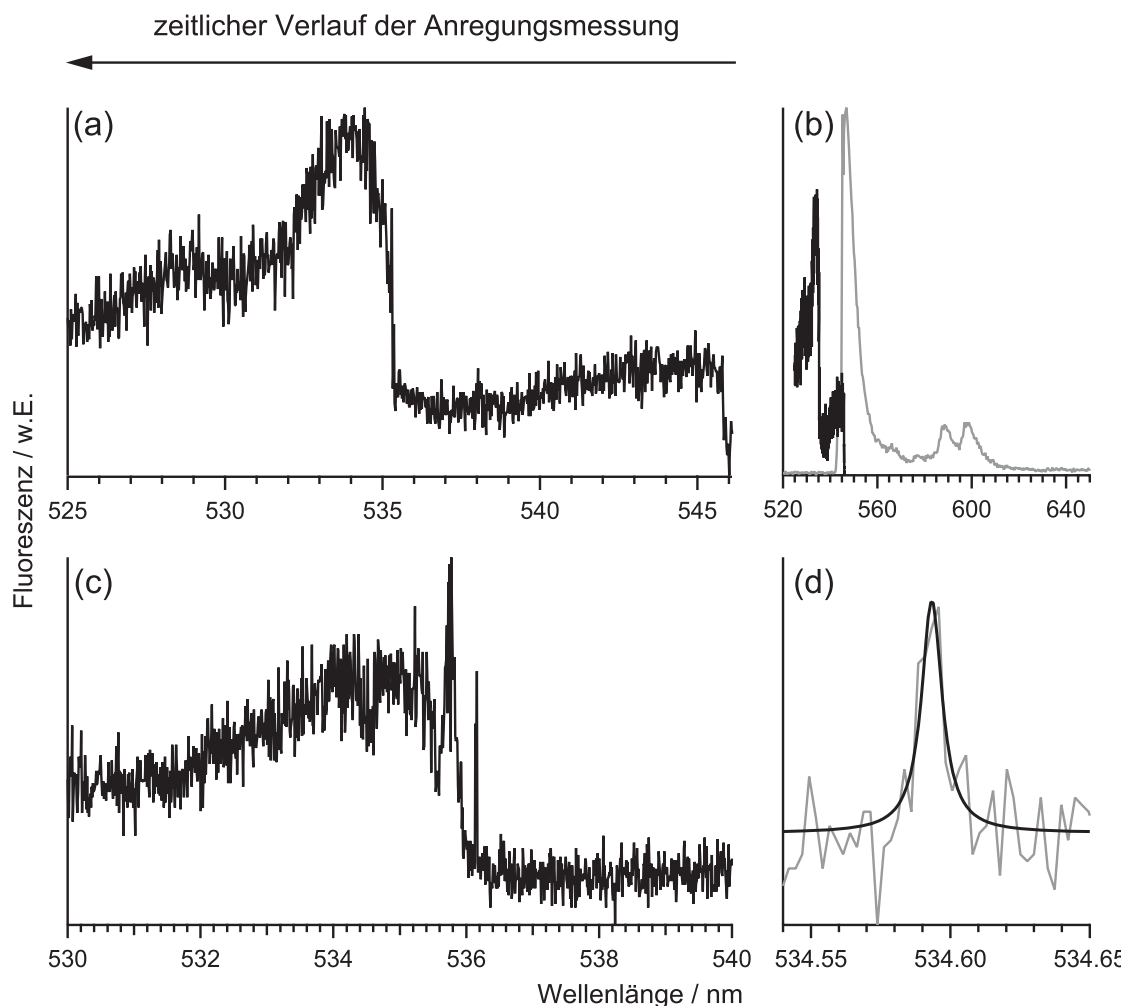


Abbildung 6.5: (a) Anregungsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls (Mw1/PMMA): Es ist die Anregung eines Akzeptor- und eines Donor-Chromophors zu erkennen, wie der Vergleich mit dem Emissionsspektrum (b, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$) zeigt. (c) Anregungsspektrum um den elektronischen Ansatz des Donor-Chromophors: Es tritt eine ZPL auf. (d) Vergrößerte Darstellung der Donor-ZPL und Lorentz-Anpassung. (t_{int} : (a,c) 102,4s, (b) Em. 20s, (d) 4,5s; I_{ex} : (a) 113W/cm², (b) Em. 2,0kW/cm², (c) 56W/cm², (d) 6W/cm²)

linienbreite limitiert ist (Abb. 6.4(e)). Beim Donor-Chromophor ist lediglich die PSB zu erkennen. Es konnten jedoch auch Donor-Chromophore mit ZPLs in Anregungsspektren beobachtet werden. Ein Beispiel ist in Abb. 6.5 dargestellt. Das Anregungsspektrum (a) zeigt zwei Chromophore, das niederenergetische entspricht dem emittierenden Akzeptorchromophor (b), beim höherenergetischen handelt es sich um einen Donor. Wie das Anregungsspektrum mit verkleinertem Durchstimmbereich (c) noch deutlicher zeigt, weist es eine ZPL auf, deren Linienform durch weitere Einengung des Spektralbereichs aufgelöst werden konnte. Die Linienbreite ist deutlich größer als der auflösungslimitierte Wert aufgrund der verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge von Energietransfer. Die ZPL lässt sich

mit der für lebenszeitlimitierte Übergänge typischen Lorentz-Funktion beschreiben (vgl. Kap. 2.1) mit einer Halbwertsbreite von $0,31 \text{ cm}^{-1}$. Ausgehend von Gl. 2.7 lässt sich eine Energietransferzeit berechnen nach

$$\tau_{ET} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \quad (6.1)$$

Der Wert für τ_{ET} beträgt in diesem Fall 17,1 ps.

An dem Beispiel aus Abb. 6.5 wurde eine einfache Abschätzung der Energietransferzeit im Rahmen der Förster-Theorie vorgenommen [129], nach der sich die Energietransferrate mit Gl. 2.17

$$k_{ET} = \frac{9 \ln 10}{128\pi^5 N_A} \cdot \frac{\phi_D^0 \kappa^2}{\tau_D^0 n^4} \cdot \frac{1}{R_{D-A}^6} \cdot \int_0^\infty \frac{f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu}$$

berechnen lässt. Zur Berechnung des spektralen Überlappintegrals wurde angenommen, dass das Emissionsspektrum des Donors die gleiche Form aufweist wie dasjenige des Akzeptors (Abb. 6.5(b)). Das hypothetische Donor-Emissionsspektrum wurde so verschoben (auf einer energieproportionalen Wellenzahlenskala), dass die ZPL an der aus dem Anregungsspektrum in Abb. 6.5(d) erhaltenen Stelle des (0-0)-Übergangs (534,6 nm) positioniert war, und die Fläche auf 1 normiert. Das Absorptionsspektrum des Akzeptors wurde durch Spiegelung des Emissionsspektrums an der Position der ZPL erhalten (ebenfalls auf einer Wellenzahlenskala). Als Modell für die am Energietransfer beteiligten chromophoren Einheiten wurde ein Oligophenylenvinyl mit 12 Phenyleneinheiten angenommen. Dabei handelt es sich um das größte dem MEH-PPV strukturanaloge Oligomer, für das spektroskopische Daten zur Verfügung standen [96], zudem weist es elektronische Übergangsenergien nahe dem Polymerlimit auf (vgl. Kap. 2.3.2 und [96]). Um die Werte $\varepsilon_A(\tilde{\nu})$ zu erhalten, wurde das hypothetische Akzeptor-Absorptionsspektrum so skaliert, dass die Fläche des Spektrums derjenigen des Ensemblespektrums des Modelloligomers bei Raumtemperatur entspricht (Erhaltung der Oszillatorstärke). Da Letzteres nicht zur Verfügung stand, wurde es aus dem Absorptionsspektrum des Oligomers 7PV in Toluol aus Kap. 4.1.1 simuliert, indem dieses so verschoben und umskaliert wurde, dass es mit den aus [96] entnommenen Werten für Absorptionsmaximum und maximalen Absorptionskoeffizienten des Modellsystems übereinstimmte. Die Fluoreszenzlebensdauer des Donors in Abwesenheit des Akzeptors $\tau_D^0 = 330 \text{ ps}$ sowie die Fluoreszenzquantenausbeute des

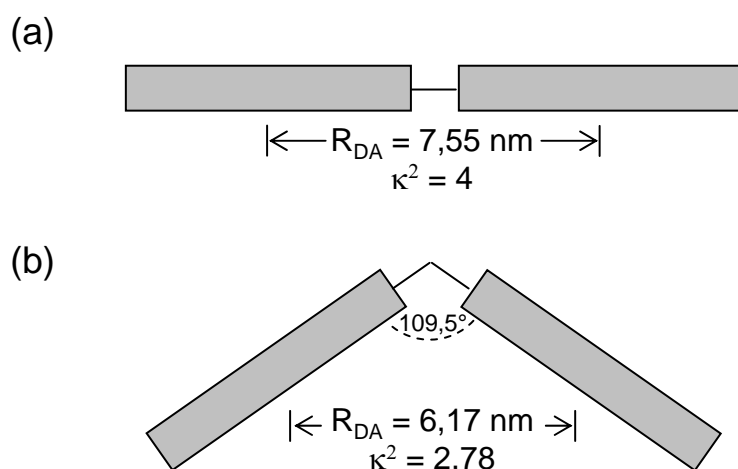


Abbildung 6.6: Geometrische Anordnungen von Donor und Akzeptor, für die eine Abschätzung der Energietransferrate nach der Förster-Theorie am Beispiel des Falls aus Abb. 6.5 vorgenommen wurde, und die sich daraus ergebenden Abstände der geometrischen Zentren von Donor und Akzeptor R_{D-A} und die Orientierungsfaktoren κ^2 .

Donors in Abwesenheit des Akzeptors $\phi_D^0 = 0,35$ wurden der Literatur entnommen (bestimmt für MEH-PPV) [186]. Der Brechungsindex der Wirtsmatrix PMMA beträgt $n = 1,49$. Die Länge des Modell-Oligomers mit 12 Phenyleneinheiten wurden nach einer einfachen Geometrieoptimierung mit der Software *ACD ChemSketch 8.17* auf 7,55 nm bestimmt. Bezüglich der relativen Orientierung von Donor und Akzeptor - angenommen als zwei benachbarte Segmente entlang der Polymerkette - wurden zwei Fälle betrachtet: zum Einen eine kollineare Anordnung, zum Anderen eine Anordnung, in der die beiden Chromophore einen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ einschließen, was auch in der Literatur häufig bei der Simulation von Kettenkonformationen angenommen wird [47, 198]. Die beiden Anordnungen sind in Abb. 6.6 veranschaulicht, wobei auch die sich ergebenden geometrischen Parameter - Abstand der geometrischen Zentren von Donor und Akzeptor R_{D-A} und Orientierungsfaktor κ^2 - angegeben sind. Die Berechnung der Energietransferzeit $\tau_{ET} = \frac{1}{k_{ET}}$ nach dem beschriebenen Verfahren lieferte einen Wert von 56 ps in der Anordnung nach Abb. 6.6(a) und 24 ps in der Anordnung nach Abb. 6.6(b). Diese Abschätzungen sind aufgrund der Vielzahl an Unsicherheiten (Form von Absorptionsspektrum des Akzeptors und Emissionsspektrum des Donors, Ausdehnung der chromophoren Einheiten und damit Werte des Absorptionskoeffizienten, relative Anordnung von Donor und Akzeptor und damit R_{D-A} und κ^2) keinesfalls als exakte Simulation des Energietransfers innerhalb des MEH-PPV-Moleküls aus Abb. 6.5 zu betrachten. Sie legen jedoch nahe, dass die experimentell beobachtete Trans-

ferzeit von 17,1 ps eher mit einer gewinkelten als einer linearen Geometrie des Donor-Akzeptor-Systems in Einklang stehen.

Bei den Anregungsexperimenten mit Pyrromethen 546 war eine zweifelsfreie Identifizierung von Donor-Chromophoren und ggf. ihrer ZPLs nur bei der Mw1/PMMA-Probe möglich (bei 42 % der Moleküle). Bei allen Proben höherer Molmasse sowie von Mw1/Zeonex waren zwar teilweise Akzeptor-ZPLs zu beobachten (vgl. Abb. 6.3 und Tab. 6.1), jedoch ließen sich keine Donoren untersuchen. Die Analyse wurde bei diesen Proben dadurch verkompliziert, dass die den frequenzabhängigen Effekten überlagerte zeitabhängige Dynamik der Fluoreszenzintensitäten einen großen Einfluss auf die Anregungsspektren nahm. Folglich veränderte sich die Form der Spektren bei aufeinanderfolgenden Durchläufen stark, was eine Interpretation derselben erschwerte bzw. unmöglich machte. Zur Veranschaulichung dieser Problematik sind in Abb. 6.7 typische Beispielspektren der Mw2/PMMA- und Mw3/PMMA-Proben dargestellt. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass etwaige Strukturen nicht reproduzierbar auftreten und Fluoreszenzintensitätsschwankungen einen in höchstem Maße störenden Einfluss auf die Spektrformen nehmen. Bei der Untersuchung von MEH-PPV der Fraktionen Mw2 und Mw3 im Spektralbereich von Pyrromethen 546 konnte in keinem Fall eine Donor-ZPL identifiziert werden, obwohl die größere Anzahl an Chromophoren pro Kette im Vergleich zu Mw1 (vgl. Tab. 3.1) eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Segmenten mit einer Übergangsfrequenz im zugänglichen Durchstimmbereich vermuten lassen würde.

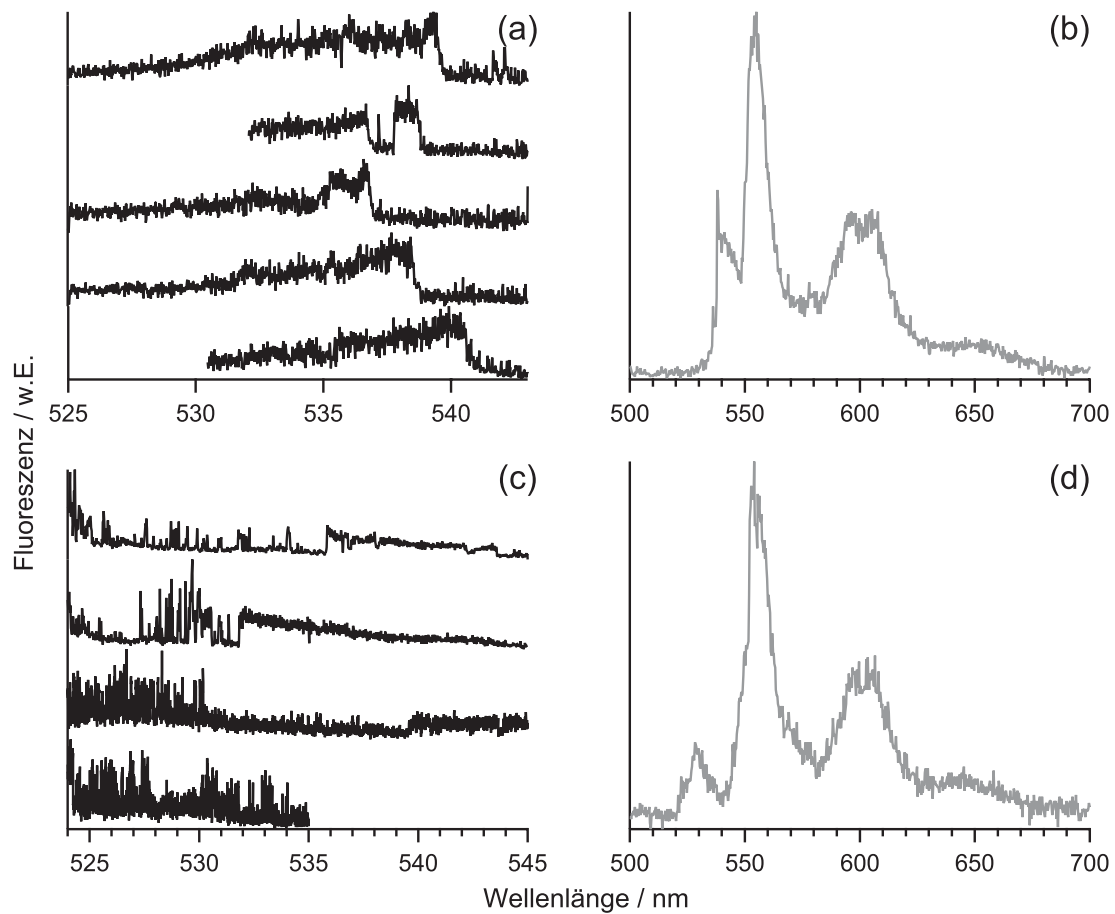


Abbildung 6.7: Serien von Anregungsspektren (links) und zugehörige Emissionsspektren (rechts, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$) von MEH-PPV-Molekülen der Proben Mw2 ind PMMA (oben) und Mw3 in PMMA (unten): Die Interpretation der Anregungsspektren leidet unter nicht reproduzierbar auftretenden Strukturen aufgrund von zeitabhängiger Dynamik der Fluoreszenzintensität. (t_{int} : (a, c oben (2 \times)) 102,4s, (c unten (2 \times)) 409,6s, (b,d) 20s; I_{ex} : (a,c) 65W/cm², (b,d) 1,2kW/cm²)

6.2 Experimente mit Rhodamin 6G

Neben Pyrromethen 546 wurde auch Rhodamin 6G als Laserfarbstoff für Anregungsexperimente eingesetzt, womit ein Spektralbereich von ca. 570-620 nm zugänglich war. Dies ermöglichte die Untersuchung der rotverschobenen Subpopulation in höhermolekularen Proben (vgl. Kap. 5.1). Motivation für den Einsatz des Farbstoffes Rhodamin 6G war zum Einen sein im Vergleich zu Pyrromethen 546 größerer Spektralbereich (50 nm bzw. 1400 cm^{-1} gegenüber 20 nm bzw. 700 cm^{-1}). Die Wahrscheinlichkeit, elektronische Übergänge von Chromophoren zu detektieren, sollte damit steigen, da ein größerer Bereich der Verteilung an Übergangsfrequenzen abgedeckt werden kann. Zum Anderen interessierte das Verhalten der „roten“ Chromophore in der Anregungsspektroskopie, deren Emissionseigenschaften weitgehend mit denen der „blauen“ übereinstimmten (vgl. Kap. 5.2.4).

Die Experimente wurden an einer MEH-PPV-Probe der Fraktion Mw3 in PMMA durchgeführt. Abb. 6.8(a) zeigt die Verteilung an Emissionsmaxima (aus Kap. 5.1, Abb. 5.6(g), $\lambda_{ex} = 514\text{ nm}$) mit einer bimodalen Verteilung und veranschaulicht den zugänglichen Spektralbereich mit Rhodamin 6G. Für die Anregungsexperimente wurden Moleküle mit „roten“ Chromophoren selektiert, indem Fluoreszenzbilder und Emissionsspektren mit $\lambda_{ex} = 568\text{ nm}$ aufgenommen wurden. Die Verteilung der Emissionsmaxima unter diesen Anregungsbedingungen ist in Abb. 6.8(b) dargestellt: es tritt lediglich die „rote“ Subpopulation auf. Diese Vorgehensweise erhöhte einerseits die Effizienz der Experimente, erwies sich andererseits aber auch als notwendig, um einen für alle Laserfrequenzen stabilen Fokus ohne zwischenzeitliches Nachfokussieren zu gewährleisten, was im Falle der Verwendung einer kürzeren Wellenlänge für Fluoreszenzbilder und Emissionsspektren nicht sichergestellt werden konnte.

In Abb. 6.9 sind Anregungs- und Emissionsspektren (jeweils nebeneinander) von vier MEH-PPV-Molekülen dargestellt. Wie bei den Messungen im blauerem Spektralbereich mit Pyrromethen 546 konnten auch mit Rhodamin 6G Nullphononlinien emittierender Chromophore beobachtet werden. In den Beispielen aus Abb. 6.9(a,e,g) ist dies der Fall, während im Spektrum aus Abb. 6.9(c) die Anregung des emittierenden Chromophors lediglich durch eine Phononenseitenbande gekennzeichnet ist. Das Auftreten einer ZPL in der Anregung war nicht mit dem

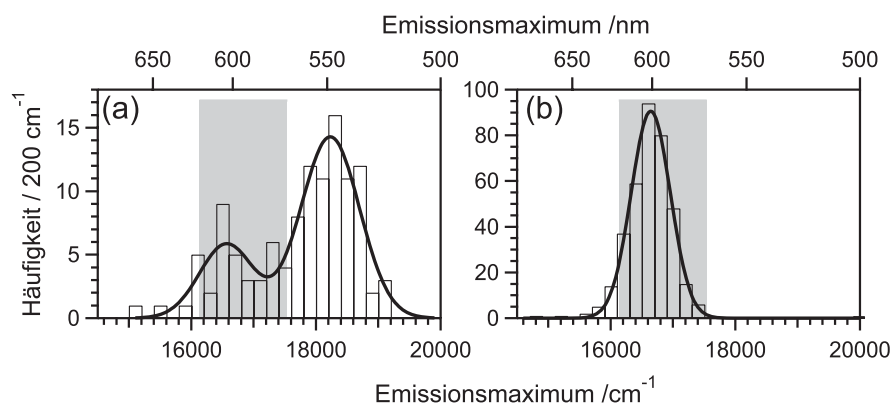


Abbildung 6.8: Verteilung von Emissionsmaxima der anregungsspektroskopisch mit Rhodamin 6G untersuchten Mw3-Probe in PMMA und Durchstimmbereich des Laserfarbstoffs (grau unterlegt): (a) $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$: Es tritt eine bimodale Verteilung auf, die mit zwei Gauß-Funktionen angepasst wurde mit Maxima bei 18230 cm^{-1} (fwhm 1100 cm^{-1}) und 16570 cm^{-1} (fwhm 1020 cm^{-1}); (b) $\lambda_{ex} = 568 \text{ nm}$: lediglich die rote Subpopulation ist zugänglich, sie wurde mit einer Gauß-Funktion angepasst mit Maximum bei 16640 cm^{-1} (fwhm 740 cm^{-1}).

Vorhandensein einer solchen im Emissionsspektrum korreliert, was an den Beispielen aus Abb. 6.9 deutlich wird. Insgesamt wurden 153 Moleküle anregungsspektroskopisch untersucht, wobei der Anteil der Chromophore mit ZPL an der Gesamtzahl an Emittern im Durchstimmbereich von Rhodamin 6G (bestimmt aus den Emissionsspektren) 28 % betrug. Die Breite der ZPLs emittierender Chromophore (vgl. Abb. 6.10(a)) war durch das Auflösungsvermögen des Farbstofflasers beschränkt. Die Breiten der Akzeptor-ZPLs aus Abb. 6.9(a) und (g) wurden aufgelöst, die Spektren und die angepassten Gauß-Funktionen sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Es ergaben sich Linienbreiten von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (a) bzw. $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (g), bei einer spezifizierten Laserlinienbreite von ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Die Linienbreiten aller 28 aufgelösten Akzeptor-ZPLs sind in Abb. 6.10(a) histogrammisiert dargestellt.

Im Anregungsspektrum von Abb. 6.9(a) ist lediglich die Anregung eines Chromophors zu erkennen, nämlich des niederenergetischsten der Kette, welches auch im Emissionsspektrum erscheint. Zum Vergleich sind Anregungs- und Emissionsspektrum in Abb. 6.9(b) zusammen dargestellt. Die Anregung dieses Chromophors äußert sich in einer ZPL und der PSB, dieser sind bei höheren Energien keine Signaturen weiterer Chromophore überlagert. Ähnlich den Messungen an der Mw1/PMMA-Probe - und im Gegensatz zu den Messungen an MEH-PPV höherer Molmasse sowie Mw1/Zeonex - mit Pyrromethen 546 waren jedoch in vielen Anregungsspektren mit Rhodamin 6G mehrere Chromophore identifizierbar,

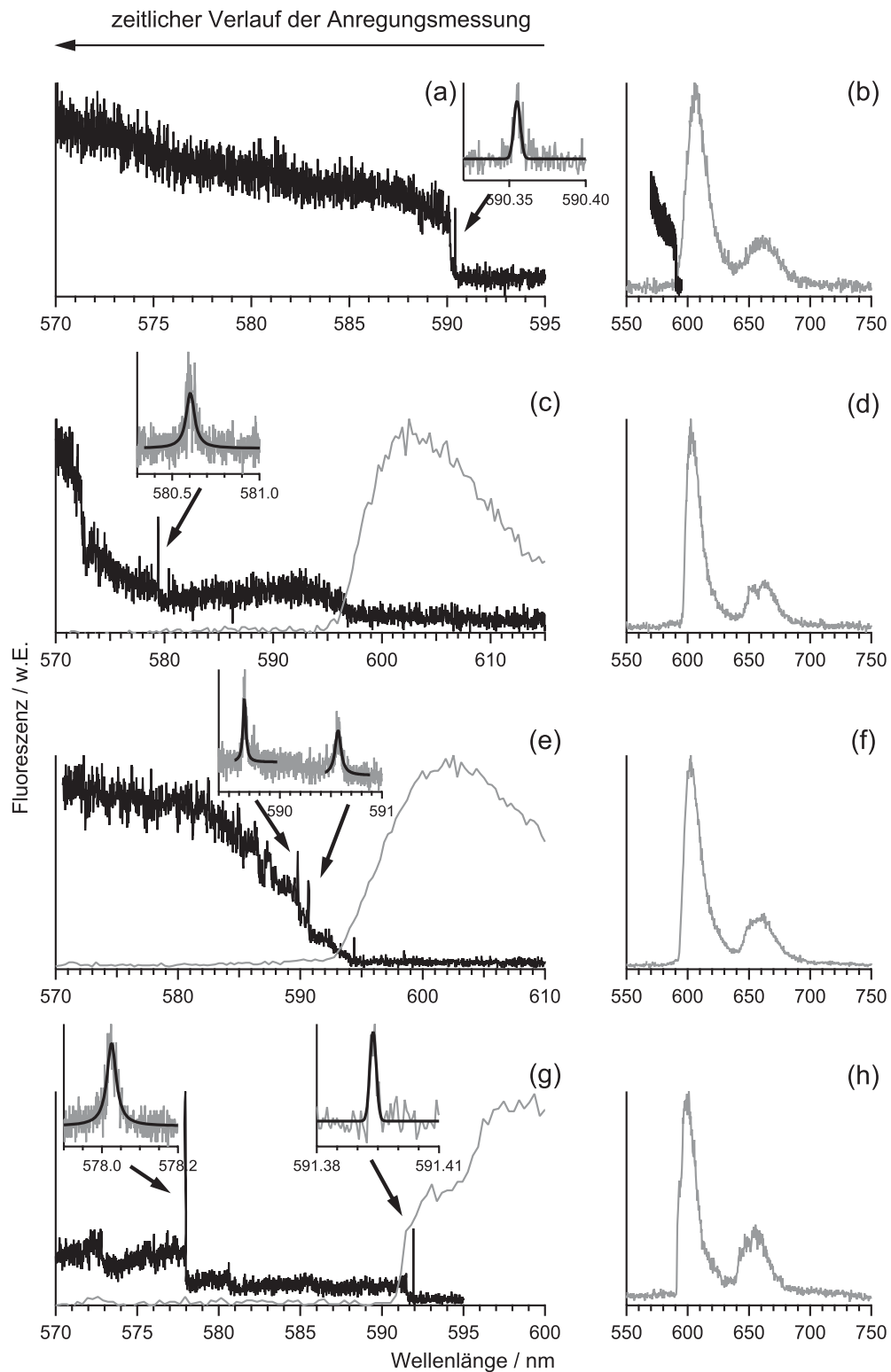


Abbildung 6.9: Anregungsspektren (schwarz) und zugehörige Emissionsspektren (grau, $\lambda_{ex}=568\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=0,3-0,6\text{kW/cm}^2$) von vier MEH-PPV-Molekülen (Mw3/PMMA) (untereinander dargestellt). Die eingesetzten Graphen zeigen vergrößerte Darstellungen der ZPLs und die daran angepassten Gauß- (bei Akzeptor-ZPLs) bzw. Lorentz-Funktionen (bei Donor-ZPLs). (a: 102,4s, 119W/cm²; a (inset): 8,2s, 12W/cm²; c: 102,4s, 64W/cm²; c (inset): 47,8s, 10W/cm²; e: 81,9s, 59W/cm²; e (inset): 41s, 6W/cm²; g: 102,4s, 28W/cm²; g (inset l.): 6,2s, 1W/cm²; g (inset r.): 3,1s, 6W/cm²)

insbesondere auch solche ohne Entsprechung im Emissionsspektrum - also höherenergetische Donor-Chromophore (bei 49 % der Moleküle). In Abb. 6.9(c) sind deutliche Anstiege der Fluoreszenzintensität ab ca. 579 nm und ca. 572 nm zu erkennen, in Abb. 6.9(e) ab ca. 591 nm, ca. 590 nm und ca. 589 nm und in Abb. 6.9(g) ab ca. 581 nm, ca. 578 nm und ca. 573 nm. Der Vergleich zu den Emissionsspektren, deren für die folgenden Betrachtungen interessierende Spektralbereiche zusammen mit den Anregungsspektren dargestellt sind, ergibt, dass die o.g. Intensitätsanstiege in der Emission keine Entsprechung haben: Sie kennzeichnen demnach Chromophore, deren Anregungsenergie nicht durch Fluoreszenz, sondern durch Energietransfer abgegeben wird.

Die Anregungsbeiträge der einzelnen Donor-Chromophore weisen teilweise (analog zu den Akzeptorchromophoren) Nullphononenlinien an ihrem niederenergetischen Ansatz auf. Solche Donor-ZPLs sind beispielsweise zu erkennen in Abb. 6.9(c) bei ca. 579 nm, in Abb. 6.9(e) bei ca. 591 nm und ca. 590 nm und in Abb. 6.9(g) bei ca. 578 nm. Da es sich hierbei um rein elektronische Übergänge solcher Chromophore handelt, deren angeregter Zustand eine im Vergleich zu den niederenergetischen (Akzeptor-)Chromophoren durch Energietransfer verkürzte Lebensdauer besitzt, ist nach Gl. 2.7 eine größere Linienbreite zu erwarten. Diese konnten experimentell aufgelöst werden, für die Donor-ZPLs in den Beispielen aus Abb. 6.9 wurden mittels Lorentz-Anpassung Linienbreiten von (c) $1,10 \text{ cm}^{-1}$, (e) $0,95 \text{ cm}^{-1}$ sowie $2,00 \text{ cm}^{-1}$ und (g) $0,88 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die ermittelten Linienbreiten sind deutlich größer als die Laserlinienbreite (spezifiziert auf ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$) durch welche die Breite der niederenergetischen Akzeptor-ZPLs begrenzt ist (s.o). In keinem Fall konnte für Donor-ZPLs eine durch den Farbstofflaser limitierte Linienbreite gemessen werden. Besonders anschaulich ist das Beispiel in Abb. 6.9(g), in dem eine Akzeptor-ZPL sowie eine Donor-ZPL auftreten, die beide hinreichend stabil waren, um mit einem verringerten Durchstimmbereich untersucht zu werden. Erstere offenbarte ein Gauß-Form mit einer Linienbreite von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (laserlimitiert), während Letztere durch eine Lorentz-Kurve mit Linienbreite $0,88 \text{ cm}^{-1}$ beschrieben werden konnte. Beim Vergleich der dargestellten Teilspektren beachte man die unterschiedlichen Skalierungen der Abszisse.

Die Bestimmung der Linienbreite einer Donor-ZPL erlaubt nach Gl. 6.1 die Berechnung der Energietransferzeit. In den Experimenten an 153 Molekülen mittels Anregungsspektroskopie im Rhodamin 6G-Spektralbereich konnten insgesamt

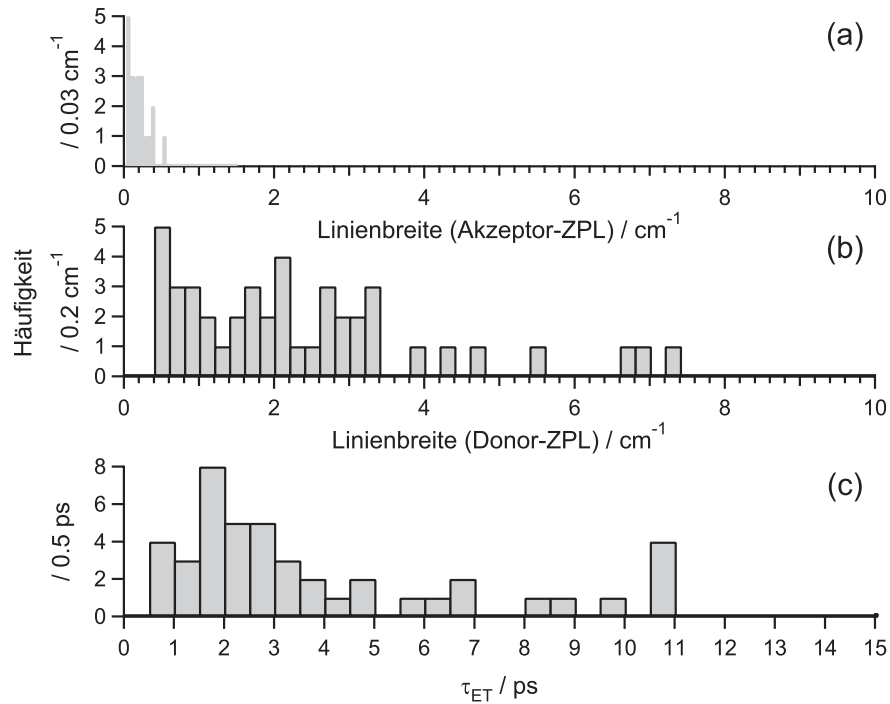


Abbildung 6.10: (a) Verteilung der Linienbreiten von Akzeptor-ZPLs, (b) Verteilung der Linienbreiten von Donor-ZPLs und (c) Verteilung der daraus ermittelten Energietransferzeiten

44 Donor-ZPLs aufgelöst werden. Ihre Linienbreiten sind in Abb. 6.10(b) dargestellt und die sich daraus ergebende Verteilung an Energietransferzeiten in Abb. 6.10(c). Die Werte sind zwischen 0,7 ps und 10,9 ps verteilt, mit einem Mittelwert von 3,9 ps.

Im Laufe der Anregungsexperimente mit Rhodamin 6G zeigte sich, dass beim Durchstimmen des Farbstofflasers einige Diskontinuitäten bezüglich der Ausgangsfrequenz auftraten. Diese äußerten sich in plötzlichen Frequenzsprüngen, jeweils gefolgt von einem Zeitintervall mit konstanter Frequenz. Sie sind höchstwahrscheinlich ein intrinsisches Phänomen der Laserverstimmung durch die Drehung des Lyotfilters (vgl. Kap. 3.2.1.3) in Zusammenhang mit einem hohen Verstärkungsprofil des Laserfarbstoffs [199] und konnten dementsprechend nicht durch apparative Änderungen am Farbstofflaser vermieden werden. Daraufhin wurde die Laserdiagnostik in einem Maße erweitert, das die Aufnahme des Wavemeter- sowie des Spektrumanalysatorsignals simultan zum Anregungsspektrum ermöglichte (vgl. Kap. 3.2.1.3). Damit konnte der Einfluss eventueller Laserinstabilitäten auf Linienform und -breite der ZPLs untersucht werden. Insbesondere ermöglicht der direkte Vergleich zwischen Lasercharakteristik und Anregungsspektrum den

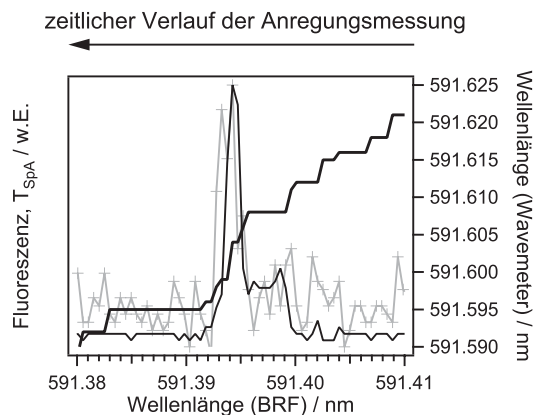


Abbildung 6.11: Eine schmale Akzeptor-ZPL im Anregungsspektrum (grau) einer MEH-PPV-Kette, die simultan dazu aufgenommene Spektralanalysator-Transmission (schwarz, dünn) sowie das Wavemeter-Signal (schwarz, dick). Alle Kurven sind gegen die Laseremissionswellenlänge nach BRF-Kalibrierung aufgetragen. ($t_{int}=3,1s$, $I_{ex}=6W/cm^2$)

eindeutigen Nachweis von Laserlinienlimitierung der ZPLs emittierender Chromophore sowie signifikante Verbreiterung der ZPLs im Vergleich zur Laserlinienbreite bei Donor-Chromophoren.

Die schmalen Akzeptor-Nullphononenlinien sollten aufgrund der Lebensdauer des angeregten Zustandes (vgl. Kap. 6.3) durch die Breite der Laserlinie bestimmt sein, die mittels Spektralanalysator und Wavemeter synchron zur Messung diagnostiziert wurde. Für den Fall, dass die Resonanzfrequenz des optischen Übergangs mit der des Spektralanalysators übereinstimmt, können die Formen von ZPL und Interferometertransmission T_{SpA} direkt miteinander verglichen werden. Im Idealfall (kontinuierliche Laserverstimmung) sollten beide einem gaußförmigen Verlauf folgen wie in Abb. 6.11.

Das Transmissionsmuster des Spektralanalysators weicht allerdings teilweise dramatisch vom idealen Verhalten (regelmäßige Transmissionsmaxima im Abstand des $FSR = 30$ GHz, vgl. Kap. 3.2.1.3) ab, bedingt durch Sprünge der Laseremission und anschließendem Stillstand auf einer Frequenz. Die Form einer Nullphononenlinie an solch einer Position folgt diesem Verhalten. Hat man ein Spektralanalysatortransmissionssignal zum direkten Vergleich zur Verfügung, so kann daraus auch für ZPLs mit von einer Gaußkurve deutlich abweichenden Form die Auflösungsbeschränkung nachgewiesen werden wie in Abb. 6.12(a).

Stimmt die Position einer Nullphononenlinie nicht mit einer Spektralanalysatorresonanz überein, so bleibt das Wavemeter als einziges Diagnostikkriterium. Bleibt die Laserfrequenz im Augenblick der Anregung einer Resonanz des optischen Über-

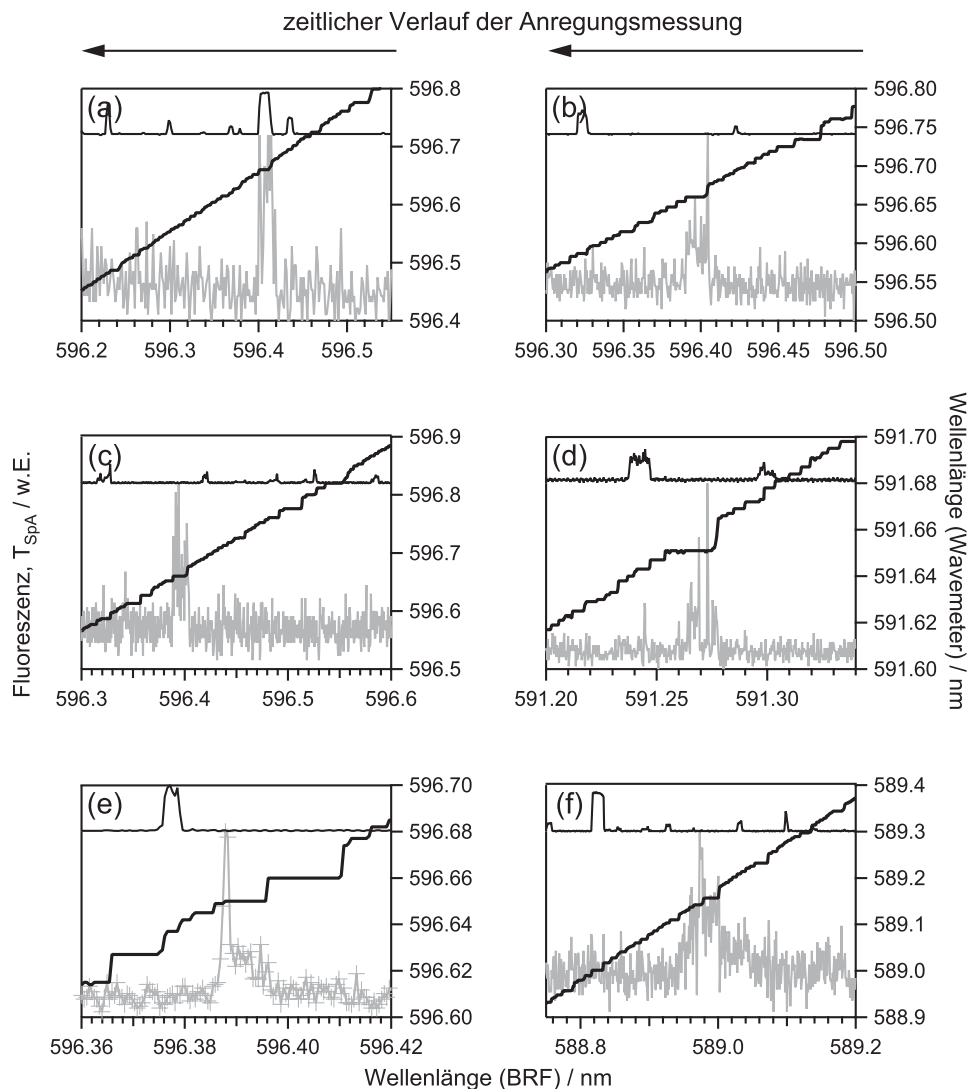


Abbildung 6.12: Akzeptor-ZPLs in Anregungsspektren (grau) bei nicht kontinuierlicher Verstimmung der Laserfrequenz, die simultan dazu aufgenommenen Spektralanalysator-Transmissionen (schwarz, dünn) sowie die Wavemeter-Signale (schwarz, dick). Alle Kurven sind gegen die Laseremissionswellenlänge nach BRF-Kalibrierung aufgetragen. (t_{int} : (a) 11,9s (b,c) 30,7s (d) 14,3s (e) 6,1s (f) 15,4s; I_{ex} : (a,f) $12\text{W}/\text{cm}^2$ (b-d) $6\text{W}/\text{cm}^2$ (e) $17\text{W}/\text{cm}^2$)

gangs konstant, so folgt eine irreguläre Linienform: Gemäß der ersten Erwartung kann dies zur konstanten Fluoreszenzintensität führen, diesem Niveau können aber auch zeitabhängige Phänomene (von Intensitätsschwankungen bis hin zum Fluoreszenzblinken) überlagert sein. In Abb. 6.12(b-f) sind einige Beispiele für dieses Verhalten dargestellt.

Ändert sich die Emissionsfrequenz des Laser während des Durchstimmens über den Spektralbereich einer ZPL abrupt, so kann dies zur Beobachtung „abgebrochener“ Nullphononenlinien führen, also zu einem plötzlichen Abfall der Fluoreszenzintensität.

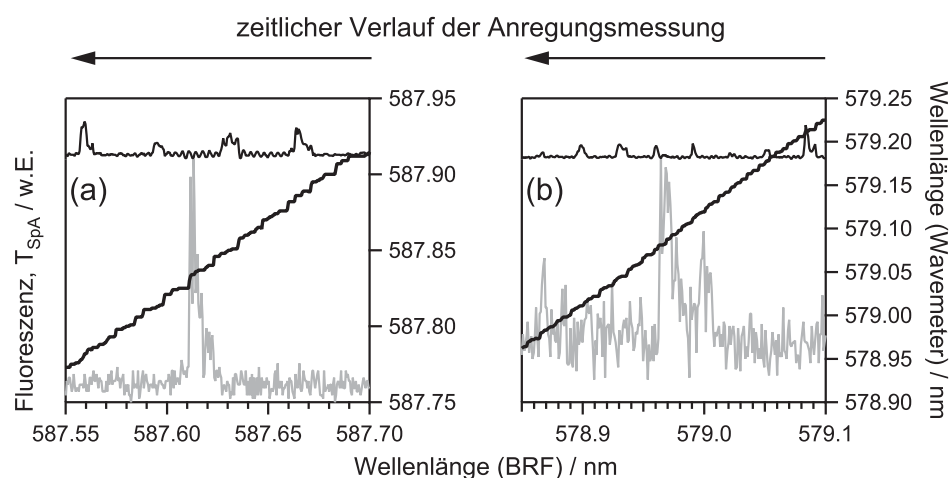


Abbildung 6.13: Unvollständige („abgebrochene“) Akzeptor-ZPLs in Anregungsspektren (grau) aufgrund von (a) Laserinstabilität und (b) spektraler Diffusion, die simultan aufgenommenen Spektrumanalysator-Transmissionen (schwarz, dünn) sowie die Wavemeter-Signale (schwarz, dick). Alle Kurven sind gegen die Laseremissionswellenlänge nach BRF-Kalibrierung aufgetragen. (t_{int} : (a) 9,2s (b) 12,8s; I_{ex} : (a) 2W/cm² (b) 12W/cm²)

reszenzintensität auf das Untergrundniveau, wie in Abb. 6.13(a). Jedoch können nicht alle ungewöhnlichen Linienformen auf Laserinstabilitäten zurückgeführt werden. Im Beispiel in Abb. 6.13(b) weist die Laserdiagnostik auf keine Irregularitäten hin, dennoch ist eine vom erwarteten Gauß-Profil stark abweichende, am Ende „abgebrochene“ Linienform zu beobachten. Verantwortlich hierfür muss nicht die Instabilität des Lasers, sondern diejenige des optischen Übergangs (spektrale Diffusion) gemacht werden.

Bei der Untersuchung von Nullphononenlinien von Donorchromophoren ermöglicht das simultan aufgenommene Spektrumanalysatorsignal den Nachweis der Linienverbreiterung gegenüber der Laserlinie. Zudem lassen sich durch die Diagnostik Auswirkungen der Laserinstabilitäten auf die ermittelten Linienbreiten abschätzen. Bei den Fällen in Abb. 6.14(a,b) offenbart die Laserdiagnostik keine Abweichungen vom Idealverhalten: Die Wavemeterkurve zeigt keine Sprünge, es folgt ein regelmäßiges Transmissionssignal des Spektrumanalysators, wobei die Transmissionslinien deutlich schmaler sind als die aufgelösten ZPLs. Die Beispiele verdeutlichen die durch Energietransfer hervorgerufene Verbreiterung der Nullphononenlinien.

Abweichungen von der kontinuierlichen Laserverstimmung können natürlich auch an der spektralen Position einer aufzulösenden Donor-Nullphononenlinie auftreten. Typische Beispiele sind in Abb. 6.14(c,d) dargestellt. In beiden Fällen än-

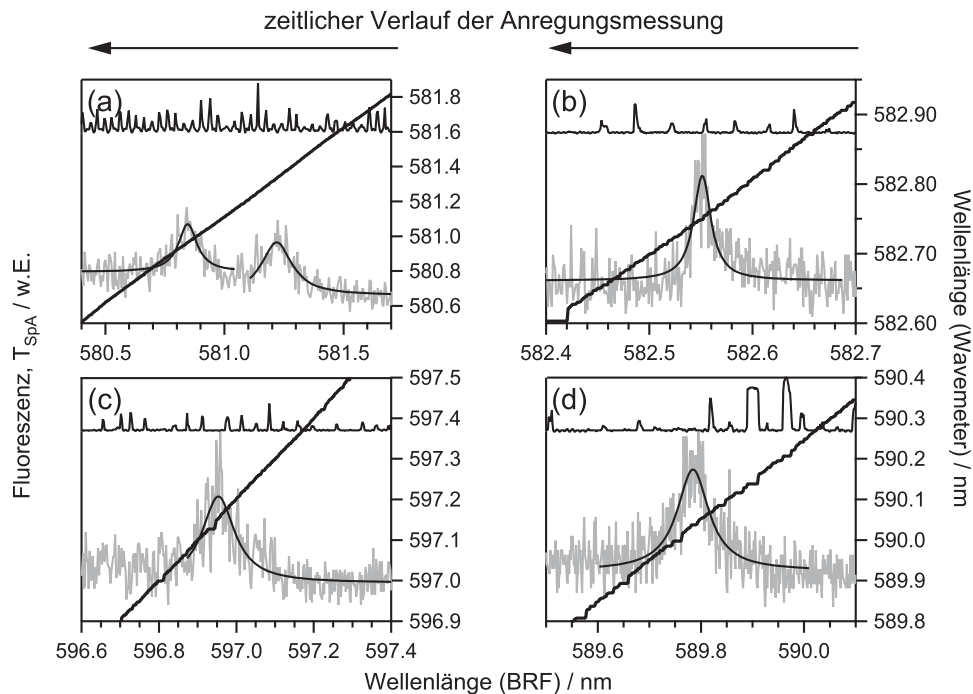


Abbildung 6.14: Donor-ZPLs in Anregungsspektren (grau), die simultan aufgenommenen Spektrumanalysator-Transmissionen (schwarz, dünn) sowie die Wavemeter-Signale (schwarz, dick). (a,b) Der Laser wird während des Durchlaufs des optischen Übergangs kontinuierlich verstimmt. (c,d) Es sind Abweichungen von der kontinuierlichen Verstimmung zu erkennen, während sich die Laseremission in Resonanz mit dem optischen Übergang befindet. Alle Kurven sind gegen die Laseremissionswellenlänge nach BRF-Kalibrierung aufgetragen. (t_{im} : (a) 13,3s (b) 15,4s (c) 5,5s (d) 12,3s; I_{ex} : (a) 33W/cm^2 (b,c) 6W/cm^2 (d) 11W/cm^2)

dert sich die mittels Wavemeter kontrollierte Ausgangsfrequenz des Lasers abrupt, während sie sich in Resonanz mit dem optischen Übergang befindet, darauf folgt jeweils eine Phase mit konstanter Laseremission. Diese Instabilitäten spiegeln sich in einem unregelmäßigen Signal des Spektrumanalysators wider und äußern sich hier in fehlenden Transmissionsmaxima (die Laseremission springt spektral über eine Resonanzfrequenz des Spektrumanalysators hinweg) bzw. einer deutlichen Verbreiterung der Transmissionslinien (die über einen gewissen Zeitraum konstante Ausgangsfrequenz entspricht einer Resonanzfrequenz des Spektrumanalysators). Typischerweise waren die spektralen Sprünge und die „spektrale Entsprechung“ (Ausmaß der BRF-Drehung laut Kalibration) der Dauer der darauf folgenden Phase mit Emission bei konstanter Frequenz deutlich kleiner als die Linienbreite der Donorchromophore. Da sich die Emissionsfrequenz nach Durchlauf einer solchen Diskontinuität wieder auf der idealen Gerade befindet, sollten sich aus diesem Verhalten höchstens Abweichungen von der Lorentzform ergeben, die sich aber im Signalrauschen schlecht erkennen lassen. Insbesondere sind keine

systematischen Verbreiterungen der Linien zu erwarten.

6.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Zunächst ist festzustellen, dass es im Rahmen der Anregungsexperimente bei 1,2 K gelungen ist, rein elektronische Übergänge (ZPLs) von MEH-PPV zu detektieren. Diese Art von Experiment ist vor dieser Arbeit in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Wie schon bei den Emissionsspektren (Kap. 5.1) blieben ZPLs jedoch auf eine Minderzahl der untersuchten Moleküle beschränkt. In Kap. 5.2.1 wurde bei der Diskussion der Emissionsspektren durch Vergleiche mit der Literatur erläutert, dass die lineare Elektron-Phonon-Kopplung in MEH-PPV sehr ausgeprägt ist und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten rein elektronischer Übergänge beschränkt. Dieser Umstand wirkt sich natürlich auf die Anregungsspektren ebenfalls aus: Es ist davon auszugehen, dass die Abwesenheit von ZPLs bei einer Mehrheit der Chromophore in einer starken linearen Elektron-Phonon-Kopplung begründet liegt. Schnelle spektrale Diffusion als weiterer die Beobachtung von ZPLs erschwerender Effekt sollte bei den Anregungsspektren im Prinzip weniger bedeutend sein als bei Emissionsspektren aufgrund der deutlich kürzeren Integrationszeiten, ihr Einfluss kann aber nicht abgeschätzt werden. Beobachtet wurde spektrale Diffusion bei den Anregungsexperimenten als Verschiebung von ZPLs in aufeinanderfolgenden Durchläufen der Farbstofflaserdurchstimmung (z.B. Abb. 6.1(a) und Abb. 6.4(c)) sowie als Abweichungen von der idealen Linienform (insbesondere unvollständige ZPLs, vgl. Abb. 6.13(b)).

In allen untersuchten Proben konnten in Anregungsspektren Nullphononenlinien solcher Chromophore, die als Akzeptor im intramolekularen Energietransferprozess fungieren und demnach auch die Emissionscharakteristik bestimmen, beobachtet werden. Es war hierbei keine Korrelation zwischen dem Auftreten von ZPLs in Anregung und Emission zu erkennen: Die An- bzw. Abwesenheit einer ZPL in beiden Spektrenarten trat genauso auf wie die Beobachtung eines verbreiterten Emissionsspektrums in Verbindung mit einer ZPL im Anregungsspektrum und umgekehrt. Über den Grund für diese mangelnde Korrelation kann nur spekuliert werden, er könnte beispielsweise in den unterschiedlichen Anregungs- und Detektionsbedingungen, der spektralen Auflösung oder einem wechselndem Ausmaß spektraler Diffusion zu suchen sein. Die Linienbreiten dieser niederenergetischen Akzeptor-ZPLs erwiesen sich als auflösungsbegrenzt, lagen also im Bereich der (spezifizierten) Laserlinienbreite, was für einen Teil der Messungen (mit Rhodamin 6G) durch simultane Messung des Spektrumanalysatorsignals direkt verifiziert werden konnte. Dieser Befund erlaubt Rückschlüsse auf die homogene Linienbrei-

te - eine Größe, die eng mit der Natur des entsprechenden elektronischen Übergangs und seiner Kopplung an die Umgebung verknüpft ist. Sie setzt sich gemäß Gl. 2.5

$$\Delta\nu_{hom} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*}$$

aus zwei Beiträgen zusammen, der Lebenszeit des angeregten Zustandes T_1 und der Phasenrelaxationszeit T_2^* (vgl. Kap. 2.1). Bei sehr tiefen Temperaturen kann die Phasenrelaxationszeit sehr lang werden ($T_2^* \gg T_1$), wodurch die homogene Linienbreite $\Delta\nu_{hom}$ durch den Beitrag der Lebenszeit des angeregten Zustandes dominiert wird. Legt man im Zuge einer groben Abschätzung eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer emittierender MEH-PPV-Chromophore von ca. 500 ps zugrunde (vgl. Kap. 4.1.1, Kap. 7, Tab. 7.3), wäre ein rein lebenszeitbegrenzter Wert für $\Delta\nu_{hom}$ um $0,01 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Dieser Wert stellt jedoch nur eine untere Grenze dar, denn die homogene Linienbreite könnte durch zusätzliche Dephasierungsprozesse sowie spektrale Diffusion verbreitert sein [31]. In Kap. 5 konnte mittels hochaufgelöster Emissionsspektroskopie, in der ebenfalls auflösungsbegrenzte ZPLs beobachtet wurden, eine obere Grenze für die homogene Linienbreite von ca. 2 cm^{-1} festgelegt werden. Diese Grenze kann aufgrund der höheren spektralen Auflösung der Anregungsspektroskopie in Folge der Beobachtung von ZPLs emittierender Chromophore auf ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten ZPLs sind somit um zwei Größenordnungen schmaler als bisherige Abschätzungen der homogenen Linienbreite in MEH-PPV auf ca. 20 cm^{-1} durch Schindler et al. [55, 56].

Der Vergleich der Proben mit Molmasse Mw2 in PMMA, PS und Zeonex (Tab. 6.1) macht deutlich, dass sich die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von ZPLs emittierender Chromophore in den Anregungsspektren zu einem gewissen Maß durch die Wahl der Wirtsmatrix beeinflussen ließ: Sie erwies sich in Zeonex als am größten und sank über PMMA zu PS signifikant ab. Diese Tendenz sollte zwar aufgrund der geringen Gesamtzahl an beobachteten Linien nicht überinterpretiert werden, jedoch steht sie qualitativ durchaus im Einklang mit Erwartungen, die man aus früheren Studien ableiten kann. Dass der höchste Anteil an Nullphononenlinien in Zeonex, einem Polymer mit gesättigtem Kohlenwasserstoffgerüst, auftritt, ist wenig verwunderlich, wenn man bedenkt, dass Polyethylen und Polyisobutylene geeignete Matrizen für besonders stabile und schmale Nullphononenlinien einzelner Farbstoffmoleküle sind [200–202], während ZPLs im Mittel in PMMA und PS we-

niger stabil und breiter sind [202]. Außerdem haben Studien mittels spektralem Lochbrennen ergeben, dass sowohl die lineare als auch die quadratische Elektron-Phonon-Kopplung in PS stärker als in PMMA sind [195]. In allen Matrizen blieb die Beobachtung von ZPLs jedoch auf einen sehr kleinen Teil der MEH-PPV-Ketten beschränkt.

Was den Einfluss der Molmasse des MEH-PPV auf die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von Akzeptor-ZPLs betrifft, so konnte kein signifikanter Unterschied zwischen Mw2 und Mw3 in PMMA festgestellt werden. Bei der kurz-kettigen Mw1-Fraktion war jedoch ein deutlich höherer Anteil an Emittlern mit Anregungs-ZPL zu beobachten (vgl. Tab. 6.1) - im Gegensatz zum ZPL-Anteil in den Emissionsspektren, wo keinerlei Abhängigkeit von der Molmasse auftrat (vgl. Tab. 5.1). Dies sollte im Zusammenhang mit zwei weiteren Beobachtungen gesehen werden:

1. Lediglich bei der Mw1/PMMA-Probe konnte in Anregungsspektren mit Pyrromethen 546 eindeutig zwischen verschiedenen Chromophoren unterschieden werden, darunter auch solche, die keine Entsprechung im Emissionsspektrum hatten (Donor-Chromophore im intramolekularen Energietransferprozess), was die Detektion der besonders interessanten (weil Informationen über den Energietransfer offenbarenden) Donor-ZPLs ermöglichte. Trotz der größeren Anzahl an Chromophoren pro Polymerkette (und der nach einer intuitiven Vermutung damit verbundenen höheren Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Chromophoren mit Übergangsfrequenzen im betrachteten Spektralbereich) waren solche Donor-Linien bei höherem Molekulargewicht mit Pyrromethen 546 nicht zu finden. Eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit von Donor-ZPLs ist eine zu starke Verbreiterung derselben in Folge von sehr effizientem Energietransfer, allerdings wurden die Untersuchungen an Mw2 und Mw3 durch zeitabhängige Intensitätsvariationen bei Aufnahme der Anregungsspektren wesentlich erschwert, so dass schon die Identifizierung verschiedener Chromophore praktisch unmöglich war. Die Intensitätsvariationen gehen möglicherweise auf die temporäre Ausbildung von „Fluoreszenzquenchern“ (z.B. nach Elektronentransfer von MEH-PPV zu Sauerstoff oder der Polymermatrix [188]) zurück, welche bei längeren MEH-PPV-Ketten mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auftreten könnten.
2. Bei der anregungsspektroskopischen Untersuchung im Bereich der „roten“ Subpopulation mittels Rhodamin 6G trat zum Einen ebenfalls ein relativ hoher Anteil an Akzeptor-ZPLs auf, zum Anderen war auch hier die Differenzierung

verschiedener Chromophore, inklusive Donor-Chromophoren (bei einem ähnlichen Anteil an den untersuchten Molekülen), möglich.

Das Verhalten der Mw1/PMMA-Probe im Pyrromethen 546-Bereich ähnelte also sehr demjenigen der Mw3/PMMA-Probe im Rhodamin 6G-Bereich und die Vermutung liegt nahe, dass die beiden Beobachtungen (hoher Anteil an Akzeptor-ZPLs und ein relativ stabiles, reproduzierbares Verhalten) in einem Zusammenhang stehen. Sie könnten aus der geringeren Anzahl an Chromophoren (im betrachteten Spektralbereich²) resultieren, die möglicherweise die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von „Fluoreszenzquenchern“ und damit den Einfluss störender zeitabhängiger Intensitätsvariationen und Fluoreszenzblinken reduziert. Warum die Mw1-Fraktion in Zeonex (deren Probe aus dem Lösungsmittel Chloroform hergestellt wurde im Gegensatz zu allen anderen, wo Toluol verwendet wurde) ein gänzlich anderes Verhalten zeigte als in PMMA, bleibt unklar. Möglicherweise muss hierbei eine unterschiedliche Beschaffenheit des Probefilms aufgrund der Wahl des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden, mit dem nur wenige Erfahrungen bestanden.

Der Zugang zu rein elektronischen Übergängen von Donor-Chromophoren bei der Mw1-Fraktion mit Pyrromethen 546 und der Mw3-Fraktion mit Rhodamin 6G erlaubte die Bestimmung von Zeitkonstanten des intramolekularen Energietransfers, da die Breite dieser Donor-ZPLs von der Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt war, welche ihrerseits aufgrund des Energietransfers im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer emittierender Chromophore verkürzt ist. Diese Methode ist in der Vergangenheit bereits bei der Untersuchung einfacherer bichromophorer Modellsysteme verwendet worden [63–67, 203] und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch auf konjugierte Polymere angewandt werden. Die Donor-ZPLs waren im Gegensatz zu denen emittierender Chromophore nicht durch die Laserlinienbreite begrenzt - folglich zeichneten sie sich durch die für lebenszeitbegrenzte Linien typische Lorentzform aus (vgl. Kap. 2.1) und ihre Linienbreiten konnten experimentell ermittelt werden. Im Falle der Mw3-Probe mit Rhodamin 6G wurden die diesbezüglichen Untersuchungen auf einer statistisch größeren Basis durchgeführt, was die Aufstellung einer Verteilung von Energietransferzeiten zwischen MEH-PPV-Chromophoren derselben Kette mit Übergangsfrequenzen im Spektralbereich der „roten“ Subpopulation ermöglichte (Abb. 6.10). Dies stellt

²Auf Grundlage der Emissionsspektren kann davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Anteil an Chromophoren der Mw3-Proben der „blauen“ Subpopulation zuzurechnen ist (vgl. Abb. 6.8(a)).

die erste direkte Messung des Energietransfers, einer fundamentalen Eigenschaft konjugierter Polymere, dar, für dessen Ratekonstanten in der Literatur bisher nur grobe Abschätzungen existieren. So weisen polarisationsabhängige Untersuchungen an MEH-PPV zum Anisotropiezerfall auf Energietransferraten im Bereich einiger Pikosekunden hin (für dreidimensionalen Energietransfer, vgl. Kap. 2.3.3) [27, 29, 137], was in guter Übereinstimmung mit den hier gemessenen Werten steht (vgl. Abb. 6.10(c)). In wieweit die Energietransferraten der „roten“ Subpopulation auf die „blaue“ übertragbar sind, kann nicht beantwortet werden - bei den Experimenten an Mw1 wurde lediglich eine einzige Transferzeit bestimmt, die bezeichnenderweise mit ca. 17 ps deutlich länger war als alle im „Roten“ gemessenen Zeiten.

In Bezug auf die Frage nach der Natur der „roten“ Subpopulation bei MEH-PPV von höherer Molmasse lassen die Anregungsexperimente mit Rhodamin 6G folgende Rückschlüsse zu:

1. Da sich die Chromophore der roten Subpopulation direkt anregen lassen, kann es sich bei ihnen definitiv nicht um Exzimere handeln, da diese Art der Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand, aus dem die Absorption erfolgt, nicht vorhanden ist. Diese Beobachtung vervollständigt die auf dem Vergleich der Formen von Emissionsspektren beruhende Interpretation (vgl. Kap. 5.2.4).
2. Das grundsätzlich sehr ähnliche spektroskopische Verhalten der „roten“ Chromophore im Vergleich zu den „blauen“ im Rahmen der Anregungsexperimente (v.a. verglichen mit der Mw1-Fraktion mit ihrer geringen Anzahl an Chromophoren) genau wie bei den Emissionsexperimenten (vgl. Kap. 5.2.4) ist konsistent mit der Erklärung ihrer Natur als längere Chromophore mit ausgedehnterer π -Konjugation (mehr dazu in Kap. 7.3.2). Die Tatsache, dass bei der Probe Mw3/PMMA im Spektralbereich des Laserfarbstoffs Rhodamin 6G verglichen mit Pyrromethen 546 ein deutlich höherer Anteil an emittierenden Chromophoren mit ZPL beobachtet wurde (28 % gegenüber 11%), könnte mit einer höheren Stabilität der ZPLs „roter“ Chromophore zusammenhängen, was auf eine geordnetere Umgebung dieser Chromophore hindeuten würde.

7

Untersuchung einzelner MEH-PPV-Ketten mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung

Bei MEH-PPV-Proben höheren Molekulargewichts tritt eine „rote“ Subpopulation an Emissionsspektren auf (vgl. Kap. 5), die aus der Literatur bekannt ist [60, 68, 69], deren Natur jedoch bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte: Es könnte sich hierbei um Emission aus delokalisierten Anregungszuständen handeln (vgl. Kap. 2.3.5) oder um Emission von im Vergleich zur „blauen“ Subpopulation längeren chromophoren Einheiten. Weder bezüglich der Emissionseigenschaften (vgl. Kap. 5.2.4) noch dem Verhalten in Anregungsspektren (vgl. Kap. 6.3) konnte ein signifikanter Unterschied zwischen der „blauen“ und der „roten“ emittierenden Spezies gefunden werden. Die Frage nach der Natur dieser angeregten Zustände stellte die Motivation für zeitaufgelöste Messungen an einzelnen MEH-PPV-Ketten dar, um neben Emissions- und Anregungsspektren auch das Fluoreszenzabklingverhalten der beiden Spezies vergleichen zu können. Hierfür wurden Experimente an einer Probe hoher Molmasse (M_w3) in PMMA bei einer Temperatur von 1,2 K

durchgeführt, deren Moleküle mit gepulstem Laserlicht der Wellenlängen 486 nm und 566 nm (zur Selektion der „roten“ Subpopulation) angeregt wurden. Des Weiteren wurden bei den Experimenten mit $\lambda_{ex} = 566$ nm Informationen über die Photonenstatistik im Nanosekunden-Zeitbereich gesammelt.

7.1 Anregungswellenlänge 486 nm

Vor den zeitaufgelösten Messungen mit gepulster Anregung wurden die Moleküle durch Emissionsspektren mit Dauerstrichanregung ($\lambda_{ex} = 488$ nm) charakterisiert. Die Daten der zeitaufgelösten Messungen wurden im Anschluss mit Hilfe des TCSPC-Moduls PicoHarp 300 der Firma *PicoQuant* im TTTR-T3-Modus aufgenommen (vgl. Kap. 3.2.1.3), parallel dazu wurden Emissionsspektren gemessen. Anhand des Fluoreszenzintensitätstransienten (FIT) konnte ein interessierender Zeitbereich ausgewählt werden, für den aus der Datendatei das TCSPC-Histogramm erzeugt wurde. Da auch Messungen bei Positionierung des Laserfokus auf den Untergrund abseits der Fluoreszenzsignale einzelner MEH-PPV-Moleküle eine zerfallsähnliche Kurve ergaben, wurde auch ein TCSPC-Histogramm aus einer Untergrundmessung über den gleichen Zeitbereich erzeugt und von der Fluoreszenzzerfallskurve des MEH-PPV-Moleküls subtrahiert. Abb. 7.2 veranschaulicht die eben beschriebene Vorgehensweise. In Abb. 7.2(a) ist ein FIT dargestellt aus dem der grau unterlegte Zeitbereich ausgewählt wurde. Abb. 7.2(b) zeigt die über diesen Zeitbereich gemessene Abklingkurve nebst einer Untergrundmessung über den gleichen Zeitbereich. Subtraktion des Untergrundes von der Zerfallskurve ergibt das korrigierte Fluoreszenzabklingverhalten (Abb. 7.2(c)). Die Fluoreszenzzerfälle wurden unter Entfaltung mit der Apparatfunktion, welche in Abb. 7.2(c) im Vergleich zur Abklingkurve dargestellt ist, analysiert (Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate, *least squares fit*).

Fluoreszenzabklingverhalten bei maximal gewähltem Zeitfenster

Das Zeitfenster zur Erzeugung der TCSPC-Histogramme wurde zunächst zugunsten einer optimalen Signalintensität sehr groß gewählt, d.h. von Anfang der Zeitspur bis zum Photobleichen bzw. zur signifikanten Degradation der MEH-PPV-Kette oder bis zum Ende der Datenaufnahmen (i.d.R. nach 10 min).

Zur Anpassung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität $F(t)$ wurde

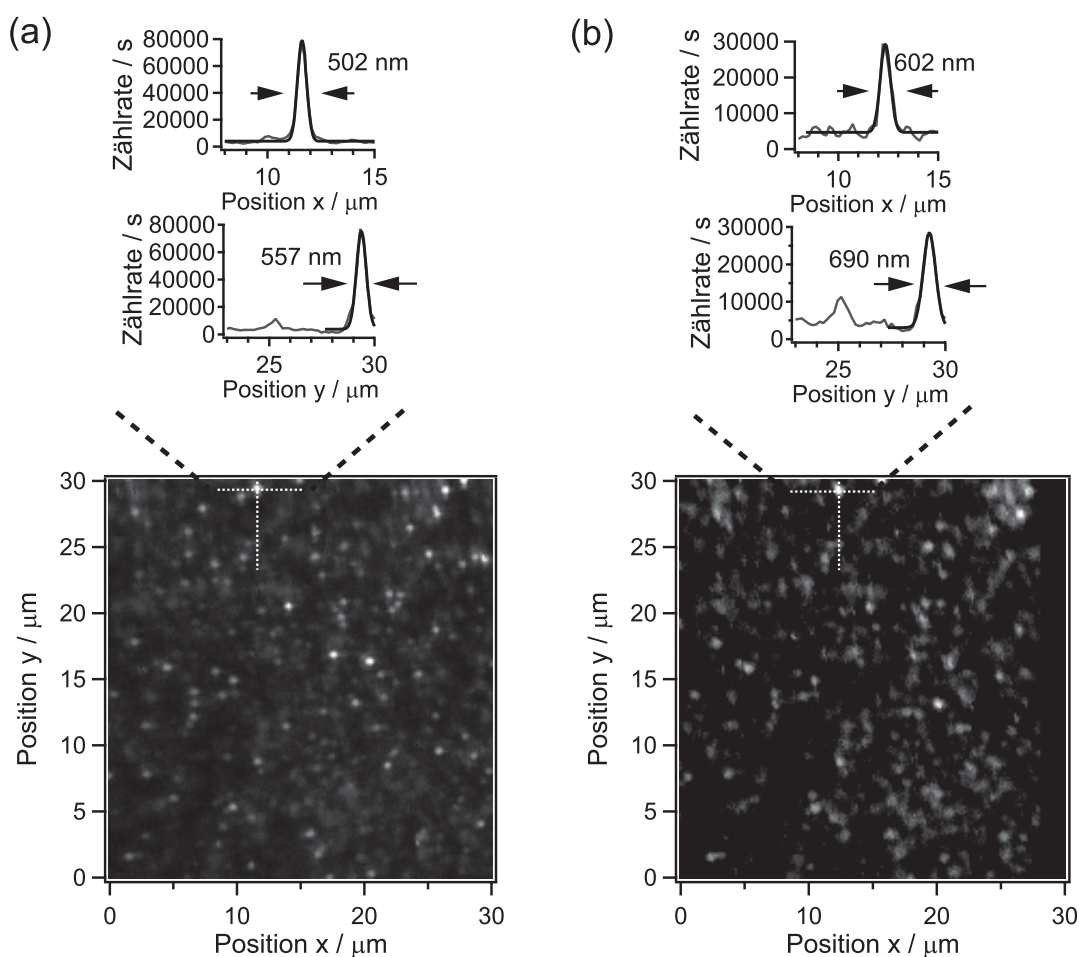


Abbildung 7.1: Fluoreszenzbilder des gleichen Probenausschnitts mit (a) $\lambda_{ex}=488\text{nm}$ (Dauerstrich) und (b) $\lambda_{ex}=486\text{nm}$ (gepulst) und Intensitätsprofile entlang der eingezeichneten weißen Linien. An das Signal des Moleküls wurde jeweils eine Gaußfunktion angepasst. Die größere Ausdehnung des Fokus bei gepulster Anregung schlägt sich in einer geringeren Anregungsintensität am Ort des Moleküls nieder. (180×180 Pixel, 20ms/Pixel, I_{ex} : (a) 2kW/cm^2 (b) 1kW/cm^2)

eine Funktion der allgemeinen Form

$$F(t) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-(k_2 t)^{\beta_2}} + a_3 e^{-(k_3 t)^{\beta_3}} \quad (7.1)$$

verwendet, die sich aus der Kombination einer einfachen und zweier Kohlrausch-Williams-Watts- bzw. gestreckter Exponentialfunktionen ergibt (sofern keine Parameter vor der Anpassung festgelegt wurden, s.u.). Der Wahl dieser Funktion lagen a priori keine theoretischen Annahmen zugrunde, sie ergab sich empirisch aus der Eignung zur Beschreibung der gemessenen Abklingkurven.

Die Abklingraten werden dabei durch die Parameter k_1 , k_2 und k_3 beschrieben. Die Parameter β_2 und β_3 charakterisieren die Streckung der Exponentialfunktion. Es

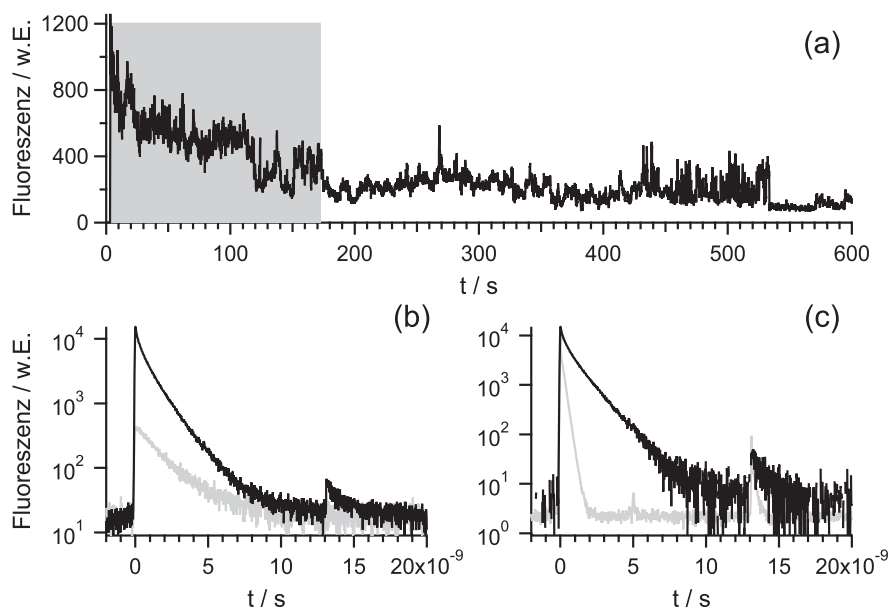


Abbildung 7.2: Erzeugung der Fluoreszenzzerfallskurven: Fluoreszenzintensitätstransient und der Zeitbereich (grau unterlegt), über den das TCSPC-Histogramm erzeugt werden soll. (b) Extrahierte Abklingkurve (schwarz) und Untergrundmessung über den gleichen Zeitbereich (grau). (c) Abklingkurve nach Abzug des Untergrundes (schwarz) im Vergleich zur Instrumentenfunktion (grau). (t_{im} : (a) 100ms/dp (b) 169,2s; $I_{ex}=0,7\text{kW/cm}^2$)

gilt $\beta_n \in]0, 1]$, wobei für $\beta_n = 1$ eine einfache Exponentialfunktion vorliegt.

Die Fluoreszenzabklingzeiten lassen sich für eine einfache Exponentialfunktion aus den Abklingkonstanten k_n berechnen nach

$$\tau_n = \frac{1}{k_n} \quad (7.2)$$

Eine gestreckte Exponentialfunktion liefert - unter der Annahme einer (asymmetrischen) Verteilung an Abklingzeiten [204] - eine gemittelte Abklingzeit nach

$$\langle \tau_n \rangle = \frac{1}{k_n \beta_n} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_n}\right) \quad (7.3)$$

Grundsätzlich wurde bei der Analyse versucht, die experimentellen Daten unter Ausnutzung einer möglichst geringen Zahl an freien Parametern zu beschreiben. Die Fluoreszenzzerfälle wiesen eine sehr schnelle Komponente auf, welche mit einer einfachen Exponentialfunktion mit Abklingrate k_1 angepasst wurde. Zur Analyse der langsameren Komponenten wurde sukzessive versucht, diese mit einer einfachen¹ ($\beta_2 = 1, a_3 = 0; k_3, \beta_3$ irrelevant), einer gestreckten ($a_3 = 0; k_3, \beta_3$ irrelevant),

¹Die in Klammern angegebenen Werte geben im Folgenden die bei der Anpassung mit Gl. 7.1

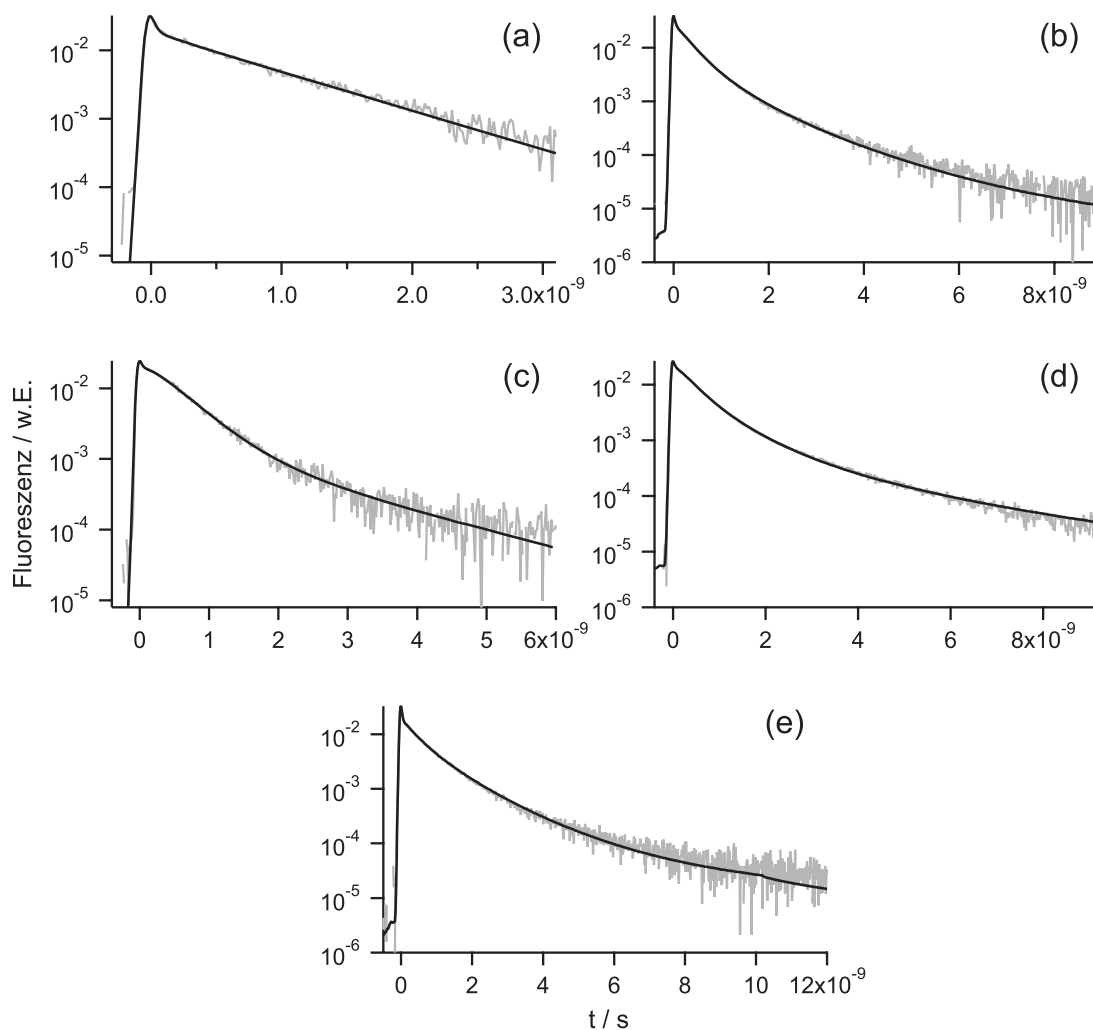


Abbildung 7.3: Beispiele für Fluoreszenzabklingkurven einzelner MEH-PPV-Moleküle im maximal gewählten Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 486 \text{ nm}$) und die verwendeten Anpassungsfunktionen: (a) zwei einfache Exponentialfunktionen, (b) eine einfache und eine gestreckte Exponentialfunktion, (c) drei einfache, (d) zwei einfache und eine gestreckte und (e) eine einfache und zwei gestreckte Exponentialfunktionen. (t_{int} : (a) 114,8s (b) 556s (c) 20s (d) 594,6s (e) 112,6s ; I_{ex} : (a) 1,4kW/cm² (b-e) 0,6-0,7kW/cm²)

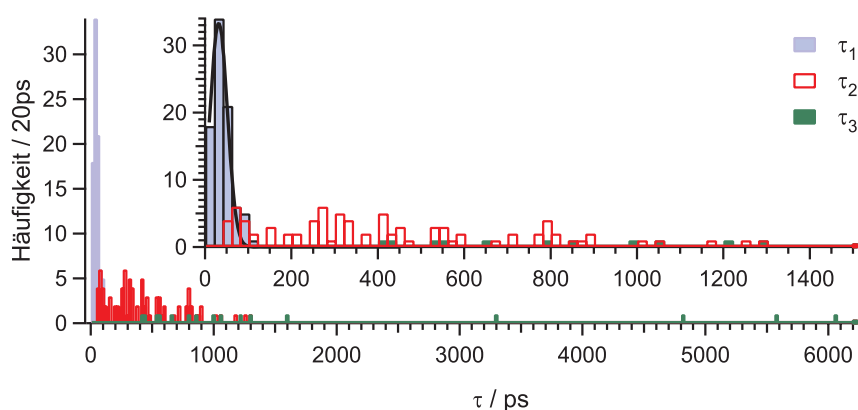
einer einfachen und einer gestreckten (β_2 oder $\beta_3 = 1$) oder zwei gestreckten Exponentialfunktionen² anzupassen, bis eine hinreichende Beschreibung der gemessenen Kurve erreicht wurde.

konstanten Parameter an.

²Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Anpassung der Fluoreszenzzerfälle unter Verwendung sämtlicher Fitparameter nach Gl. 7.1 (eine einfache, zwei gestreckte Exponentialfunktionen) gelegentlich unsinnige Werte für die Streckparameter ($\beta > 1$) lieferte. Daher musste in einigen Fällen auf die Anwendung dieser Fitfunktion verzichtet werden und stattdessen Abweichungen bei Anpassungen mit einer bzw. zwei einfachen und einer gestreckten Exponentialfunktion in Kauf genommen werden.

Tabelle 7.1: Verwendete Anpassungsfunktionen zur Beschreibung des Abklingverhaltens bei maximal gewähltem Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 486 \text{ nm}$)

Exponentialfunktionen		Fluoreszenzzerfälle
einfach	gestreckt	
2	-	6
1	1	62
3	-	3
2	1	13
1	2	1

**Abbildung 7.4:** Verteilung von Fluoreszenzabklingzeiten bei maximal gewähltem Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 486 \text{ nm}$). Die Werte sind hierbei entsprechend der Beiträge nach Gl. 7.1 separiert (τ_1, τ_2, τ_3).

Die Fluoreszenzzerfallskurven von 85 Molekülen wurden auf die beschriebene Weise untersucht. Erstaunlicherweise konnten in den parallel zu den TCSPC-Daten aufgenommenen Emissionsspektren lediglich „blaue“ Emitter identifiziert werden, selbst in den Fällen, in denen bei der vorhergehenden Charakterisierung unter Dauerstrichanregung ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$) ein „roter“ Emissionsanteil zu beobachten war (mehr dazu s.u.). Die zur Anpassung verwendeten Kombinationen an (teilweise gestreckten) Exponentialfunktionen sind in Tab. 7.1 zusammengefasst. Abb. 7.3 zeigt Beispiele für Anpassungen mit den fünf verwendeten Funktionen. Jede Anpassung lieferte zwei bzw. drei Abklingzeiten, die sich für einfache Exponentialfunktionen aus Gl. 7.2 und für gestreckte aus Gl. 7.3 ergeben.

Die Verteilung der so ermittelten Abklingzeiten ist in Abb. 7.4 dargestellt. Sie besteht aus drei Anteilen:

1. Eine annähernd gaußförmige Verteilung von sehr kurzen Komponenten (τ_1) mit Maximum bei 32 ps und Halbwertsbreite 47 ps. Die Werte liegen im Bereich des zeitlichen Auflösungsvermögens der verwendeten APDs (vgl. Kap. 3.2.1.3)

- und sind daher wahrscheinlich nur von beschränkter Genauigkeit.
2. Eine sehr breite Verteilung von langsameren Komponenten (τ_2) zwischen 50 und 1300 ps mit einem mittleren Wert von 429 ps.
 3. Ein dritter Anteil von teilweise sehr langen Abklingzeiten (τ_3), die aus den Zerfällen, welche mit insgesamt drei Exponentialfunktionen angepasst wurden, resultiert.

Zur Dynamik des Fluoreszenzabklingverhaltens

Die Fluoreszenzzerfallszeiten aus Abb. 7.4 wurden durch die Analyse von TCSPC-Histogrammen gewonnen, welche in einem meist mehrminütigen Zeitfenster akkumuliert wurden. Wie in Kap. 5.1 diskutiert wurde, kann sich über einen solchen Zeitbereich das Fluoreszenzspektrum einer MEH-PPV-Kette deutlich verändern - die Fluoreszenz der Kette kann im Laufe der experimentellen Beobachtung von unterschiedlichen chromophoren Einheiten ausgehen. Es stellt sich die Frage, ob sich eine solche spektrale Dynamik in einem veränderten Fluoreszenzabklingverhalten äußert (insbesondere, ob die Komplexität der Zerfallskurve mit der Anzahl der emittierenden Chromophore korreliert ist).

Um einen Einblick in die Korrelation zwischen Dynamik im Emissionsspektrum und dem Fluoreszenzzerfall zu erhalten, wurden für einige Fälle, in denen sich das Emissionsspektrum im Laufe der Untersuchung des Moleküls klar änderte, ein TCSPC-Histogramm über diejenigen Zeitbereiche erstellt, die den Integrationszeiten der entsprechenden Emissionsspektren entsprechen (20 s). In Abb. 7.5 sind Beispiele zweier MEH-PPV-Ketten dargestellt. Links findet sich jeweils der Fluoreszenzintensitätstransient über die gesamte Messung. Dort sind jeweils zwei 20-sekündige Zeitbereiche unterlegt, die Emissionsspektren während dieser Zeitbereiche sind in der Mitte dargestellt und die zugehörigen Fluoreszenzabklingkurven finden sich rechts.

Im ersten Fall aus Abb. 7.5 geht die Fluoreszenz im dunkelgrau unterlegten Zeitbereich von zwei Chromophoren aus, im hellgrau unterlegten lediglich von einem einzigen, dessen Emissionsspektrum zudem eine von denen der beiden anfänglich emittierenden Chromophoren verschiedene spektrale Lage besitzt. Beide Abklingkurven wurden mit einer Funktion der Form

$$F(t) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-(k_2 t)^{\beta_2}}, \quad (7.4)$$

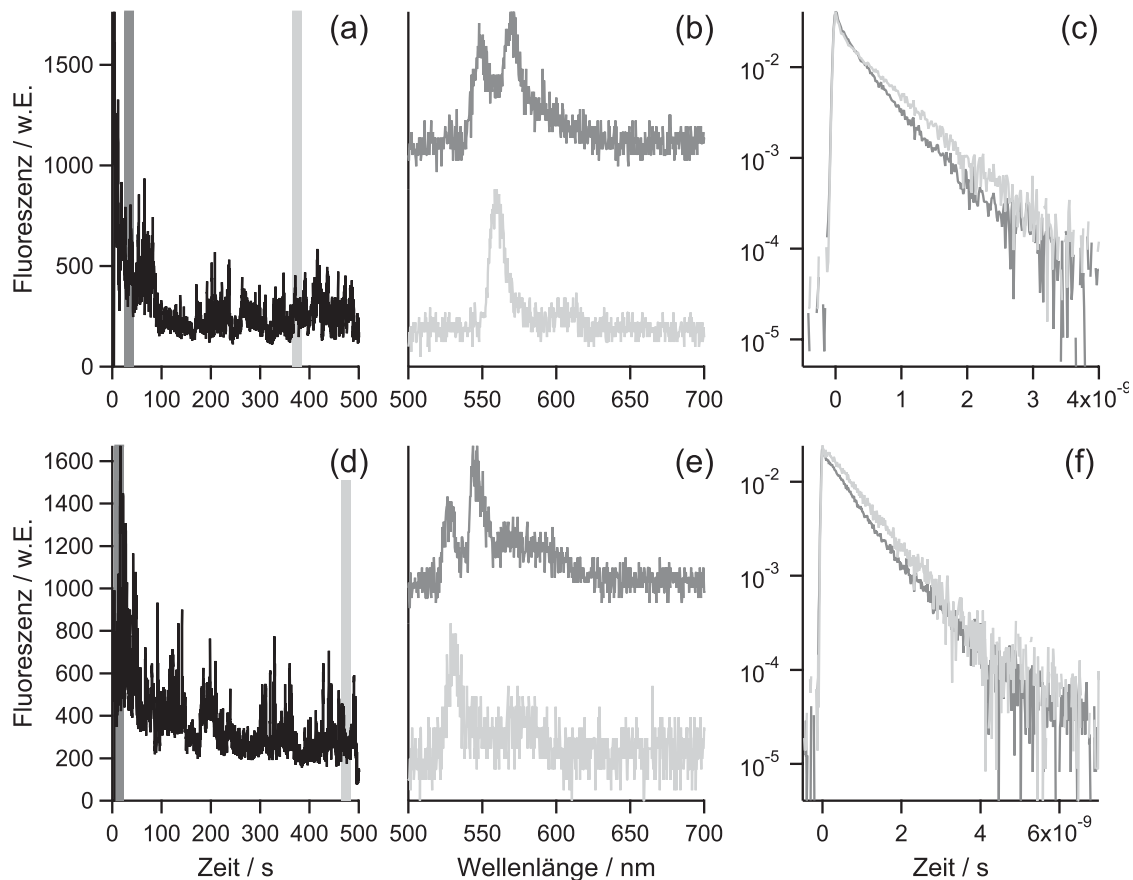


Abbildung 7.5: Zur Untersuchung der Korrelation zwischen spektraler Dynamik und dem Fluoreszenzabklingverhalten an zwei MEH-Molekülen (übereinander dargestellt). Links: FITs und jeweils zwei 20-sekündige Zeitbereiche (dunkel- bzw. hellgrau unterlegt). Mittig: Emissionsspektren während beider Zeitbereiche. Rechts: Fluoreszenzabklingkurven während der beiden Zeitbereiche. (t_{int} : (a,d) 100ms/dp (b,c,e,f,) 20s, I_{ex} : 0,7kW/cm²)

also einer einfachen und einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst. Bei beiden Abklingkurven beschreibt die einfache Exponentialfunktion einen sehr schnellen Prozess mit $k_1 = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{s}^{-1}$ (und somit $\tau_1 = 50 \text{ps}$ nach Gl. 7.2). Ein deutlicher Unterschied ist bei der langsameren Zerfallskomponente, die durch die gestreckte Exponentialfunktion beschrieben wird, zu erkennen. Die dunkelgraue Abklingkurve, während deren Akkumulationszeit die Emission von zwei Chromophoren ausging, liefert hier Werte von $k_2 = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ und $\beta_2 = 0,7$ ($\tau_2 = 307 \text{ps}$ nach Gl. 7.3). Die hellgraue Abklingkurve liefert Werte von $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ und $\beta_2 = 1,0$ ($\tau_2 = 660 \text{ps}$). Der Wechsel von zwei- auf einchromophore Emission wird also begleitet von einer Änderung der Form des Fluoreszenzzerfalls, der zunächst eine gestreckt-exponentielle Komponente aufweist, die in eine einfach exponentielle übergeht.

Die Beobachtung einer solchen Korrelation zwischen der Anzahl der Emitter und dem Fluoreszenzabklingverhalten konnte jedoch nicht in allen untersuchten Fällen gemacht werden. Auch im zweiten Fall aus Abb. 7.5 geht die Emission im ersten gewählten Zeitbereich von zwei Chromophoren aus, während im zweiten Zeitbereich der Emitter mit geringerer Übergangsenergie verschwunden ist. Die während der Spektrenintegrationszeit akkumulierten Abklingkurven wurden ebenfalls mit Gl. 7.4 angepasst. Die einfache Exponentialfunktion beschreibt wieder einen äußerst schnellen Abklingprozess (17 bzw. 7 ps). Für die gestreckte Exponentialfunktion resultieren im Zeitbereich der zweichromophorigen Emission $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ und $\beta_2 = 0,7$ ($\tau_2 = 482$ ps) und im Zeitbereich der einchromophorigen Emission $k_2 = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ und $\beta_2 = 0,8$ ($\tau_2 = 633$ ps). Abweichend vom oben diskutierten Beispiel sind in diesem Fall also sowohl zwei- als auch einchromophorige Emission von einer gestreckt-exponentiellen Abklingkomponente begleitet - die spektrale Dynamik führt nicht zu einer grundlegenden Änderung der Form des Fluoreszenzzerfalles, der lediglich eine leicht veränderte Rate aufweist.

Da in den meisten Fällen keine einfache Korrelation zwischen Emissionsspektrum und Fluoreszenzzerfall bestand, wurde auf eine umfassendere Analyse zur Dynamik des Abklingverhaltens verzichtet.

Zur Problematik der „roten“ Emitter

Das Problem beim Versuch, die Lebensdauern der „roten“ Emitter mit $\lambda_{ex} = 486$ nm zu bestimmen, bestand darin, dass bei sämtlichen Molekülen, bei denen „rote“ Emission im Spektrum unter Dauerstrichanregung ($\lambda_{ex} = 488$ nm) zu erkennen war, diese nicht mehr in den parallel zur TCSPC-Messung aufgenommenen Spektren mit gepulster Anregung auftauchte. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre schnelles Photobleichen zu Beginn der Messung mit gepulster Anregung. Es wurde daher der Versuch unternommen, aus dem Zeitbereich Informationen über die „rote“ Emission zu erhalten, in dem noch keine Photodegradation stattgefunden hat. In Abb. 7.6(a) ist ein Beispiel für einen FIT dargestellt, der Zeitbereich vor der Photodegradation, aus dem die Fluoreszenzzerfallskurve in Abb. 7.6(b) extrahiert wurde, ist grau unterlegt.

Von 17 Molekülen, bei denen eine solche Analyse durchgeführt wurde, konnten

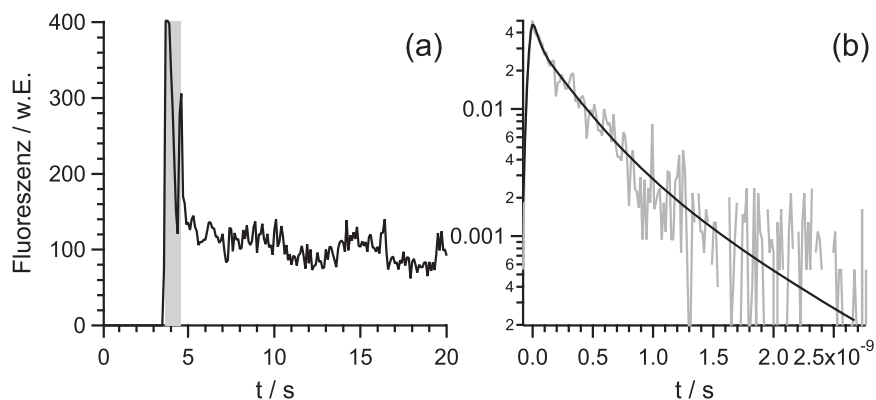


Abbildung 7.6: (a) FIT eines MEH-PPV-Moleküls unter gepulster Anregung, das zuvor unter Dauerstrich-Anregung ein „rotes“ Chromophor zeigte. (b) Fluoreszenzabklingkurve während des in (a) grau unterlegten Zeitbereichs vor Photodegradation und die daran angepasste Funktion nach Gl. 7.4. (t_{im} : (a) 100ms/dp (b) 0,9s, I_{ex} : 0,7kW/cm²)

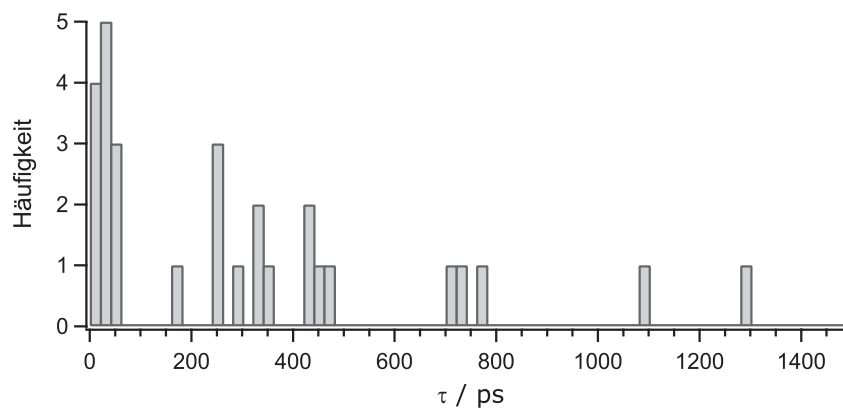


Abbildung 7.7: Verteilung von Fluoreszenzabklingzeiten von MEH-PPV-Molekülen, die unter Dauerstrich-Anregung „rote“ Emission zeigten, während des Zeitbereichs vor Photodegradation unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 486 \text{ nm}$)

vier mit einer einfachen³

$$F(t) = a_2 e^{-k_2 t} \quad (7.5)$$

und 13 mit einer Kombination aus einer einfachen und einer gestreckten Exponentialfunktion (Gl. 7.4)

$$F(t) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-(k_2 t)^\beta},$$

angepasst werden. In Abb. 7.7 ist die Verteilung der daraus ermittelten Fluoreszenzabklingzeiten dargestellt. Es ist kein grundsätzlich verschiedenes Zeitverhal-

³Die Ratekonstante wird hierbei als k_2 bezeichnet, um Konsistenz mit den übrigen verwendeten Gleichungen zu wahren, bei denen k_1 einen sehr schnellen Zerfallsprozess bezeichnet, der bei den mit Gl. 7.5 angepassten Fluoreszenzzerfällen nicht auftrat.

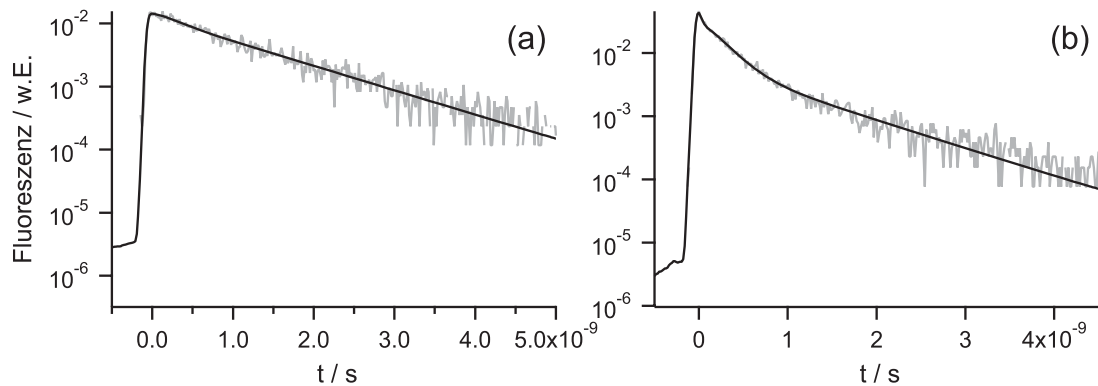


Abbildung 7.8: Beispiele für Fluoreszenzabklingkurven einzelner MEH-PPV-Moleküle während der ersten Sekunde der Datenakkumulation und die verwendeten Anpassungsfunktionen: (a) zwei einfache Exponentialfunktionen, (b) drei einfache Exponentialfunktionen. ($t_{int}=1s$, I_{ex} : (a) $1,2kW/cm^2$ (b) $0,7kW/cm^2$)

ten festzustellen im Vergleich zu den über den maximal gewählten Zeitbereich erzeugten Abklingkurven (Abb. 7.4). Es ist jedoch nicht verifizierbar, ob es sich bei den analysierten Zerfällen überhaupt um „rote“ Emission handelt.

Fluoreszenzabklingverhalten bei einem Zeitfenster von 1 s

Die Erzeugung der Fluoreszenzabklingkurven im maximal gewählten Zeitfenster (s.o.) offenbarte ein recht komplexes Abklingverhalten, zu dessen Analyse die Anpassung mit mehreren, teilweise gestreckten Exponentialfunktionen notwendig war. Die Verwendung von Gl. 7.3 setzt eine (asymmetrische) Verteilung an Abklingzeiten voraus, die einerseits durch das Vorhandensein mehrerer emittierender Einheiten, andererseits aber auch durch Dynamik innerhalb der relativ langen Datenakkumulation erklärt werden kann. Entsprechend letzterer Erklärung sollte eine Verkleinerung des betrachteten Zeitfensters zu einer Reduzierung der beitragenden Abklingzeiten führen. Daher wurde das Zeitfenster zur Erzeugung der TCSPC-Histogramme in einer zweiten Analyse sehr klein gewählt, nämlich jeweils die erste Sekunde eines jeden Fluoreszenzintensitätstransienten, und die Ergebnisse mit zwei bzw. drei einfachen Exponentialfunktionen angepasst nach

$$F(t) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad (7.6)$$

bzw.

$$F(t) = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} + a_3 e^{-k_3 t} \quad (7.7)$$

In der Tat lieferte dies bei den meisten Zerfällen zufriedenstellende Ergebnisse. In

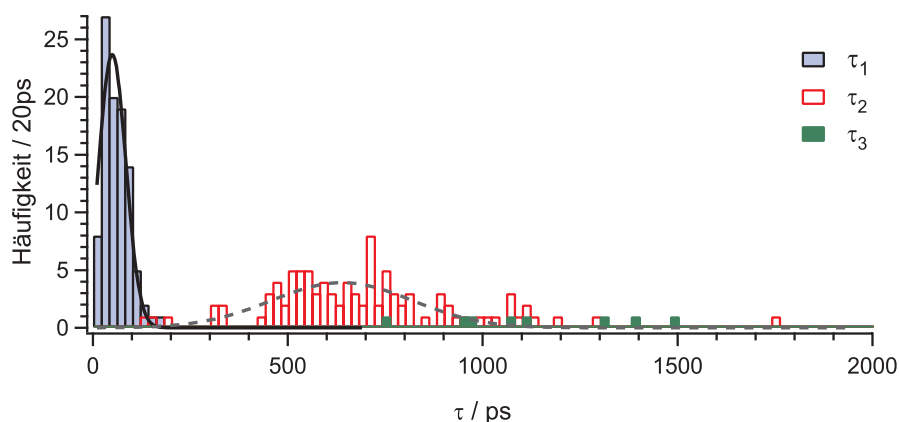


Abbildung 7.9: Verteilung von Fluoreszenzabklingzeiten während der ersten Sekunde der Datenakkumulation ($\lambda_{ex} = 486 \text{ nm}$). Die Werte sind hierbei entsprechend der Beiträge nach Gl. 7.6 bzw. Gl. 7.7 separiert (τ_1, τ_2, τ_3).

Abb. 7.8 sind Beispiele für Anpassungen mit den beiden verwendeten Funktionen dargestellt. Leichte Abweichungen der angepassten Kurven von den Messdaten wurden in einigen Fällen zugunsten der einfacheren Beschreibung ohne gestreckte Exponentialfunktionen akzeptiert.

Diese Art der Analyse wurde an den Daten von 97 Molekülen durchgeführt, 89 Zerfälle wurden mit zwei (Gl. 7.6) und acht mit drei (Gl. 7.6) Exponentialfunktionen beschrieben. Jede Anpassung liefert zwei bzw. drei Abklingzeiten nach Gl. 7.2, deren Verteilung in Abb. 7.9 dargestellt ist. Sie besteht aus drei Anteilen:

1. Eine annähernd gaußförmige Verteilung von sehr kurzen Komponenten (τ_1) mit Maximum bei 50 ps und einer Halbwertsbreite von 82 ps. Die Werte liegen im Bereich des zeitlichen Auflösungsvermögens der verwendeten APDs (vgl. Kap. 3.2.1.3) und sind daher wahrscheinlich nur von beschränkter Genauigkeit.
2. Eine breite Verteilung von langsameren Komponenten (τ_2) zwischen 130 und 1750 ps mit einem mittleren Wert von 688 ps. Eine Gaußanpassung, die allerdings die Form des Histogramms nicht zufriedenstellend beschreibt, liefert eine Verteilung um 639 ps mit Halbwertsbreite 424 ps. Ein Vergleich der Verteilungen aus Abb. 7.4 und Abb. 7.9 macht deutlich, dass die Verringerung des Zeitbereichs der Datenakkumulation auf 1 s dazu führt, dass der Großteil der Abklingzeiten τ_2 über einen kleineren Bereich verteilt ist. Zudem ergibt sich ein größerer Mittelwert für τ_2 . Diese Beobachtungen könnten damit zusammenhängen, dass bei der Untersuchung des Abklingverhaltens im maximal gewählten Zeitfenster (Abb. 7.4) aufgrund der langen Beobachtungszeit über viele Beiträge summiert wird, wodurch z.B. auch ein Einfluss von temporärer Fluoreszenzlöschung in den ermittelten Abklingzeiten abgebildet ist.

3. Acht Abklingzeiten (τ_3) aus den mit drei Exponentialfunktionen beschriebenen Zerfällen, die im Wertebereich der Verteilung von τ_2 liegen.

7.2 Anregungswellenlänge 566 nm

Wie in Kap. 7.1 beschrieben war in den mit gepulster Anregung parallel zur TCSPC-Datenakkumulation aufgenommenen Emissionsspektren mit $\lambda_{ex} = 486$ nm keine Fluoreszenz von Chromophoren der „roten“ Subpopulation zu erkennen. Um deren zeitabhängiges Fluoreszenzverhalten zu untersuchen, wurde daraufhin eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 566$ nm gewählt, womit die „rote“ Spezies direkt angeregt werden konnte (vgl. auch Kap. 6.2).

Die Erzeugung der Fluoreszenzabklingkurven erfolgte wie zu Beginn von Kap. 7.1 bereits beschrieben: Aus den Fluoreszenzintensitätstransienten wurde der interessierende Zeitbereich ausgewählt und das TCSPC-Histogramm für alle Photonen in diesem Zeitbereich aus den mit der PicoHarp im T3-Modus aufgenommenen Datensätzen erzeugt. Von der so generierten Zerfallskurve wurde eine Untergrundmessung über den gleichen Zeitbereich subtrahiert. Um neben den Fluoreszenzabklingzeiten auch Informationen über die Photonenzählstatistik im Nanosekunden-Zeitbereich zu gewinnen (s.u.), wurde im Unterschied zu den Experimenten mit $\lambda_{ex} = 486$ nm das Fluoreszenzsignal mittels eines 50:50-Strahlteilers auf zwei APDs aufgeteilt, wobei das Signal einer APD zur Umgehung der Totzeit des PicoHarp-Eingangskanals durch zusätzliche Kabel um 186 ns verzögert wurde (vgl. Abb. 3.9). Daraus resultierten zwei zeitlich versetzte Abklingkurven, die vor der weiteren Analyse kombiniert wurden (vgl. Abb. 7.10).

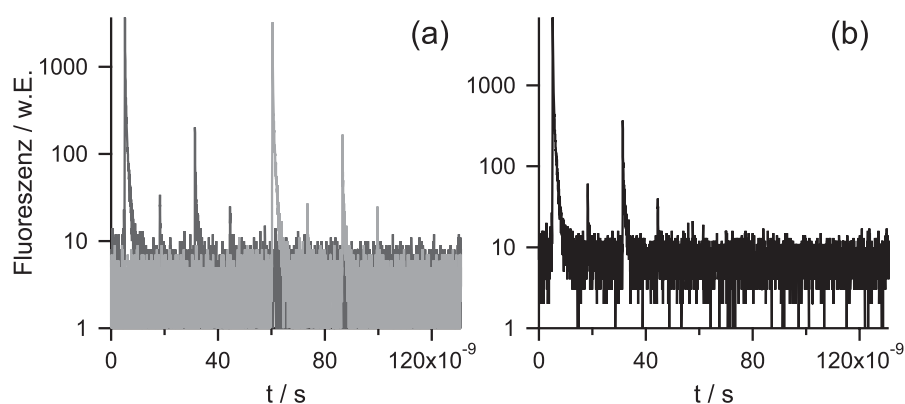


Abbildung 7.10: (a) Aus der Verwendung zweier APDs, die durch Kabel unterschiedlicher Länge mit dem TCSPC-Modul PicoHarp 300 verbunden waren, resultierten bei den Experimenten mit $\lambda_{ex} = 566$ nm zwei zeitlich versetzte Abklingkurven. (b) Kombination der Abklingkurven durch Summation unter Berücksichtigung des Zeitversatzes. Die Signale mit geringerer Intensität resultieren aus unvollständiger Unterdrückung von Laserpulsen durch den Einzelimpulsselektor (vgl. Kap. 3.2.1.3). ($t_{int}=68,8$ s, $I_{ex}=0,3$ kW/cm²)

Tabelle 7.2: Verwendete Anpassungsfunktionen zur Beschreibung des Abklingverhaltens bei maximal gewähltem Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 566$ nm). Eine einfache Exponentialfunktion wurde jeweils benötigt, um eine Komponente der Abklingkurven zu beschreiben, die durch unvollständig geblocktes Laserlicht zustande kam (*laser leakage*.)

Exponentialfunktionen		Fluoreszenzzerfälle
einfach	gestreckt	
2	-	7
1	1	16
3	-	7
2	1	11
1	2	3

Fluoreszenzabklingverhalten bei maximal gewähltem Zeitfenster

Zunächst wurde das Zeitfenster zur Erzeugung der TCSPC-Histogramme - analog zur Analyse der Versuche mit $\lambda_{ex} = 486$ nm - zugunsten einer optimalen Signalintensität sehr groß gewählt, d.h. vom Anfang der Zeitspur bis zum Photobleichen bzw. zur signifikanten Degradation der MEH-PPV-Kette oder bis zum Ende der Datenaufnahmen (i.d.R. nach 10 min). Die Kurven wurden mit der Instrumentenfunktion entfaltet und mit einer Funktion analog Gl. 7.1 angepasst:

$$F(t) = a_{LL}e^{-k_{LL}t} + a_1e^{-(k_1t)^{\beta_1}} + a_2e^{-(k_2t)^{\beta_2}} \quad (7.8)$$

Eine einfache Exponentialfunktion (mit Rate k_{LL}) wurde jeweils benötigt, um eine schnelle Komponente der Abklingkurven zu beschreiben, die durch unvollständig geblocktes Laserlicht zustande kam (*laser leakage*). Um den auf den Fluoreszenzzerfall des Moleküls zurückgehenden Anteil der Abklingkurve zu beschreiben, wurde wie in Kap. 7.1 sukzessive versucht, diesen mit einer einfachen, einer gestreckten, zweier einfacher, einer einfachen und einer gestreckten oder zwei gestreckten Exponentialfunktionen anzunähern, bis eine zufriedenstellende Beschreibung der gemessenen Kurve erreicht wurde - es wurde also versucht, mit einer möglichst geringen Zahl an freien Parametern aus Gl. 7.8 auszukommen.

Insgesamt wurden die Fluoreszenzzerfälle von 44 Molekülen auf diese Weise analysiert. Die zur Anpassung verwendeten Kombinationen an (teilweise gestreckten) Exponentialfunktionen sind in Tab. 7.2 zusammengefasst. Abb. 7.11 zeigt Beispiele für Anpassungen mit den fünf verwendeten Funktionen. Da eine einfache Exponentialfunktion den Beitrag von unvollständig geblocktem Laserlicht beschreibt⁴,

⁴Die Länge der im Experiment verwendeten Anregungspulse ist nicht bekannt, da die vom Laser-

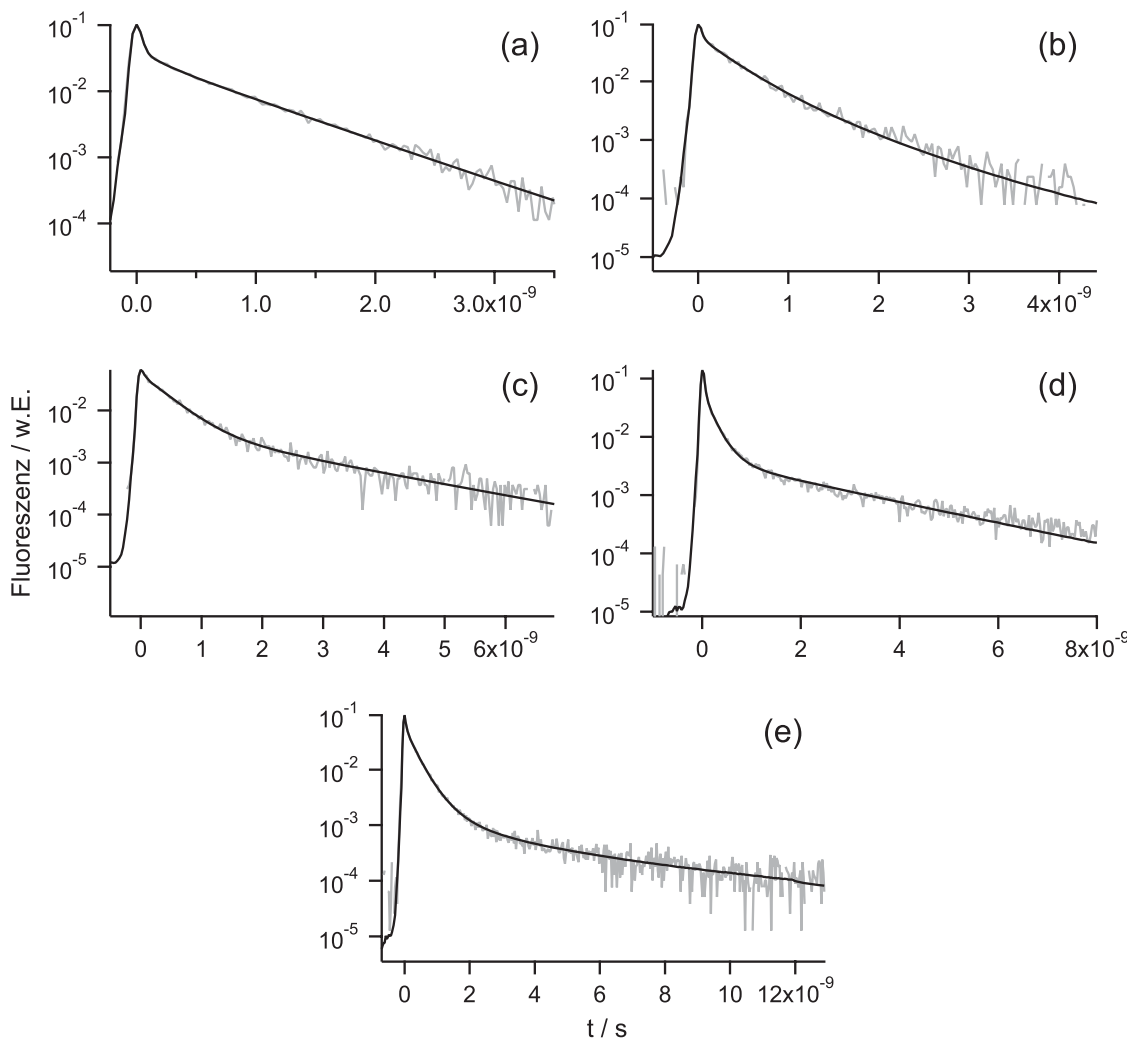


Abbildung 7.11: Beispiele für Fluoreszenzabklingkurven einzelner MEH-PPV-Moleküle im maximal gewählten Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 566$ nm) und die verwendeten Anpassungsfunktionen: (a) zwei einfache Exponentialfunktionen, (b) eine einfache und eine gestreckte Exponentialfunktion, (c) drei einfache, (d) zwei einfache und eine gestreckte und (e) eine einfache und zwei gestreckte Exponentialfunktionen. (t_{ini} : (a) 51,2s (b) 6,8s (c) 8,5s (d) 34,5s (e) 116,3s, I_{ex} : (a,c) 0,5kW/cm² (b,d,e) 0,3kW/cm²)

ist eine Aussage über die mögliche Anwesenheit einer sehr schnellen Zerfallskomponente wie bei den Messungen mit $\lambda_{ex} = 486$ nm nicht möglich und jede Anpassung liefert eine bzw. zwei Abklingzeiten, die sich für einfache Exponentialfunktionen aus Gl. 7.2 und für gestreckte aus Gl. 7.3 ergeben.

Die Verteilung der mit $\lambda_{ex} = 566$ nm ermittelten Abklingzeiten auf Grundlage der

system erzeugten Pulse von 1-2 ps infolge des Durchlaufens einer optischen Faser (vgl. Kap. 3.2) verlängert werden. Die Anpassung der Fluoreszenzzerfälle nach Gl. 7.8 lieferte schnelle Zerfallskomponenten $\tau_{LL} = \frac{1}{k_{LL}}$, die im Zeitbereich unterhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens der verwendeten APD von 50 ps verteilt waren.

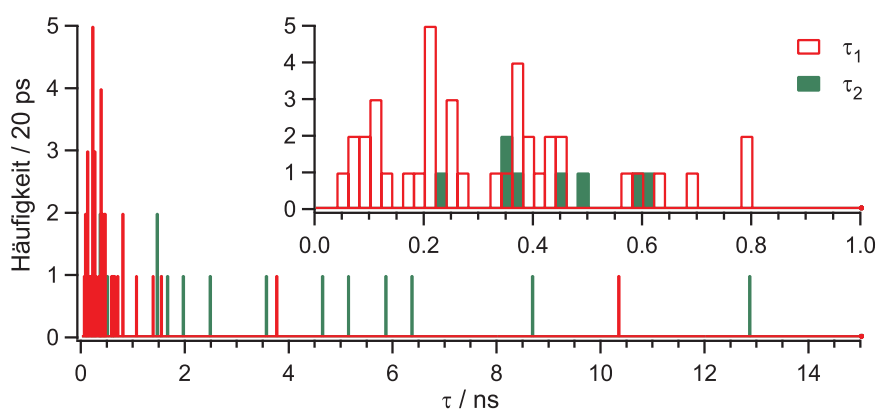


Abbildung 7.12: Verteilung von Fluoreszenzabklingzeiten bei maximal gewähltem Zeitfenster ($\lambda_{ex} = 566$ nm). Die Werte sind hierbei entsprechend der Beiträge nach Gl. 7.8 separiert (τ_1, τ_2).

mit mehrminütigem Zeitfenster aufgenommenen Zerfallskurven ist in Abb. 7.12 dargestellt. τ_1 bezeichnet hierbei die Zeiten, die aus Anpassungen mit einer (einfachen oder gestreckten) Exponentialfunktion zusätzlich zu der Funktion zur Beschreibung der *laser leakage*-Komponente gewonnen wurden, sowie die kürzere der beiden Zeiten aus Anpassungen mit zwei (einfachen oder gestreckten) Exponentialfunktionen. Die Werte sind sehr breit gestreut zwischen 46 und 10324 ps mit einem Mittelwert von 693 ps. Bei den Anpassungen mit zwei Exponentialfunktionen wird die längere Abklingzeit jeweils als τ_2 bezeichnet. Die Werte sind zwischen 231 und 12857 ps verteilt, der Mittelwert beträgt 2903 ps.

Fluoreszenzabklingverhalten bei einem Zeitfenster von 1 s

Wie bei der Analyse der Messungen mit $\lambda_{ex} = 486$ nm in Kap. 7.1 wurde in einer weiteren Analyseserie versucht, die Notwendigkeit der Verwendung von gestreckten Exponentialfunktionen durch die Wahl eines sehr kleinen Zeitfensters zur Erzeugung der TCSPC-Histogramme (jeweils die erste Sekunde eines jeden Fluoreszenzintensitätstransienten) zu vermeiden. Die erhaltenen Abklingkurven wurden mit einer Kombination aus einfachen Exponentialfunktionen angepasst, wobei wiederum eine Exponentialfunktion (mit Rate k_{LL}) zur Beschreibung der schnellen Abklingkomponente aufgrund ungenügend geblockten Laserlichtes benötigt wurde:

$$F(t) = a_{LL}e^{-k_{LL}t} + a_1e^{-k_1t} \quad (7.9)$$

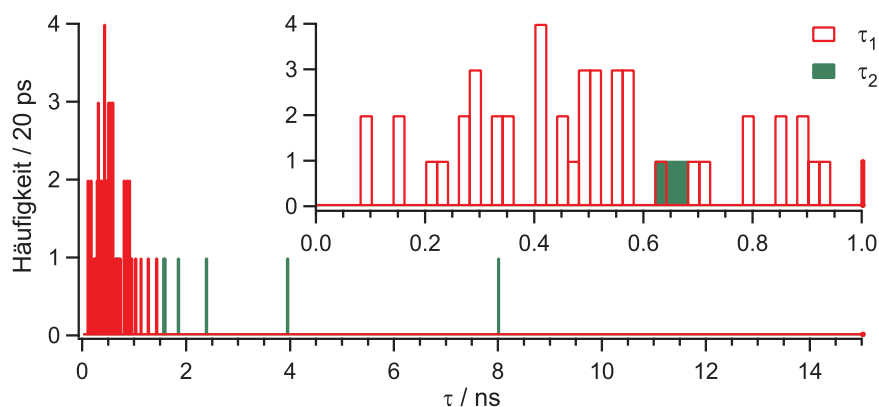


Abbildung 7.13: Verteilung von Fluoreszenzabklingzeiten während der ersten Sekunde der Datenakkumulation ($\lambda_{ex} = 566$ nm). Die Werte sind hierbei entsprechend der Beiträge nach Gl. 7.9 bzw. Gl. 7.10 separiert (τ_1, τ_2).

bzw.

$$F(t) = a_{LL}e^{-k_{LL}t} + a_1e^{-k_1t} + a_2e^{-k_2t} \quad (7.10)$$

Meist führte dies zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der Kurven - bei einigen Zerfällen mussten allerdings leichte Abweichungen zugunsten der einfacheren Beschreibung akzeptiert werden.

Die Fluoreszenzzerfallskurven von 49 Molekülen wurden angepasst, wobei in 40 Fällen Gl. 7.9 und in neun Fällen Gl. 7.10 angewendet wurde. Dies führt zu 49 Zeitkonstanten τ_1 und neun Zeitkonstanten τ_2 , deren Verteilung in Abb. 7.13 gezeigt ist. Die Werte für τ_1 sind zwischen 92 und 1409 ps verteilt, der Mittelwert beträgt 548 ps. Die Verteilung für τ_2 erstreckt sich von 624 bis 7991 ps mit einem Mittelwert von 2352 ps.

Untersuchung der Photonenstatistik im Nanosekunden-Zeitbereich

Bei den zeitaufgelösten Messungen mit $\lambda_{ex} = 566$ nm sollte auch das Auftreten von Photonenkoinzidenzen untersucht werden. Ein einzelner Emitter liegt nach Aussendung eines Fluoreszenzphotons im elektronischen Grundzustand vor und kann zu diesem Zeitpunkt kein weiteres Photon emittieren, da hierfür eine erneute Anregung erforderlich ist. Aufgrund der endlichen Lebenszeit des angeregten Zustandes, die bei den hier untersuchten MEH-PPV-Chromophoren im Mittel einige Hundert Pikosekunden beträgt (s.o.), kann ein einzelner Emitter also nur ein Photon zu einer bestimmten Zeit aussenden (*Antibunching*) [205]. Dagegen können n unabhängige, angeregte Emitter n Photonen aussenden. Bei einer konjugier-

ten Polymerkette sollte dieser Umstand Rückschlüsse auf die Anzahl gleichzeitig emittierender Chromophore ermöglichen. Entsprechend sind in der Literatur einige Studien zum *Antibunching* bei der Messung an einzelnen konjugierten Polymermolekülen veröffentlicht worden [45, 50, 206, 207]. Wird das Molekül mit Laserpulsen angeregt, die in einem zeitlichen Abstand aufeinander folgen (hier 132 ns), welcher deutlich größer ist als die Fluoreszenzabklingzeit, so muss die Anzahl der Photonen ermittelt werden, die nach Anregung durch einen einzigen Laserpuls emittiert werden. Ein einzelner Detektor ist für eine solche Messung ungeeignet, da dessen Totzeit die Detektion von zwei Ereignissen mit sehr kurzem Zeitabstand (< 50 ns) nicht zulässt. Stattdessen wurde das Fluoreszenzsignal bei den zeitaufgelösten Messungen mit $\lambda_{ex} = 566$ nm nicht nur zwischen Spektrograph und APD aufgeteilt, sondern letzterer Anteil nochmal mittels eines 50:50-Strahlteilers auf zwei verschiedene APDs geleitet (vgl. Abb. 3.9(b)). Die Signale beider APDs wurden über einen Router durch denselben Eingang des PicoHarp-Moduls registriert. Um zwei Signale infolge desselben Anregungspulses registrieren zu können, wurde die Totzeit dieses Eingangskanals durch Verzögerung des Signals der einen APD um 186 ns umgangen (vgl. Kap. 3.2.1.3). Werden nun die Zeitdifferenzen der von APD1 einerseits und APD2 andererseits detektierten Photonen ermittelt, so kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie viele Photonen infolge eines einzelnen Anregungspulses emittiert wurden. Aus den Zeitdifferenzen wurden Photonenkoinzidenz-Histogramme mit einer Kanaleinteilung (*binning*) von 10 ns erzeugt.

Zunächst wurden die Photonenkoinzidenz-Histogramme über den maximalen Zeitbereich vor signifikanter Photodegradation der MEH-PPV-Moleküle erzeugt. Bei 21 Molekülen war die Signalintensität ausreichend, so dass die aufgezeichneten Ereignisse zu (einigermaßen) aussagekräftigen Histogrammen führten. In Abb. 7.14 sind vier Beispiele für solche Koinzidenz-Histogramme dargestellt.

Die Photonenkoinzidenz-Histogramme beschreiben das Auftreten von Zeitdifferenzen zwischen durch APD1 und APD2 detektierten Photonen⁵. Das Zentralmaximum bei einer Zeitdifferenz von 0 s gibt die Anzahl der Ereignisse an, bei denen infolge desselben Anregungspulses von jeder APD ein Photon detektiert wurde. Das jeweils n -te Lateralmaximum bei einer Zeitdifferenz von $\pm n \times \Delta t_p$ gibt die Anzahl der Ereignisse an, bei denen die zwei von den beiden APDs detektierten Photonen durch unterschiedliche Anregungspulse hervorgerufen wurden mit einem zeitlichen Abstand von n mal dem Pulsabstand Δt_p . In den Histogrammen

⁵Die umgekehrte Differenzbildung führt zu einer genau spiegelbildlichen Auftragung

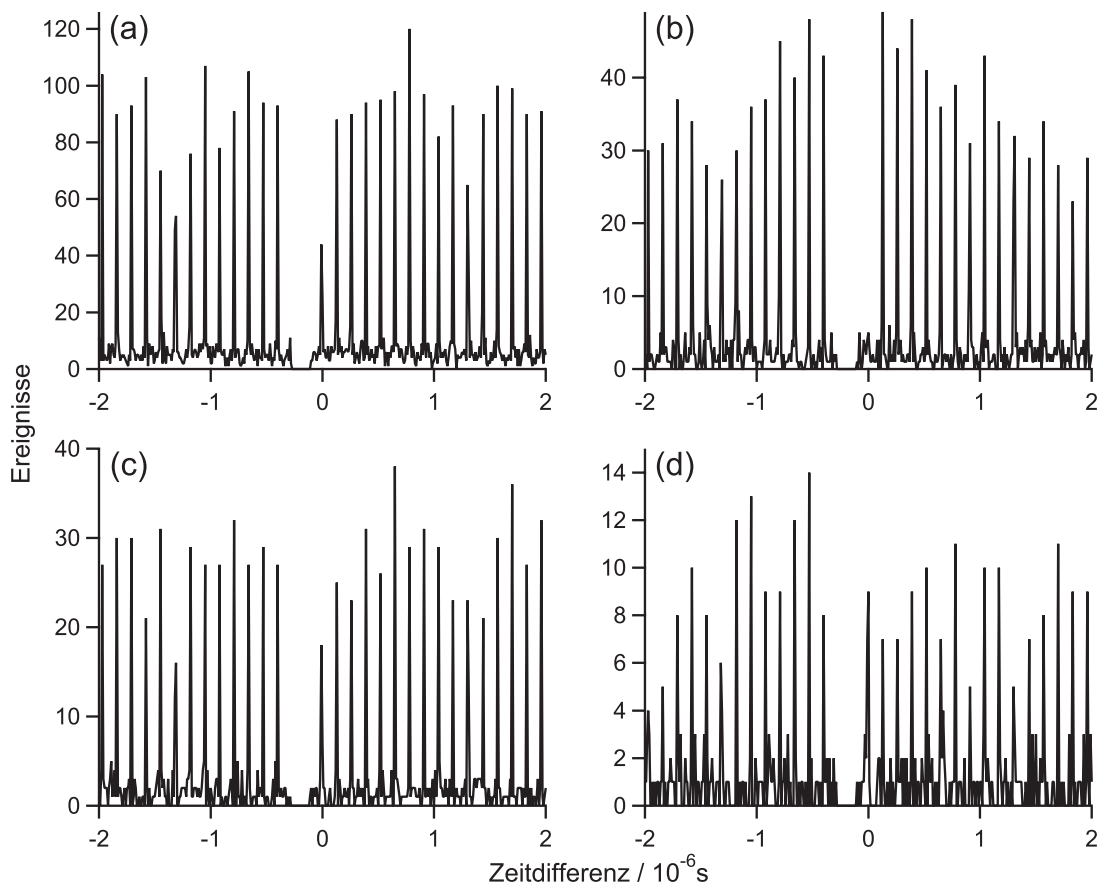


Abbildung 7.14: Photonenkoinzidenz-Histogramme von MEH-PPV-Molekülen über einen maximal gewählten Zeitbereich vor Photodegradation. (t_{int} : (a) 238,2s (b) 595,2s (c) 216,7s (d) 176,7s, I_{ex} : (a) 0,5kW/cm² (b-d) 0,3kW/cm²)

aus Abb. 7.14 fehlen die ersten beiden Lateralmaxima bei negativen Zeitdifferenzen aufgrund der Totzeit des PicoHarp-Eingangskanals. Liegt nur ein einziges emittierendes Chromophor im Fokus, so kann pro Anregungszyklus nur ein Photon emittiert werden; die Wahrscheinlichkeit, dass beide APDs jeweils ein Fluoreszenzphoton infolge desselben Anregungspulses detektieren, ist Null und das Korrelationshistogramm enthält für eine Zeitdifferenz von 0 s theoretisch keine Einträge. In der Realität treten allerdings aufgrund des Strahlungsuntergrundes Abweichungen von dieser Erwartung auf. Dies ist besonders ausgeprägt im Falle von unvollständig geblockter Anregungsstrahlung (*laser leakage*) - ein Effekt, der bei den vorliegenden Experimenten eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielte (s.o.). Dieser Strahlungsuntergrund in Verbindung mit der i.d.R. sehr geringen Gesamtereigniszahl erschwert eine quantitative Analyse und Interpretation der gemessenen Koinzidenz-Histogramme.

Zur Beurteilung des Auftretens von Photonenkoinzidenzen muss die Intensität des

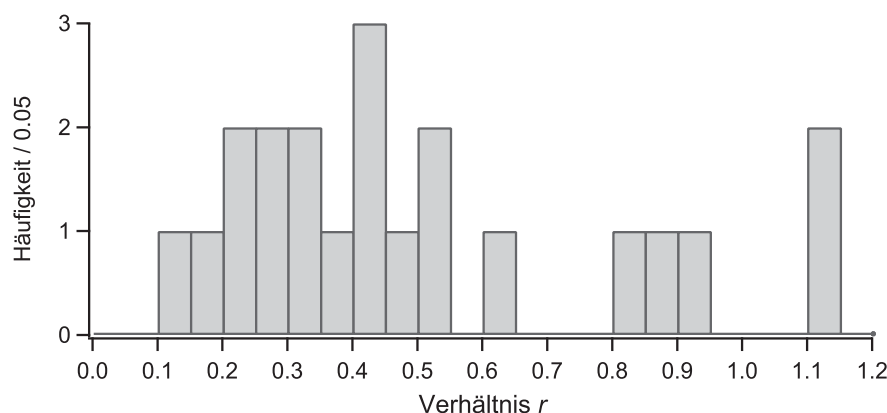


Abbildung 7.15: Verteilung des Verhältnis r von Zentralmaximum zu den Lateralmaxima zur Beurteilung des *Antibunching*-Effektes aus den Photonenkoinzidenz-Histogrammen von MEH-PPV-Molekülen über einen maximal gewählten Zeitbereich vor Photodegradation.

Zentralmaximums I_0 mit der Nebenintensität der Lateralmaxima I_n verglichen werden. Da Letztere keine konstante Höhe besaßen (aufgrund statistischer Schwankungen in Folge der i.d.R. geringen Gesamtereigniszahl), wurden die Intensitäten der fünf ersten Lateralmaxima gemittelt (\bar{I}_n). Als Maß für die Intensität I_0 bzw. I_n galt nur die Anzahl der Einträge in den Kanal mit maximaler Ereigniszahl. Hierbei besteht die Gefahr, dass Ereignisse nicht mitgezählt werden, sollte die Gesamtereigniszahl auf mehrer Kanäle verteilt sein, was bei der gewählten Kanaleinteilung von 10 ns jedoch einen vernachlässigbaren Einfluss hatte. Vorteil dieser Methode ist die Minimierung des störenden Einfluss des Strahlungsuntergrundes. Zur Quantifizierung des *Antibunching*-Effektes dient das Verhältnis r der Intensitäten von Zentralmaximum zu Lateralmaxima:

$$r = \frac{I_0}{\bar{I}_n} \quad (7.11)$$

Die Verteilung der für die 21 analysierten Koinzidenz-Histogramme bestimmten Werte von r ist in Abb. 7.15 dargestellt. In den meisten Fällen ist eine Unterdrückung der Intensität des Zentralmaximums ($r < 1$) zu beobachten, wie es für Systeme mit einer oder einiger weniger emittierender Einheiten zu erwarten ist. Eine genaue Quantifizierung der simultan emittierenden Einheiten anhand der Daten [208] erscheint aufgrund der i.d.R. sehr geringen Gesamtereigniszahl sowie der Möglichkeit der Änderung der Anzahl simultan emittierender Chromophore im Laufe der Untersuchung (s.u.) wenig sinnvoll. Erstere ist höchstwahrscheinlich dafür verantwortlich, dass in zwei Fällen ein physikalisch unsinniger Wert von $r > 1$ bestimmt wurde.

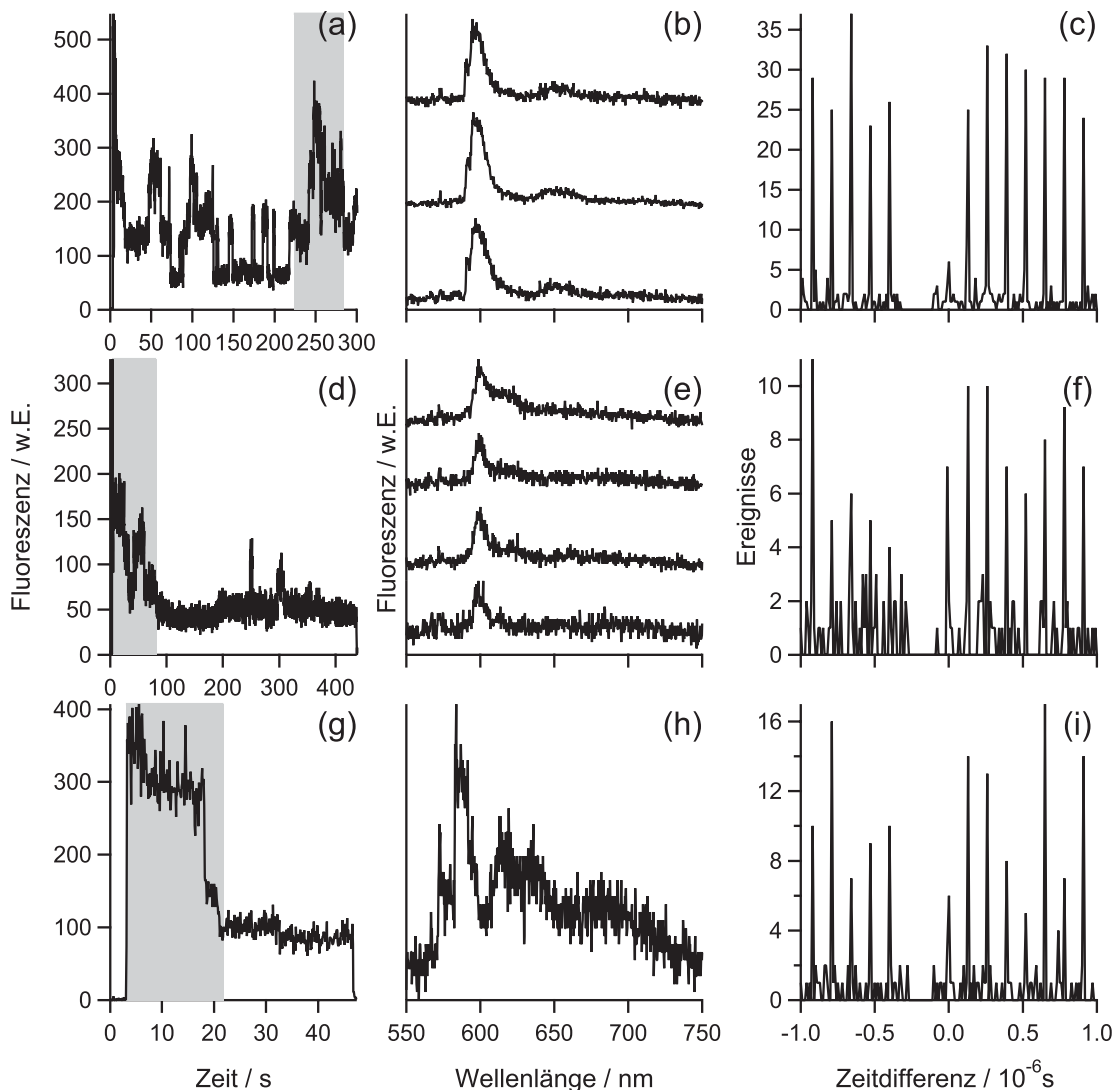


Abbildung 7.16: Beispiele für die Korrelation zwischen Emissionsspektren und Photonenkoinzidenz-Messung für drei verschiedene MEH-PPV-Moleküle (untereinander dargestellt). Links: Fluoreszenzintensitätstransienten, der im Folgenden betrachtete Zeitbereich ist grau unterlegt. Mittig: Emissionsspektren während des betrachteten Zeitbereichs. Rechts: Photonenkoinzidenz-Messung während des betrachteten Zeitbereichs. (t_{int} : (a,d,g) 100ms/dp (b,e,h) 20s (c) 60s (f) 80s, (i) 20s, I_{ex} : (a-c) 0,2kW/cm² (d-f) 0,3kW/cm² (g-i) 0,5kW/cm²)

Besonders interessant ist der Vergleich des Photonenkoinzidenz-Histogramms mit dem zeitgleich aufgenommenen Emissionsspektrum. Dazu wurden zu aussagekräftigen Spektren Histogramme über den Zeitbereich, der der Integrationszeit der Spektren entspricht, erzeugt. Zudem kann im Falle von spektraler Dynamik (z.B. Wechsel der Anzahl von Chromophoren im Emissionsspektrum) die Auswirkung derselben auf die Photonenkoinzidenz-Messung bestimmt werden. Man ist hierbei auf Fälle mit hoher Fluoreszenzintensität angewiesen, da erstens das Zeitfenster für die Aufstellung der Korrelationshistogramme im Vergleich zur eingangs dieses

Abschnitts beschriebenen Analyse deutlich verkleinert werden musste (auf bis zu 20 s, der Integrationszeit eines einzelnen Spektrums) und zweitens die Anzahl der emittierenden Chromophore im Emissionsspektrum einigermaßen klar ersichtlich sein muss⁶.

In Abb. 7.16 sind Beispiele für drei verschiedene MEH-PPV-Moleküle dargestellt. Es sind jeweils die Emissionsspektren aufgetragen, deren (summierte) Integrationszeit im zugehörigen Fluoreszenzintensitätstransienten hervorgehoben ist, sowie das Ergebnis der Photonenkoinzidenz-Messung über diesen Zeitbereich. Das Emissionsspektrum in Abb. 7.16(b) weist auf Fluoreszenz einer einzigen chromophoren Einheit hin, erwartungsgemäß ist das Zentralmaximum im Koinzidenz-Histogramm (Abb. 7.16(c)) deutlich unterdrückt mit einem Intensitätsverhältnis zu den Lateralmaxima von $r = 0,20$. (Die Abweichung vom theoretischen Wert für einen Emittor von $r = 0$ kann durch den nicht berücksichtigten Strahlungsuntergrund hervorgerufen sein.) Demgegenüber zeigt das Emissionsspektrum in Abb. 7.16(h) zwei emittierende Einheiten - eine Situation, für die theoretisch ein Wert von $r = 0,5$ zu erwarten ist [208], was mit dem in Abb. 7.16(i) gefundenen Verhältnis von $r = 0,53$ in Einklang steht. Jedoch stimmte das in der Photonenkorrelation auftretende Verhältnis von Zentralmaximum zu Lateralmaxima nicht in allen Fällen mit den Erwartungen aus den Emissionsspektren überein. So lässt das Spektrum in Abb. 7.16(e) Emission eines einzigen Chromophors vermuten, während das Verhältnis $r = 0,85$ Emission einer Vielzahl von Chromophoren suggeriert.

Abb. 7.17 zeigt die Emissionsspektren und Photonenkoinzidenz-Histogramme desselben MEH-PPV-Moleküls aus zwei verschiedenen Zeitbereichen der Gesamtbeobachtungsperiode. Anfänglich liegt multichromophore Emission vor (vgl. Abb. 7.17(a,b)), zu einem späteren Zeitpunkt geht die Emission des Moleküls lediglich von einer chromophoren Einheit aus (vgl. Abb. 7.17(d,e)). Dieser Wechsel wird begleitet von einer Verkleinerung des Verhältnisses von Zentralmaximum zu Lateralmaxima in den zugehörigen Korrelationshistogrammen (Abb. 7.17(c,f)) von $r = 0,28$ auf $0,08$.

In anderen Fällen ist der Vergleich von spektraler Dynamik und Photonenkorrelation jedoch schwer mit den Erwartungen in Einklang zu bringen. So führt der Wechsel von zwei- auf einchromophore Emission in dem Beispiel aus Abb. 7.18 nicht zu einer signifikanten Veränderung des Intensitätsverhältnisses im Korrelati-

⁶Hierbei ist zu beachten, dass sich die Emissionsspektren unter gepulster Anregung im Vergleich zur Dauerstrich-Anregung als deutlich intensitätsschwächer erwiesen.

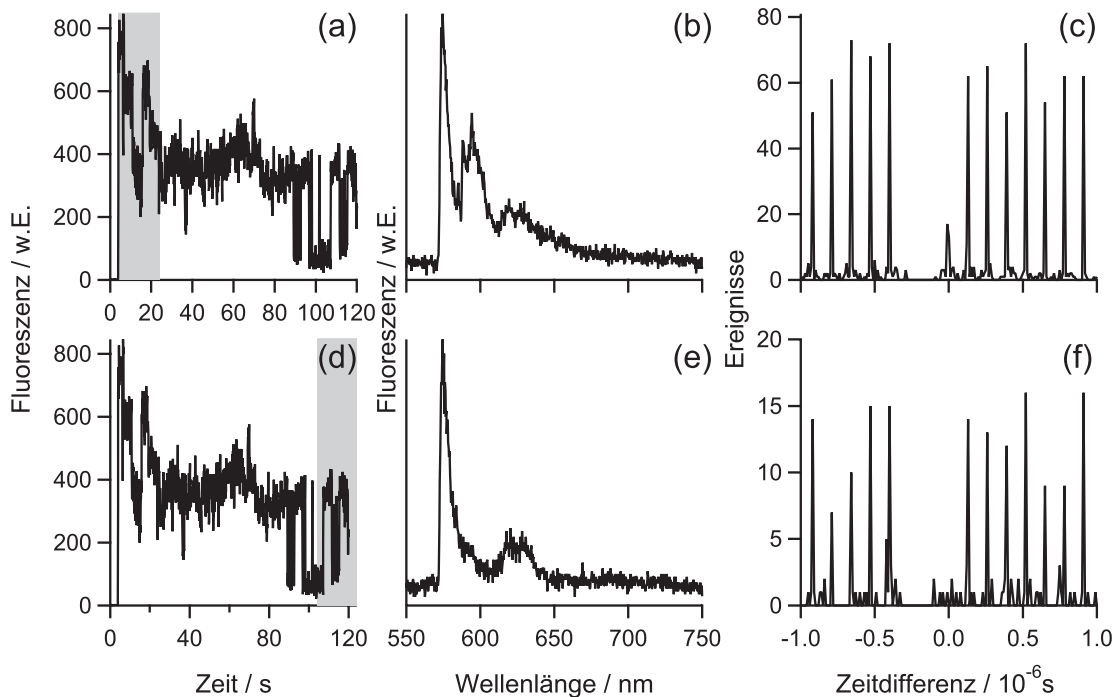


Abbildung 7.17: Korrelation zwischen Emissionsspektren und Photonenkoinzidenz-Messung während der Untersuchung eines einzelnen MEH-PPV-Moleküls. Es werden zwei unterschiedliche Zeitbereiche betrachtet, die im Fluoreszenzintensitätstransienten grau unterlegt sind (a,d). Die über diesen Zeitbereich gemessenen Emissionsspektren (b,e) und Koinzidenz-Histogramme (c,f) sind jeweils daneben dargestellt. Die Reduktion der aus den Emissionsspektren ersichtlichen Anzahl an Emittlern ist in diesem Fall mit einer Veränderung des Intensitätsverhältnisses r verbunden. (t_{int} : (a,d) 100ms/dp (b,c,e,f) 20s, $I_{ex}=0,3\text{kW/cm}^2$)

onshistogramm ($r = 0,13$ in Abb. 7.18(c) und $r = 0,11$ in Abb. 7.18(f)).

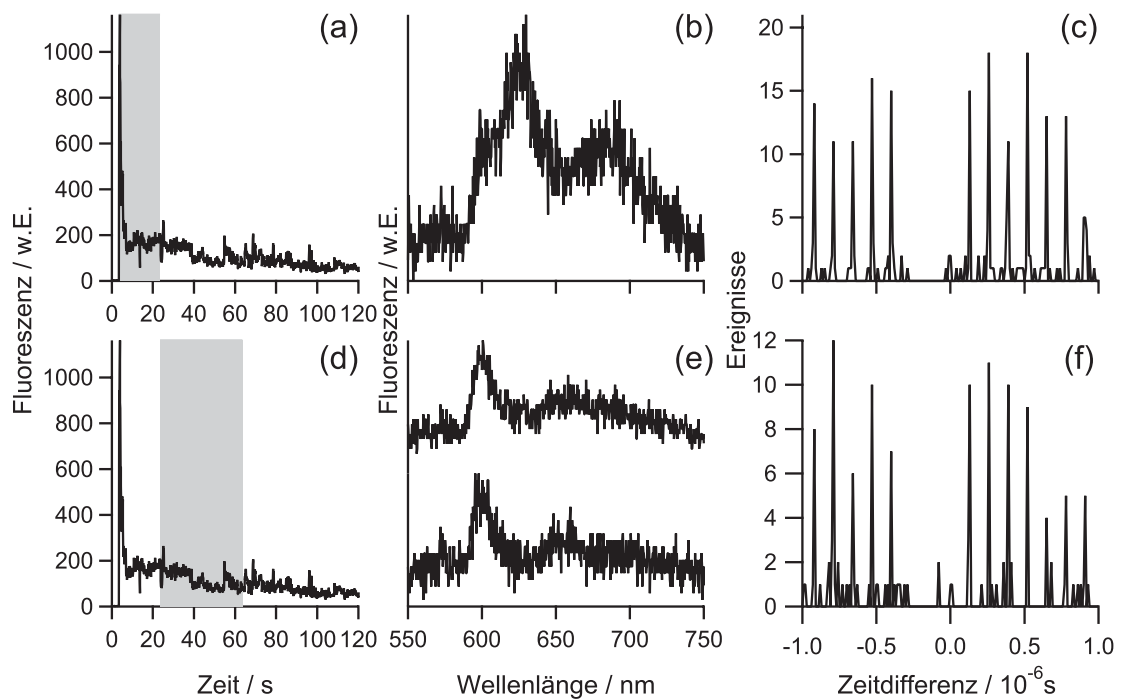


Abbildung 7.18: Korrelation zwischen Emissionsspektren und Photonenkoinzidenz-Messung während der Untersuchung eines einzelnen MEH-PPV-Moleküls. Es werden zwei unterschiedliche Zeitbereiche betrachtet, die im Fluoreszenzintensitätstransienten grau unterlegt sind (a,d). Die über diesen Zeitbereich gemessenen Emissionsspektren (b,e) und Koinzidenz-Histogramme (c,f) sind jeweils daneben dargestellt. Trotz der Veränderung der aus den Emissionsspektren ersichtlichen Anzahl an Emittlern bleibt das Intensitätsverhältnisses r in diesem Fall unverändert. (t_{int} : (a,d) 100ms/dp (b,c,e) 20s (f) 40s, $I_{ex}=0,3\text{kW/cm}^2$)

7.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

7.3.1 Zum Fluoreszenzabklingverhalten von MEH-PPV

Bei den zuvor beschriebenen Experimenten wiesen die Fluoreszenzabklingkurven von einzelnen MEH-PPV-Ketten generell ein recht komplexes Verhalten auf. Fluoreszenzzerfälle, die von einem einfach exponentiellen Verlauf abweichen, sind aus Studien an MEH-PPV und anderen konjugierten Polymeren in Lösung [25, 26, 156, 160, 209] sowie in reinen Polymerfilmen [25, 26, 28, 156, 157, 209] bekannt. Erklärungen, die in der Literatur für diese Beobachtung diskutiert werden, umfassen

- das Vorhandensein einer Verteilung an Konjugationslängen emittierender Chromophore und eine daraus resultierende Verteilung an Fluoreszenzabklingzeiten [26, 156, 157]
- zeitlich variable und in Filmen erleichterte Energiemigration zu Fluoreszenzquenchern [26, 157]
- Lösungsmittel- und konformationelle Relaxation nach Anregung [209]
- Energietransferprozesse entlang der Polymerketten (eindimensional) [209]
- Energietransferprozesse zwischen verschiedenen Polymerketten (dreidimensional) [26, 209]
- die Bildung von delokalisierten Anregungszuständen (*interchain excited states*) [160, 209]

Was die Analyse betrifft, so wird in der Literatur unterschiedlich mit den nicht-trivialen Zerfällen umgegangen, darunter die Anpassung der Abklingkurven mit Kombinationen aus mehreren Exponentialfunktionen [25, 26, 160, 209], die Verwendung von gestreckten Exponentialfunktionen [25], die Akzeptanz von teils signifikanten Abweichungen vom einfach exponentiellen Verhalten [25, 28, 28, 210] oder kompliziertere Auswerteverfahren wie die Durchführung einer Verteilungsanalyse nach der Methode der maximalen Entropie [26]. Werte für (mittlere) Fluoreszenzabklingzeiten von MEH-PPV aus der Literatur bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Es fällt eine große Variationsbreite der in verschiedenen Studien bestimmten Werte auf, die eine Empfindlichkeit des zeitabhängigen Fluoreszenzverhaltens von der Probenpräparation andeuten. Generell wurden Abklingzeiten von einigen Hundert Pikosekunden gemessen, in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit in Chloroform-Lösung

Tabelle 7.3: Literaturwerte für Fluoreszenzabklingzeiten von MEH-PPV auf Ensembleebene (RT: Raumtemperatur)

Zustand	Temperatur	τ / ps	Literatur
MEH-PPV in Lösung (HCCl_3)	RT	330	[26, 156]
MEH-PPV in Lösung (Xylol)	RT	270	[25]
MEH-PPV dotiert in Polyethylen-Film	RT	200	[25]
MEH-PPV dotiert in Polypropylen-Film	RT	850	[210]
MEH-PPV dotiert in Polyethylen-Film	80 K	410	[25]
reiner MEH-PPV-Film	RT	~300	[157]
reiner MEH-PPV-Film	RT	~180	[26]
reiner MEH-PPV-Film	RT	240	[25]
reiner MEH-PPV-Film	RT	~145	[28]
reiner MEH-PPV-Film	RT	700	[210]
reiner MEH-PPV-Film	RT	200	[27]
reiner MEH-PPV-Film	80 K	560	[25]
reiner MEH-PPV-Film	4 K	350	[27]

gemessenen Werten (102 ps und 340 ps bei zweifach exponentieller Anpassung, vgl. Kap. 4.1.1). Was den Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenzabklingzeit betrifft, so ist aus Tab. 7.3 kein eindeutiger Trend ersichtlich.

Prinzipiell ist bei einzelmolekülspektroskopischen Experimenten ein weniger komplexes Fluoreszenzabklingverhalten als in den oben zitierten Ensemblestudien zu erwarten aufgrund der deutlich geringeren Anzahl emittierender Chromophore sowie der Immobilisierung und räumlichen Isolierung der Polymerketten in einer Wirtsmatrix. Damit konsistent ist die Tatsache, dass in Studien zum Fluoreszenzzerfall an einzelnen MEH-PPV-Ketten in der Literatur die Anpassung mit einer einfachen Exponentialfunktion [188, 206, 211] oder einer Kombination aus zwei einfachen Exponentialfunktionen (im Falle von Fluoreszenzlöschung, s.u.) [211] beschrieben wird, wobei sich die Autoren generell mit Aussagen zur Qualität der damit erreichten Anpassungen zurückhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit äußerte sich die Komplexität des Abklingverhaltens insbesondere bei den Analysen, bei denen die TCSPC-Daten über ein großes Zeitfenster von meist mehreren Minuten akkumuliert wurden. Hier war in den meisten Fällen die Verwendung mehrerer, darunter gestreckter Exponentialfunktionen zur zufriedenstellenden Beschreibung des beobachteten Verhaltens notwendig (vgl. Gl. 7.1). Verantwortlich könnte neben einer Verteilung an Abkling-

zeiten unterschiedlicher, simultan emittierender Chromophore eine gewisse Fluoreszenzdynamik sein, v.a. Wechsel von emittierenden Einheiten, deren Beiträge durch die lange Beobachtungsdauer aufsummiert werden. So konnten aus TCSPC-Daten, die in unterschiedlichen Zeitbereichen des Fluoreszenzintensitätstransienten derselben Polymerkette akkumuliert wurden, mehr oder weniger große Unterschiede im Fluoreszenzabklingverhalten beobachtet werden. Eine detailliertere Analyse dieses Phänomens wurde allerdings nicht durchgeführt. Die Verringerung des Akkumulationsintervalls auf 1 s führte entsprechend zu einem weniger komplexen Verhalten, bei dem auf die Verwendung von gestreckten Exponentialfunktionen verzichtet werden konnte.

Die einzigen statistisch relevanten Aussagen zu an einzelnen MEH-PPV-Ketten gemessenen Fluoreszenzabklingzeiten wurden in der Literatur von Lin et al. veröffentlicht [211]. Die Autoren berichten von einer Verteilung von Werten zwischen 400 und 1200 ps. In Phasen mit verminderter Fluoreszenzintensität (aufgrund von Fluoreszenzlöschung) beobachten sie zusätzlich eine sehr schnelle Abklingkomponente zwischen 20 und 120 ps mit einem Verteilungsmaximum bei 50 ps. Zum Vergleich bietet sich die hier gemessene Verteilung mit $\lambda_{ex} = 486$ nm und Datenakkumulation über einen Zeitraum von 1 s an aufgrund der ähnlichen Anregungsbedingungen ($\lambda_{ex} = 458$ nm in [211]) sowie der ähnlichen Analyse (Anpassung durch eine Kombination von nicht-gestreckten Exponentialfunktionen). Auch hier können Abklingkomponenten auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen identifiziert werden, deren Verteilungen in Abb. 7.9 dargestellt sind - sie stimmen sehr gut mit den von Lin et al. beschriebenen Werten überein. Zudem ist die Messung von Abklingzeiten von einigen Hundert Pikosekunden im Einklang mit Messungen auf Ensembleebene (vgl. Tab. 7.3 und Kap. 4.1.1).

Was die Natur der niederenergetischen Subpopulation an Emittern bei MEH-PPV höherer Molmasse betrifft, so konnte aufgrund des Fluoreszenzemissions- (Kap. 5.2.4) und -anregungsverhaltens (Kap. 6.3) bereits ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Exzimer handelt. Als mögliche Erklärung bleiben einerseits die Existenz von längeren Chromophoren, andererseits die Bildung von physikalischen Aggregaten aus verschiedenen Chromophoren, die sich in hinreichender räumlicher Nähe zueinander befinden (vgl. Kap. 2.3.5). Der Vergleich des Fluoreszenzabklingverhaltens von „blauen“ und „roten“ Chromophoren ist in Bezug auf diese Frage sehr interessant.

In Abb. 7.19 sind die Abklingzeiten der „blauen“ (angeregt mit $\lambda_{ex} = 486$ nm, Kap. 7.1) und der „roten“ Chromophore (angeregt mit $\lambda_{ex} = 566$ nm, Kap. 7.2) einander gegenüber gestellt, jeweils für die Datenakkumulation über den maximalen Zeitbereich (a) und über einen Zeitbereich von 1 s (b). Hierbei sind alle Messungen berücksichtigt, ungeachtet der Anzahl an (bei (a) teils gestreckten) Exponentialfunktionen, die zu ihrer Beschreibung notwendig waren. Die schnellen Abklingkomponenten bei der Messung mit $\lambda_{ex} = 486$ nm sind nicht in die Histogramme aufgenommen worden, da sie bei der Messung mit $\lambda_{ex} = 566$ nm aufgrund der dort aufgetretenen Problematik der *laser leakage* keine Entsprechung haben. In allen Fällen sind die Werte über einen relativ großen Bereich verteilt, was einem quantitativen Vergleich etwas zum Nachteil gereicht. Das Mittel der τ -Werte beträgt bei maximalem Zeitfenster 658 ps (blau) und 1407 ps (rot), bei einsekündigem Zeitfenster 723 ps (blau) und 827 ps (rot) - der anscheinende Trend zu etwas längeren Abklingzeiten bei den „roten“ Chromophoren sollte jedoch unter Berücksichtigung der relativ geringen Zahl an Messwerten bei gleichzeitiger breiter Streuung derselben sowie des komplexen Abklingverhaltens und der damit verbundenen Schwierigkeiten der Analyse nicht überbewertet werden. Die Histogramme in Abb. 7.19 machen dagegen deutlich, dass sich die Verteilungen für „blaue“ und „rote“ Chromophore über einen sehr ähnlichen Bereich erstrecken. Es ist also kein eindeutiger Unterschied des zeitabhängigen Fluoreszenzverhaltens festzustellen.

In Kap. 2.3.5 wurde beschrieben, dass Anregungszustände, die auf Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Chromophoren beruhen, v.a. bei Untersuchungen an reinen Polymerfilmen häufig beobachtet wurden (sog. *interchain excited states*). In den diesbezüglichen Studien zeigte sich, dass sich diese delokalisierten Anregungszustände im Vergleich zu den angeregten Zuständen isolierter chromophorer Einheiten (sog. *intrachain excited states*) neben einer geringeren Übergangsenergie durch eine signifikant längere Lebensdauer auszeichnen. So berichteten beispielsweise Jakubiak et al. bei Messungen an MEH-PPV-Filmen von einer Anregungsspezies (die sie als Exzimer identifizieren) mit einer Abklingzeit von 425 ns (bei 77K) [157], Samuel et al. finden in Filmen von Cyan-substituiertem PPV delokalisierte Anregungen mit einer Abklingzeit von 5,6 ns [156] und Blatchford et al. identifizieren physikalische Aggregate in Filmen von Pyridin-basierten konjugierten Polymeren mit Abklingzeiten um 2,5 ns [148]. Diese Werte sind um eine bis drei Größenordnungen höher als die Fluoreszenzabklingzeiten im Bereich einiger Hundert Pikosekunden, die typischerweise für auf einzelnen Chromophoren lokalisierte Anregungszustände im Ensemble gemessen werden (vgl. z.B. Tab. 7.3,

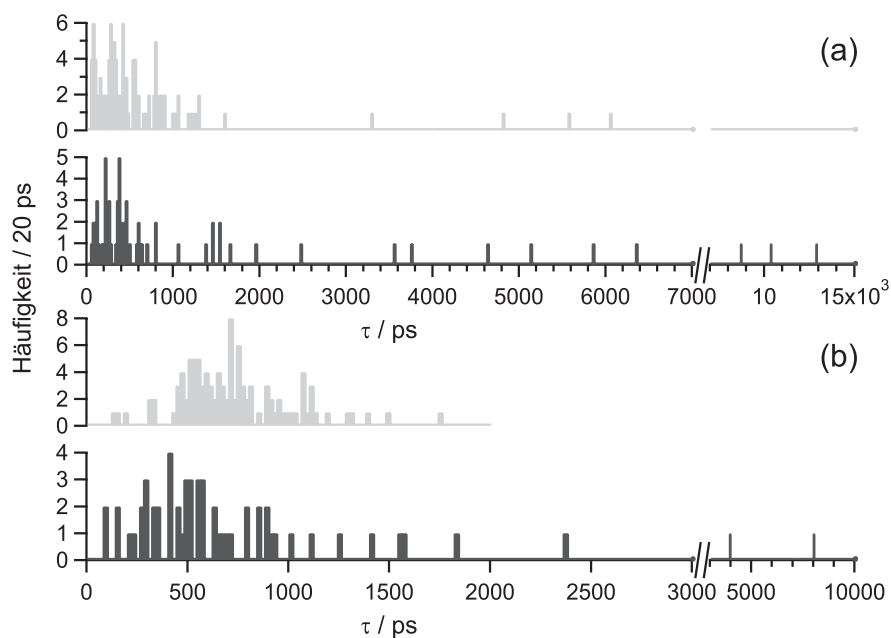


Abbildung 7.19: Vergleich der gemessenen Fluoreszenzabklingzeiten der „blauen“ (hellgrau) und „roten“ (dunkelgrau) Chromophore bei Datenakkumulation über einen maximalen Zeitbereich (a) und während der ersten Sekunde der Anregung (b)

[148, 156, 157]). Auf Grundlage dieser Beobachtungen wäre davon auszugehen, dass die „roten“ Emitter in MEH-PPV-Proben höherer Molmasse, sollte es sich bei ihnen um delokalisierte Anregungszustände in Folge elektronischer Wechselwirkung zwischen Chromophoren derselben Kette handeln, deutlich längere Fluoreszenzabklingzeiten aufweisen als die „blauen“ Chromophore. Das ist nach den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen nicht der Fall. Einige wenige, vergleichsweise lange Fluoreszenzzerfallskomponenten im Bereich einiger Nanosekunden stünden zwar mit der Existenz von physikalischen Aggregaten innerhalb einzelner MEH-PPV-Moleküle in Einklang (vgl. die o.g. Werte der Fluoreszenzabklingzeit von *interchain excited states* in Literaturstudien), jedoch verteilt sich die überwiegende Mehrheit der Zerfallszeiten für „blaue“ und „rote“ Anregung über einen ähnlichen Bereich. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den „roten“ Emittern nicht um Aggregate handelt.

Die alternative Erklärung für die Ursache der niederenergetischen Subpopulation besteht in der Existenz von emittierenden Chromophoren mit größerer Konjugationslänge. Prinzipiell wäre für Chromophore mit einer ausgedehnteren π -Konjugation eine leicht verkürzte Lebensdauer zu erwarten (vgl. Tab. 4.2 und [186]). Wie bereits erwähnt erscheinen die o.g. τ -Mittelwerte wenig verlässlich für einen quantitativen Vergleich mit hinreichender Genauigkeit. Die Form der

Verteilungen bei Datenakkumulation über 1 s (Abb. 7.19(b)) scheinen ein Verteilungsmaximum anzudeuten, dass bei den „roten“ Chromophoren bei leicht kleineren Abklingzeiten liegt als bei den „blauen“. Jedoch ist auch hier aufgrund der Breite der Verteilungen vor Überinterpretation zu warnen.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass das Fluoreszenzabklingverhalten von Chromophoren der „blauen“ und der „roten“ Subpopulation keine signifikanten Unterschiede erkennen lässt und beide im Einklang mit Beschreibungen aus der Literatur stehen. Diese Beobachtung legt nahe, dass es sich bei den niederenergetischen Chromophoren um längere spektroskopische Einheiten handelt.

7.3.2 Modell zur Erklärung der „roten“ Emitter

Zum Abschluss der Betrachtungen zu MEH-PPV soll an dieser Stelle ein Modell eingeführt werden, welches in der Lage ist, die experimentellen Beobachtungen in Bezug auf die niederenergetische Subpopulation an emittierenden Chromophoren in einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen zu erklären. Es geht aus von einer neueren quantenchemischen Studie an MEH-PPV, die explizit auf diese Frage eingeht [112]. Dort wurde eine Situation simuliert, die in der Literatur als Erklärung dieses Phänomens diskutiert wird: die räumliche Nähe von Kettensegmenten infolge von Rückfaltung der Polymerkette [23, 69, 188, 212, 213], die potentiell zu einer elektronischen Wechselwirkung mehrerer Chromophore führen könnte. Die Rechnungen resultieren in der Erkenntnis, dass die elektronische Kopplung zwischen solchen Einheiten nicht stark genug ist, um (gegen die Einflüsse von energetischer und konformationeller Unordnung) zu einer Anregungsdelokalisierung im S_1 -Zustand zu führen: Die Anregungsenergie bleibt auf einer chromophoren Einheit lokalisiert. Allerdings legt die Studie nahe, dass in einer Polymerkette Regionen mit unterschiedlicher lokaler Chromophordichte existieren können und dass in den Teilen der Kette mit besonders hoher Chromophordichte Packungseffekte zu einer Planarisierung der Kettensegmente und damit zu einer Ausdehnung der π -Konjugation führen.

Das Modell, dass im Folgenden ausgehend von der oben zitierten theoretischen Arbeit diskutiert werden soll, ist in Abb. 7.20 graphisch veranschaulicht. Es sieht eine Konformation eines Teils der Polymerketten in einzelmolekülspektroskopischen Proben vor, bei der (hervorgerufen durch Rückfaltung der Polymerkette) geordnete Regionen mit ungeordneten (geknäuelten) koexistieren. In den Regionen mit

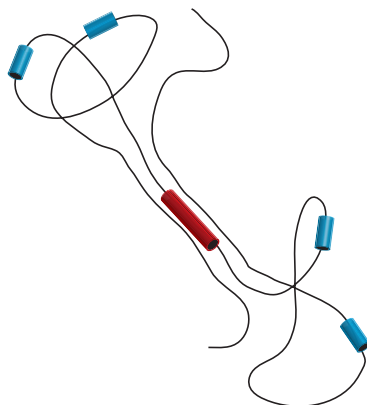


Abbildung 7.20: Schematische Darstellung einer MEH-PPV-Kette im Rahmen des hier diskutierten Modells: Es koexistieren ungeordnete mit geordneten Regionen, Letztere sind der Ursprung der „roten“ Emitter in Folge einer Kettenplanarisierung durch Packungseffekte.

hohem Ordnungsgrad ist die Kette im Vergleich zu den ungeordneten Kettenteilen planarisiert und konformationelle Freiheitsgrade sind zusätzlich eingeschränkt, was zur Ausbildung von längeren chromophoren Einheiten führt, die aufgrund einer größeren Konjugationslänge und damit ausgedehnterer π -Delokalisierung niedrigere elektronische Übergangsenergien besitzen.

Der experimentelle Befund einer **bimodalen Verteilung** von Emissionsmaxima [60, 68, 69] ergibt sich auf Grundlage dieses Modells aus der Tatsache, dass „blaue“ und „rote“ Emitter in konformationell grundsätzlich verschiedenen Regionen der Kette auftreten, die zu unterschiedlichen mittleren Konjugationslängen der Chromophore führen. Auch die oben vorgestellte quantenchemische Studie kann die Nicht-Monomodalität der Verteilung an Übergangsenergien reproduzieren [112].

Da die Ausbildung von geordneten Regionen eine ausgeprägte Rückfaltung der Polymerkette voraussetzt, ist leicht ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens mit wachsender Kettenlänge steigt. Daraus ergibt sich eine **Molmas­senabhängigkeit** des statistischen Gewichts der „roten“ Subpopulation, die experimentell bestätigt wurde [68, 69] (Abb. 5.3).

Das Verteilungsmaximum der „blauen“ Subpopulation stimmt sehr gut mit dem Polymerlimit der Serien von Dialkoxy-Phenylvinyl­en-Oligomeren überein (ca. 555 nm, vgl. Kap. 2.3.2, Abb. 2.11), während dasjenige der „roten“ Subpopulation deutlich zu niedrigeren Energien verschoben ist. Diese Tatsache suggeriert, dass es sich bei den „roten“ Emitt­ern nicht um „normale“ Chromophore handeln kann. Bei dieser Betrachtung muss allerdings beachtet werden, dass das Polymerli-

mit in Lösung gemessen ist, wo die Polymerkonformation durch eine ungeordnete Knäuelbildung bestimmt wird. Wie im Rahmen der spektroskopischen Untersuchung reiner MEH-PPV-Filme (Kap. 4.1.2) diskutiert wurde, können Packungseffekte zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums im Vergleich zur Messung in Lösung führen, wo die effektive Konjugationslänge durch Torsionen entlang der Hauptkette limitiert wird [185]. In den ungeordneten Regionen des Modells nach Abb. 7.20 liegt eine Konformation vor, die der Situation in Lösung sehr ähnlich ist - entsprechend resultieren Chromophore mit Übergangsenergien, die mit dem Polymerlimit übereinstimmen. Die geordneten Regionen weisen eine deutlich andere Konformation auf, wodurch der Vergleich zu dem in Lösung gemessenen Polymerlimit hinfällig wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden das **spektroskopische Verhalten** der „blauen“ und der „roten“ emittierenden Chromophoren mittels Fluoreszenz-emissions-, Fluoreszenzanregungs- sowie zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht. In keinem Fall konnte ein qualitativer Unterschied zwischen den beiden Subpopulationen gefunden werden (vgl. Kap. 5.2.4, Kap. 6.3 und Kap. 7.3.1). Dies legt nahe, dass es sich um in ihrer Natur relativ ähnliche Spezies handelt. Die Erklärung durch Chromophore, die sich in ihrer Konjugationslänge unterscheiden, ist damit konsistent. Auch die Tatsache, dass bei der Untersuchung der Mw3-Probe durch Fluoreszenzanregungsspektren ein höherer Anteil an „roten“ als an „blauen“ Chromophoren mit ZPL gefunden wurde, kann auf Grundlage des Modells verstanden werden, da eine geordnetere Umgebung zu einer höheren Stabilität von ZPLs führen sollte.

Die Beobachtung von M. F. Zickler in polarisationsabhängigen Messungen, dass die „roten“ Chromophore einer Polymerkette eine **ähnliche Orientierung** aufweisen, ist ebenfalls mit dem Modell konsistent, das ihre Herkunft auf geordnete Bereiche der Kette zurückführt [214].

Zusammenfassend lassen sich die experimentellen Befunde zu der „roten Subpopulation“ an Emittern in MEH-PPV im Rahmen des vorgeschlagenen Modells durch die Ausbildung längerer chromophorer Einheiten infolge von Packungseffekten erklären. Es besteht weder eine Notwendigkeit, die Existenz von delokalisierten Anregungszuständen anzunehmen, noch wurde ein experimenteller Hinweis darauf gefunden. Es sei an dieser Stelle nochmal darauf hingewiesen, dass die Spektren der „roten“ Subpopulation bei nominell identisch hergestellten Proben mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftraten (vgl. Kap. 5.1). Dies deutet darauf hin, dass die Konformation der Ketten, und damit die Möglichkeit der Ausbildung

der geordneten Strukturen, nicht ausschließlich von der Molmasse der MEH-PPV-Fraktion abhängt, sondern zudem sensibel auf leichte Änderungen bei der Probenpräparation reagiert. Es ist nicht gelungen, die Ursache für diese Beobachtung zu klären, was weitere Untersuchungen zum Auftreten der „roten“ Subpopulation durch die gezielte Änderung von Parametern bei der Probenpräparation erschwert.

Neben der Beobachtung einer bimodalen Verteilung an Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Molmasse (wie in den hier vorgestellten Experimenten und in Veröffentlichungen der Gruppe um P. F. Barbara [60, 68, 69]) ist in der Literatur auch das Auftreten einer „roten“ Subpopulation emittierender Chromophore in Abhängigkeit von der Wirtsmatrix bei Raumtemperatur beobachtet worden [52]. Auch in dieser Studie werden die Emitter mit niedrigerer Übergangsenergie längeren chromophoren Einheiten zugeschrieben. Nach der Argumentation der Autoren bilden sich diese jedoch nicht, wie in dem hier vorgeschlagenen Modell, infolge von Packungseffekten aus, sondern treten in MEH-PPV-Ketten mit ausgehnter Kettenkonformation (*disk-like defect coil*) auf. Die bimodale Verteilung an Emissionsmaxima einzelner MEH-PPV-Moleküle in der Wirtsmatrix Polystyrol ergibt sich aus der Koexistenz von Polymerketten mit dieser ausgedehnten Konformation und solcher mit einer kollabierteren Konformation (*oblong defect coil*), bei der die ausgeprägte Rückfaltung der Kette und Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten die Ausdehnung von Bereichen mit π -Konjugation begrenzen. Im Gegensatz zu diesem Erklärungsansatz legt insbesondere die oben zitierte polarisationsabhängige Studie durch M. F. Zickler [214] in deutlicher Weise nahe, dass die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten „roten“ Chromophore aus einem hohen Grad an Kettenordnung resultieren. Da selbst eine wenig kollabierte Kettenkonformation im strukturell sehr flexiblen MEH-PPV keinesfalls zu einer vollkommen linearen Anordnung der Kettensegmente führen kann (vgl. die Simulation der *disk-like defect coil*-Konformation in [52]), ist nicht zu erwarten, dass (nahezu) alle „roten“ Chromophore einer Polymerkette eine sehr ähnliche Orientierung aufweisen. Dies konnte jedoch für die hier untersuchten Proben der Fraktion Mw3 durch polarisationsaufgelöste Anregungsspektren nachgewiesen werden.

8

Spektroskopie an einzelnen LPPentP-Ketten bei tiefen Temperaturen

In Kap. 5 und Kap. 6 wurde beschrieben, dass die Beobachtung von Nullphononenlinien bei der Untersuchung des konjugierten Polymers MEH-PPV sowohl in Fluoreszenzanregungs- wie -emissionsexperimenten auf eine Minderheit der Chromophore beschränkt war. Die hohe strukturelle Flexibilität dieses Moleküls ermöglicht eine ausgeprägte Geometrierelaxation als Reaktion auf die elektronische Anregung. Die Folge ist eine starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung, welche die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von ZPLs stark limitiert.

Im Rahmen dieser Argumentation ist zu erwarten, dass ZPLs in einem strukturell weniger flexiblen konjugierten Polymer weitaus häufiger auftreten sollten als in MEH-PPV. Ein geeigneter Kandidat hierfür sind leiterartig verbrückte (*laddertype*) Polyparaphenylene (LPPP), deren Flexibilität durch (substituierte) einatomige Brücken zwischen benachbarten Phenyleneinheiten stark eingeschränkt ist. So traten in einer Studie mittels Fluoreszenzlinienverschmälerung bei einem Oligophenylenvinylen mit fünf Phenylringen keine Nullphononenstrukturen auf (vgl.

Kap. 5.2.1), während solche bei leiterartig verbrückten Oligoparaphenylenen ähnlicher Größe beobachtet werden konnten [189].

In diesem Kapitel werden Experimente an einzelnen leiterartig verbrückten Polypentaphenylene-Molekülen (LPPentP, vgl. Kap. 3.1.3) bei einer Temperatur von 1,2 K vorgestellt. Im Gegensatz zu LPPP sind bei LPPentP nicht alle benachbarten Phenyleneinheiten der Polymerkette verbrückt, vielmehr besteht die Kette aus Segmenten von fünf leiterartig verbrückten Phenylringen, welche durch eine kovalente Einfachbindung miteinander verbunden sind (vgl. die Strukturformel in Abb. 3.2(b)). Die Planarisierung (Einschränkung der Flexibilität) der Kette ist damit nicht so stark wie bei LPPP, die Substanz lässt sich dafür strukturell kontrollierter synthetisieren [215].

An dieser Stelle soll zunächst eine Abschätzung der Größe einer chromophoren Einheit sowie der Anzahl an Chromophoren pro LPPentP-Kette vorgenommen werden. Aus der Entwicklung der Emissionsmaxima einer Reihe von leiterartig verbrückten Paraphenylene-Oligomeren hin zum Polymerlimit (LPPP) wird in einer Literaturstudie auf eine effektive Konjugationslänge von 12 Phenyleneinheiten geschlossen, ohne dass jedoch erläutert wird, wie dieser Wert ermittelt wurde [216]. Eine Anpassung der aus [216] entnommenen Werte mit der Wachstumsfunktion nach Gl. 2.10 führt dagegen zu einer Abschätzung der effektiven Konjugationslänge (Gl. 2.12) auf 17 Phenyleneinheiten. Für LPPentP ist von einer etwas kürzeren effektiven Konjugationslänge infolge der höheren Flexibilität auszugehen [170] - im Folgenden soll angenommen werden, dass ein LPPentP-Chromophor aus zwei Pentaphenylene-Einheiten besteht. Berücksichtigt man die relativ hohe Polydispersität der LPPentP-Probe (vgl. Kap. 3.1.3), so ergeben sich als grobe Abschätzung acht (auf Grundlage von M_n) bis 17 Chromophore (auf Grundlage von M_w) pro Polymerkette.

8.1 Emissionseigenschaften

In Abb. 8.1 sind Emissionsspektren einzelner LPPentP-Moleküle dargestellt. Die Fluoreszenz geht in den Beispielen (a-c) von einem einzigen Chromophor aus, auf das die elektronische Energie aller primär angeregten Einheiten übertragen wird - ein Verhalten, das in 23 % der insgesamt 236 untersuchten LPPentP-Ketten zeigten. Aus den repräsentativen Beispielen wird deutlich, dass die Banden der Emissionsspektren von LPPentP zum Einen typischerweise deutlich schmaler sind

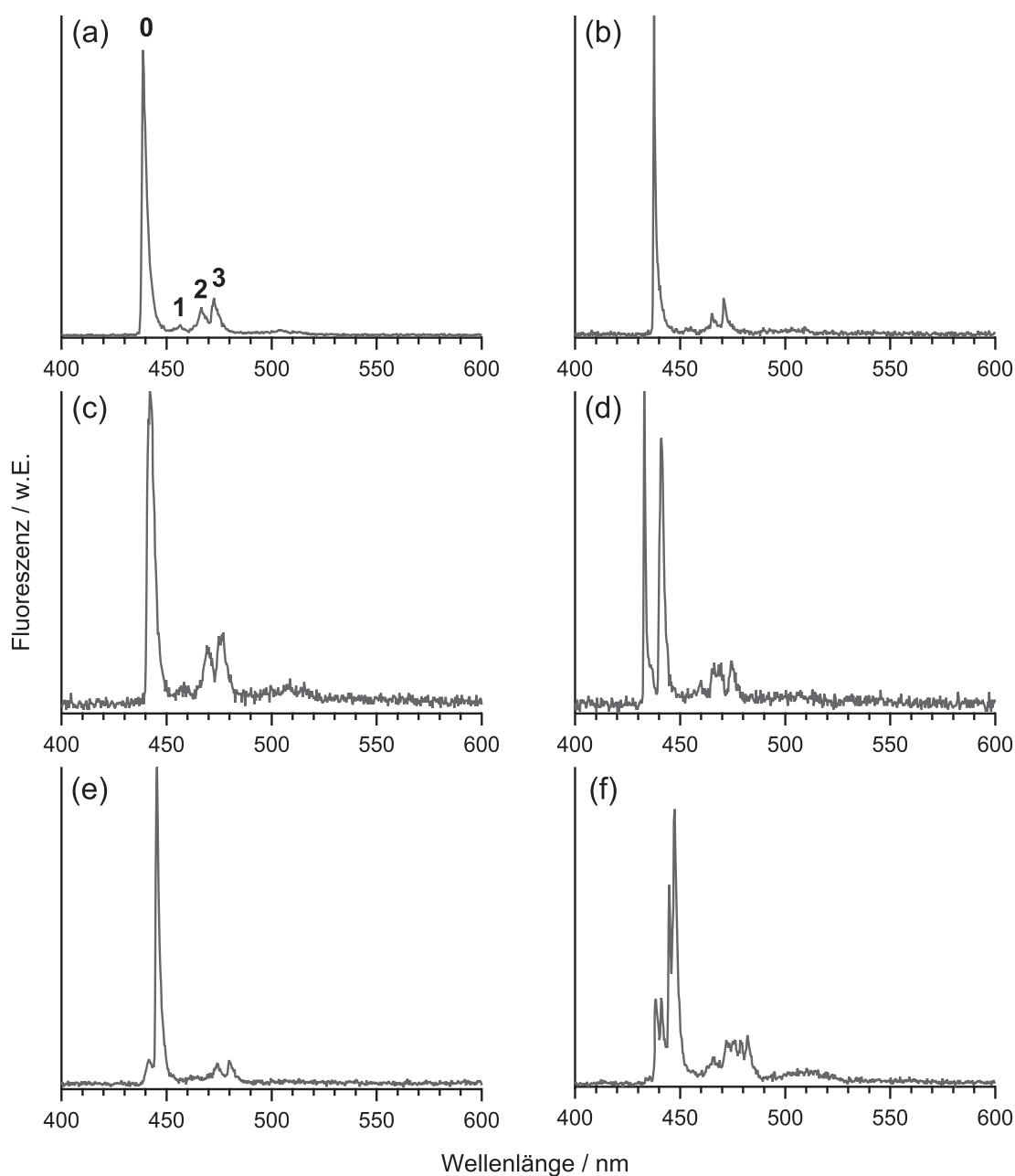


Abbildung 8.1: Emissionsspektren einzelner LPPentP-Moleküle: es sind eine (a-c), zwei (d,e) bzw. vier (f) chromophore Einheiten zu erkennen. Die Energien der in (a) markierten Schwingungsmoden sind Tab. 8.1 zu entnehmen. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, (a,b,e) $t_{int}=20\text{s}$, (c,d,f) $t_{int}=10\text{s}$, $I_{ex}=0,3-0,4\text{kW/cm}^2$)

als bei MEH-PPV. So betragen die Halbwertsbreiten der hochenergetischen Banden der einchromophorigen LPPentP-Spektren in Abb. 8.1(a) 130 cm^{-1} , (b) 47 cm^{-1} und (c) 199 cm^{-1} , die der MEH-PPV-Spektren¹ in Abb. 5.9(c) 215 cm^{-1} und (d) 438 cm^{-1} , in Abb. 5.2(a) 411 cm^{-1} und (b) 592 cm^{-1} . Zum Anderen

¹Die Beispiele wurden in einer Weise ausgesucht, die einen Überblick über die aufgetretene Variationsbreite gibt.

treten deutlich weniger Variationen bezüglich der Form der Emissionsspektren unterschiedlicher Chromophore auf. Von der geringeren Bandenbreite und der damit verbundenen wenig ausgeprägten spektralen Überlagerung der Beiträge einzelner chromophorer Einheiten profitiert die Identifizierung derselben in multichromophoren Emissionsspektren. Die Beispiele in Abb. 8.1(d,e) zeigen Emission zweier Chromophore, während in Abb. 8.1(f) vier emittierende Einheiten unterscheidbar sind.

Die Beispielspektren aus Abb. 8.1 sind mit niedrigem spektralen Auflösungsvermögen (ca. 20 cm^{-1} , G150) aufgenommen worden. Im Unterschied zu MEH-PPV (vgl. Kap. 5.1) waren bei diesen Emissionsspektren keine klar vom vibronischen bzw. phononischen Flügel der (0-0)-Bande abgesetzten ZPLs zu erkennen, die Spektren wiesen vielmehr ein Kontinuum an Bandenbreiten bei ansonsten sehr ähnlicher Form auf. Auf Grundlage der Messungen mit niedrigauflösendem Gitter ist also keine Unterscheidung zwischen Spektren mit ZPL und verbreiterten Spektren möglich und der Anteil an Chromophoren mit rein elektronischen (0-0)-Übergängen kann nicht bestimmt werden.

Einige repräsentative Fluoreszenzintensitätstransienten sind in Abb. 8.2 dargestellt. Sie offenbaren die für konjugierte Polymere als multichromophore Systeme typischen zeitlichen Intensitätsschwankungen, teils mit Wechsel zwischen definierten Niveaus, die in ähnlicher Form bei MEH-PPV auftraten (vgl. Kap. 5.1). Da in LPPentP der Übergang in Tripletzustände (mit einer Lebensdauer von 1 s) einer Literaturstudie zufolge eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt [217], liegt es nahe, diesen Effekt als Ursache auftretender Dunkelphasen zu vermuten, welche allerdings qualitativ nicht wesentlich ausgeprägter auftraten als bei MEH-PPV. Eine quantitative Analyse der FITs wurde allerdings weder bei LPPentP noch bei MEH-PPV durchgeführt.

Ähnlich wie bei MEH-PPV offenbarten nacheinander aufgenommene Emissionsspektren der gleichen Polymerkette eine teils sehr ausgeprägte spektrale Dynamik, insbesondere bezüglich der Anzahl der emittierenden Chromophore. Die Fluoreszenz des Moleküls aus Abb. 8.3(a) geht anfänglich von drei Chromophoren mit Emissionsmaxima bei 440 nm, 446 nm und 451 nm aus. Im Laufe der Emissionsmessung verschwindet zunächst das Chromophor bei 541 nm, danach das bei 440 nm, so dass das Chromophor bei 446 nm als einziger Emittent der Kette übrigbleibt. Offenbar trat ein sukzessives Photobleichen der Emittent (oder derjenigen

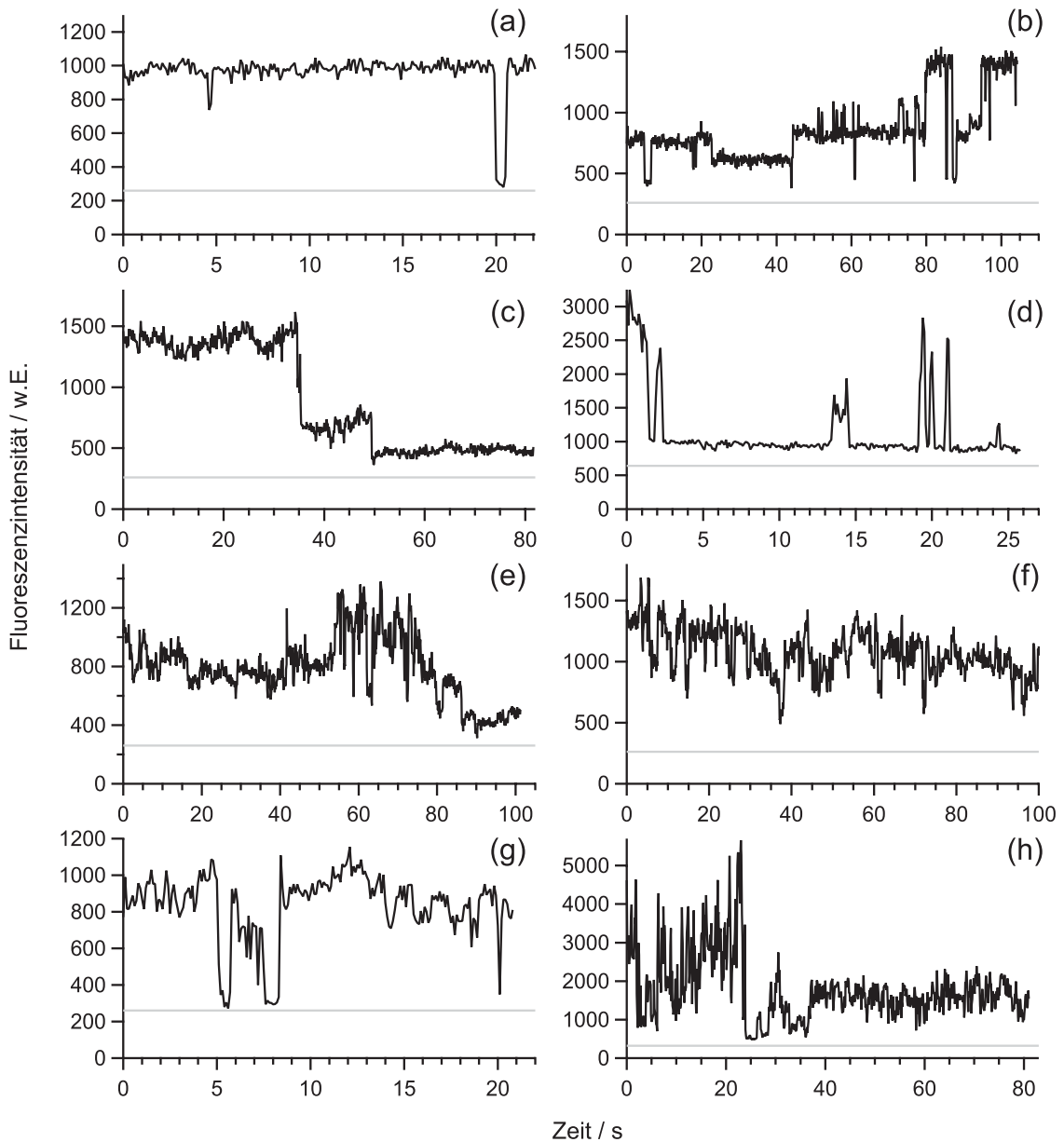


Abbildung 8.2: Einige repräsentative Fluoreszenzintensitätstransienten verschiedener LPPentP-Moleküle. Die graue Linie kennzeichnet die ungefähre Untergrundzählrate. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $t_{int}=100\text{ms/dp}$, $I_{ex}=0,4\text{-}0,7\text{kW/cm}^2$)

Chromophore, die ihren angeregten Zustand durch Energietransfer bevölkern) auf. Deutlich abwechslungsreicher erweist sich die Spektrenserie aus Abb. 8.3(b), in deren Verlauf insgesamt fünf emittierende Einheiten auftreten bei 438 nm (1), 441 nm (2), 445 nm (3), 447 nm (4) und 450 nm (5). Während der Integrationszeit des ersten Spektrums geht die Fluoreszenz von den Chromophoren 2,3,4 und 5 aus, im zweiten Spektrum sind die Chromophore 2 und 3 zu erkennen, im dritten Spektrum die Chromophore 2,3 und 5, im vierten Spektrum die Chromophore

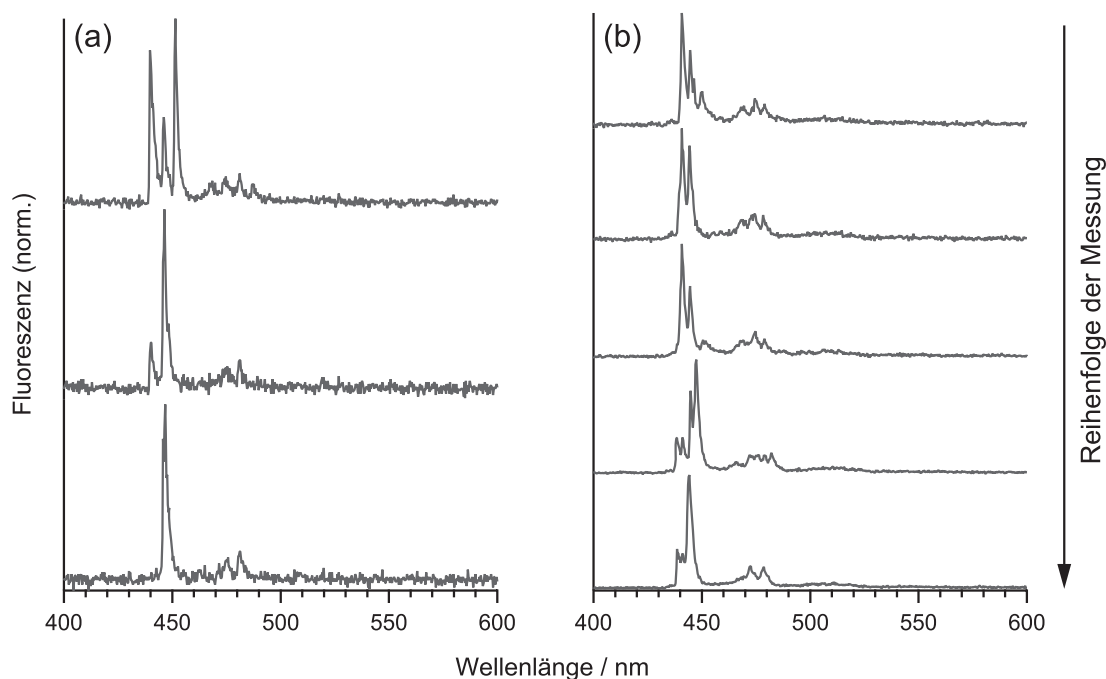


Abbildung 8.3: Beispiele für spektrale Dynamik im Laufe der Aufnahme von Emissionsspektren einzelner LPPentP-Ketten: (a) sukzessive Abnahme der Zahl an Emittlern, (b) häufiger Wechsel der emittierenden Chromophore. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, (a) $t_{int}=20\text{s}$, (b) $t_{int}=10\text{s}$, $I_{ex}=0,4\text{kW/cm}^2$)

1,2,3 und 4 und das letzte Spektrum setzt sich zusammen aus der Emission der Chromophore 1,2 und 3. Ein solch häufiger Wechsel der (simultan oder während der Integrationszeit der Spektren nacheinander) emittierenden Chromophore, der allerdings nur in Ausnahmefällen zu beobachten war, könnte durch häufige lichtinduzierte Reorientierungen der Kettensegmente hervorgerufen werden, was Auswirkungen auf die Konstitution der Energietransferkanäle, und damit den Verlauf der Transferprozesse und die Identität der Emitters, nach sich ziehen kann. Alternativ ist der Übergang einzelner Chromophore (entweder der Emitters selbst oder ihrer Energiedonoren) in reversible Dunkelzustände denkbar.

Die Emissionsmaxima aller identifizierten Chromophore sind in Abb. 8.4 histogrammisiert dargestellt. Die überwiegende Mehrheit der Emissionsmaxima verteilen sich gaußförmig um 22650 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite (fwhm) von 520 cm^{-1} . Gelegentlich war neben Emission aus der „Hauptpopulation“ ein Emissionsanteil bei deutlich größeren Wellenlängen zu beobachten. Diese „roten“ Spektren waren allerdings spektral weit gestreut und traten mit geringer statistischer Signifikanz auf ($< 5\%$ der Chromophore), was die Anpassung einer Gauß-Funktion an ihre spektrale Verteilung ausschließt. Das Auftreten rotverschobener Emissions-

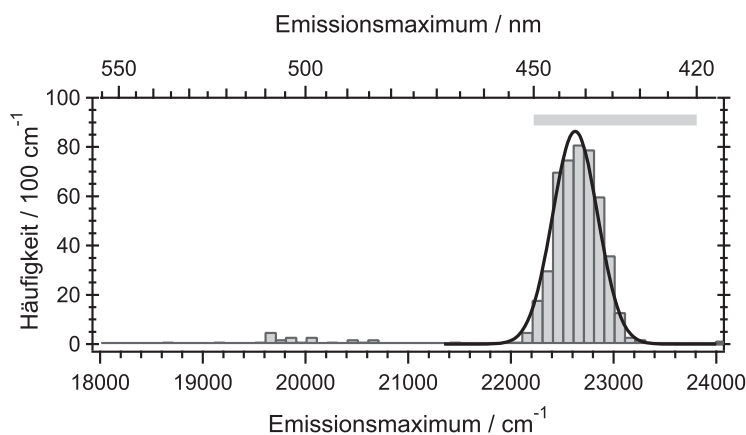


Abbildung 8.4: Verteilung der Emissionsmaxima von LPPentP-Chromophoren ($\lambda_{ex} = 405$ nm), eine Gauß-Anpassung an die „Hauptpopulation“ und der mit dem Laserfarbstoff Stilben3 zugängliche Spektralbereich

spektren erinnert an die „rote“ Subpopulation an Emittern bei MEH-PPV höheren Molekulargewichts (vgl. Kap. 5.1), für die weder in Bezug auf ihre Emissions- (Kap. 5.2.4) und Anregungseigenschaften (Kap. 6.3) noch in ihrem zeitabhängigen Verhalten (Kap. 7.3) signifikante Unterschiede zur „blauen“ Subpopulation gefunden werden konnten. In Abb. 8.5 sind Beispielspektren von LPPentP-Ketten mit „roter“ Emission dargestellt. In einigen Fällen war die Form der rotverschobenen Spektren denen aus der Hauptpopulation sehr ähnlich (wie in Abb. 8.5(a)), die Mehrheit schien jedoch eine deutlich breitere Bandenform aufzuweisen (vgl. Abb. 8.5(b-d)). Dass die rotverschobenen Spektren in LPPentP (zumindest in ihrer Mehrheit) auf der gleichen Ursache beruhen wie die niederenergetische Subpopulation in MEH-PPV-Proben höheren Molekulargewichts, muss auf Grundlage dieser Beobachtung bezweifelt werden. Eine mögliche Ursache der „roten“ Emission wird in Kap. 8.3 diskutiert.

Wie weiter oben beschrieben reichte das spektrale Auflösungsvermögen der Emissionsspektren mit niedrig auflösendem Gitter nicht aus, um klar abgesetzte ZPLs zu erkennen. Bei 32 Chromophoren wurde der elektronische Spektrenansatz zusätzlich mit erhöhter spektraler Auflösung (ca. 2 cm^{-1} , G1800) untersucht. Einige Beispiele sind in Abb. 8.6 zusammengefasst. In zehn Fällen (31 %) konnten scharfe Strukturen beobachtet werden (vgl. Abb. 8.6(b), Abb. 8.6(d, oben) und Abb. 8.8(e)). Selbst mit der hohen spektralen Auflösung waren ZPL und PSB nicht klar voneinander getrennt, sondern gingen ineinander über. In den übrigen Spektren war keine ZPL zu erkennen, sie wiesen stattdessen eine Bande mit unterschiedlich steilem Ansatz auf (vgl. Abb. 8.6(f)). In den allermeisten Fällen

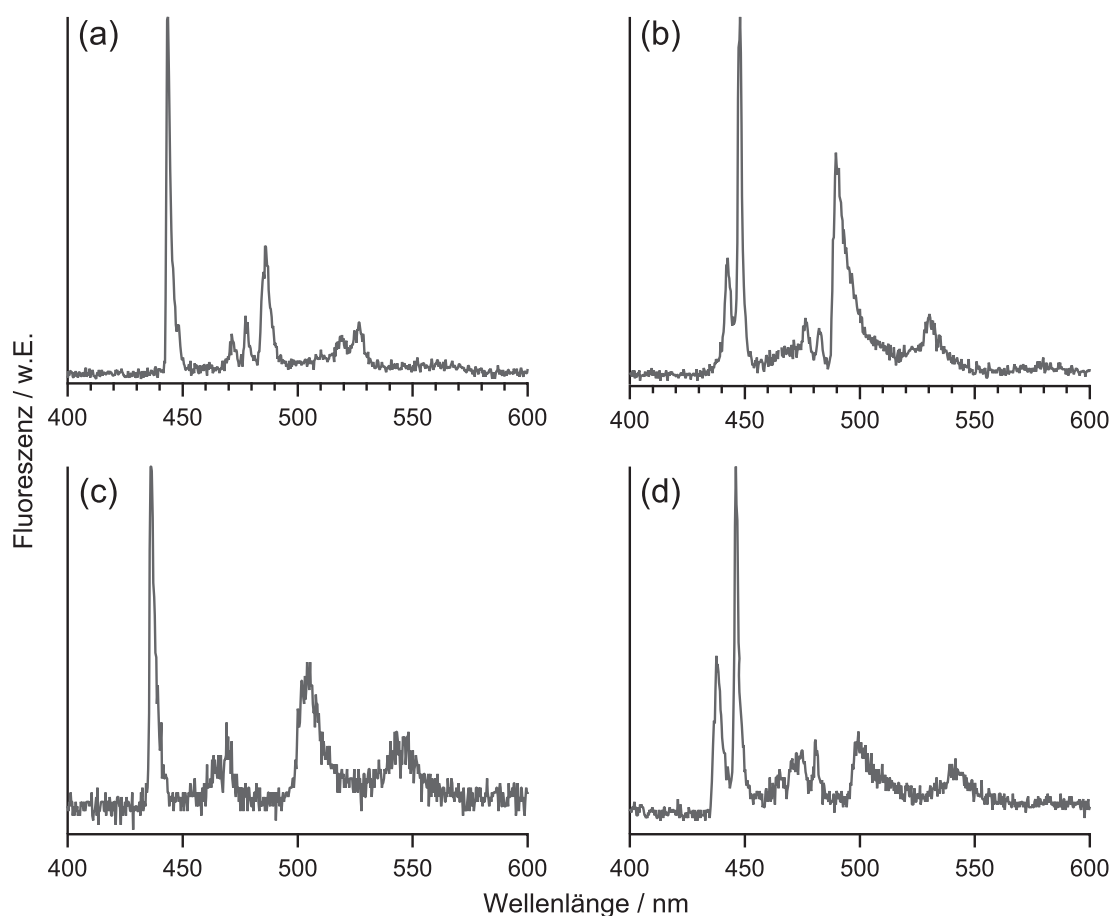


Abbildung 8.5: Emissionsspektren einzelner LPPentP-Moleküle mit „rotem“ Emissionsanteil. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, (a-c) $I_{ex}=0,4\text{kW/cm}^2$, (d) $I_{ex}=0,7\text{kW/cm}^2$)

war eine ausgeprägte Formdynamik zu erkennen: in Serien aufeinanderfolgender Emissionsspektren variierte die Bandenbreite und Spektrenform. Alle beobachteten ZPLs traten im Laufe einer Serie nicht kontinuierlich auf, vielmehr wechselten die Spektren zwischen einer verbreiterten Erscheinung und einer solchen mit scharfer Struktur (vgl. Abb. 8.6(d)). Da die Spektrenserien über einen endlichen Zeitraum aufgenommen wurden, kann der angegebene Anteil an Chromophoren mit ZPL aufgrund dieser ausgeprägten Formdynamik nur als untere Grenze angesehen werden. Die geringste Linienbreite, die in einem hochaufgelösten Emissionsspektrum von LPPentP bestimmt werden konnte, betrug $3,4\text{ cm}^{-1}$ und lag damit relativ nahe dem experimentellen Auflösungsvermögen von ca. 2 cm^{-1} . In den meisten Fällen wurden allerdings deutlich breitere Linien gefunden (bis zu 16 cm^{-1}). In den durch ausgeprägte Formdynamik und wenig einheitlichen Linienformen geprägten Spektren erfolgte die Bestimmung der Linienbreiten dabei entweder durch Anpassung einer Lorentzfunktion (vgl. Abb. 8.7(a), die Spektrenform zeigte in keinem Fall das Profil einer Gaußfunktion) oder wurde manuell

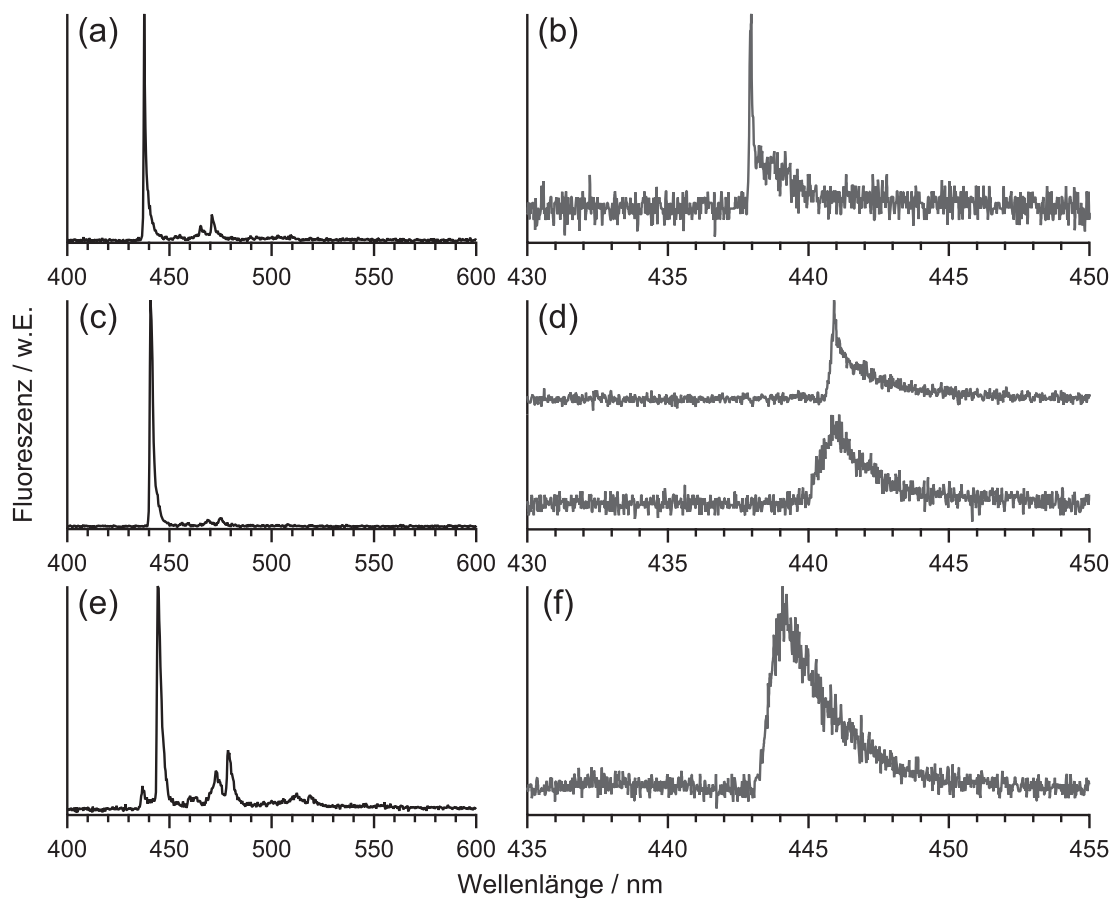


Abbildung 8.6: Emissionsspektren von drei LPPentP-Molekülen (untereinander dargestellt) mit niedriger (links, G150) und hoher (rechts, G1800) spektraler Auflösung. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, (a-e) $I_{ex}=0,3-0,4\text{kW/cm}^2$, (f) $I_{ex}=0,6\text{kW/cm}^2$)

durch direktes Auslesen aus dem Spektrum bei halber Maximalintensität abgeschätzt. Dies war in den Beispielen aus Abb. 8.7(b,c) nötig, wo die Linienprofile weder mit einer Gauß- noch mit einer Lorentzfunktion beschrieben werden konnten.

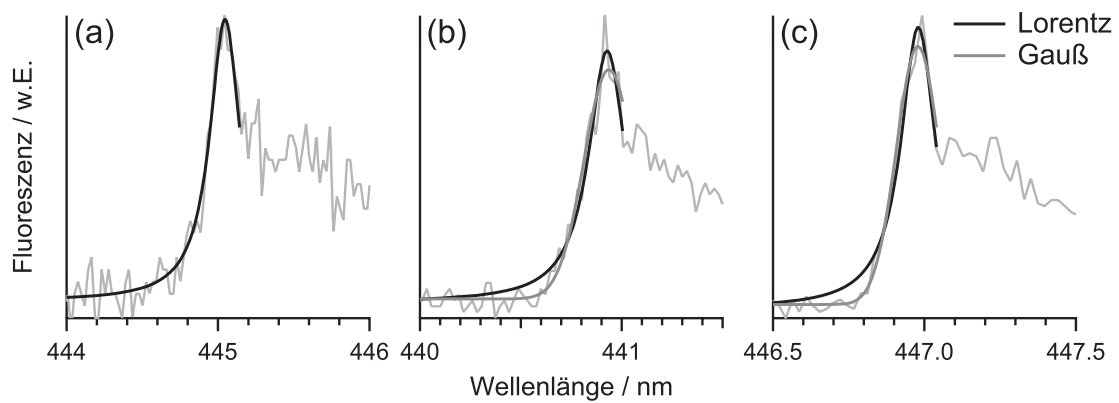


Abbildung 8.7: Nullphononenlinien in hochaufgelösten Emissionsspektren von drei LPPentP-Molekülen. (a) Das Linienprofil folgt einer Lorentzfunktion (Halbwertsbreite $16,3\text{cm}^{-1}$). (b,c) Weder eine Lorentz- noch eine Gaußfunktion beschreiben das Linienprofil, die Linienbreiten (b: $10,0\text{cm}^{-1}$, c: $4,9\text{cm}^{-1}$) müssen durch direktes Auslesen aus dem Spektrum bei halber Maximalintensität abgeschätzt werden. ($\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $t_{int}=20\text{s}$, $I_{ex}=0,4-0,5\text{kW/cm}^2$)

8.2 Anregungsspektroskopie

Für die Anregungsexperimente an LPPentP-Molekülen wurde der Farbstofflaser mit Stilben 3 betrieben, womit ein Spektralbereich von ca. 420 - 450 nm zugänglich war (vgl. Kap. 3.2.1.3). In Abb. 8.4 wird der Durchstimmbereich mit der Verteilung der Emissionsmaxima von LPPentP verglichen. Er ermöglicht die Detektion der Anregungsspektren des Großteils der emittierenden niederenergetischen Chromophore und erstreckt sich deutlich über deren Verteilung hinaus zu höheren Energien, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass auch höherenergetische Chromophore zugänglich sind (Donoren im intramolekularen Energietransferprozess).

In Abb. 8.8 sind Anregungs- und Emissionsspektren von drei LPPentP-Ketten untereinander dargestellt. Im ersten Fall sind zwei emittierende Chromophore zu erkennen mit Emissionsmaxima bei 439 nm und 445 nm. Die beiden Übergänge können auch im Anregungsspektrum identifiziert werden, wobei das niederenergetischere lediglich eine breite Bande ab ca. 445,8 nm aufweist, während das höherenergetische durch eine scharfe Nullphononenlinie bei 439,2 nm gekennzeichnet ist, gefolgt von der Phononenseitenbande. Dieses Beispiel demonstriert, dass nicht alle Chromophore in den Anregungsspektren ZPLs zeigten. Im zweiten Beispiel weisen alle drei emittierenden Chromophore in der Anregung eine ZPL auf. Besonders beim höchstenergetischen Chromophor ist eine signifikante Abweichung zwischen den Positionen der Anregungs-ZPLs und dem Emissionsmaximum zu erkennen, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf spektrale Diffusion zurückzuführen ist. Im dritten Beispiel wurde auch ein hochaufgelöstes Emissionsspektrum des emittierenden Chromophors aufgenommen, welches eine zur Anregung annähernd spiegelsymmetrische Gestalt hat. Die leichte Verschiebung der ZPL zwischen hochaufgelöster Emission und Anregung von 0,4 nm geht auf Kalibrierungsfehler (evtl. in Verbindung mit spektraler Diffusion) zurück.

Insgesamt wurden Anregungsexperimente an 80 LPPentP-Ketten durchgeführt. Bei diesen wurden in den Emissionsspektren 138 emittierende Einheiten mit elektronischem Spektrenansatz im Durchstimmbereich von Stilben3 identifiziert, von denen 46 Einheiten (33 %) eine ZPL im Anregungsspektrum zeigten, deren Liniensprofil durch die Anpassung von Gauß-Funktionen beschrieben werden kann.

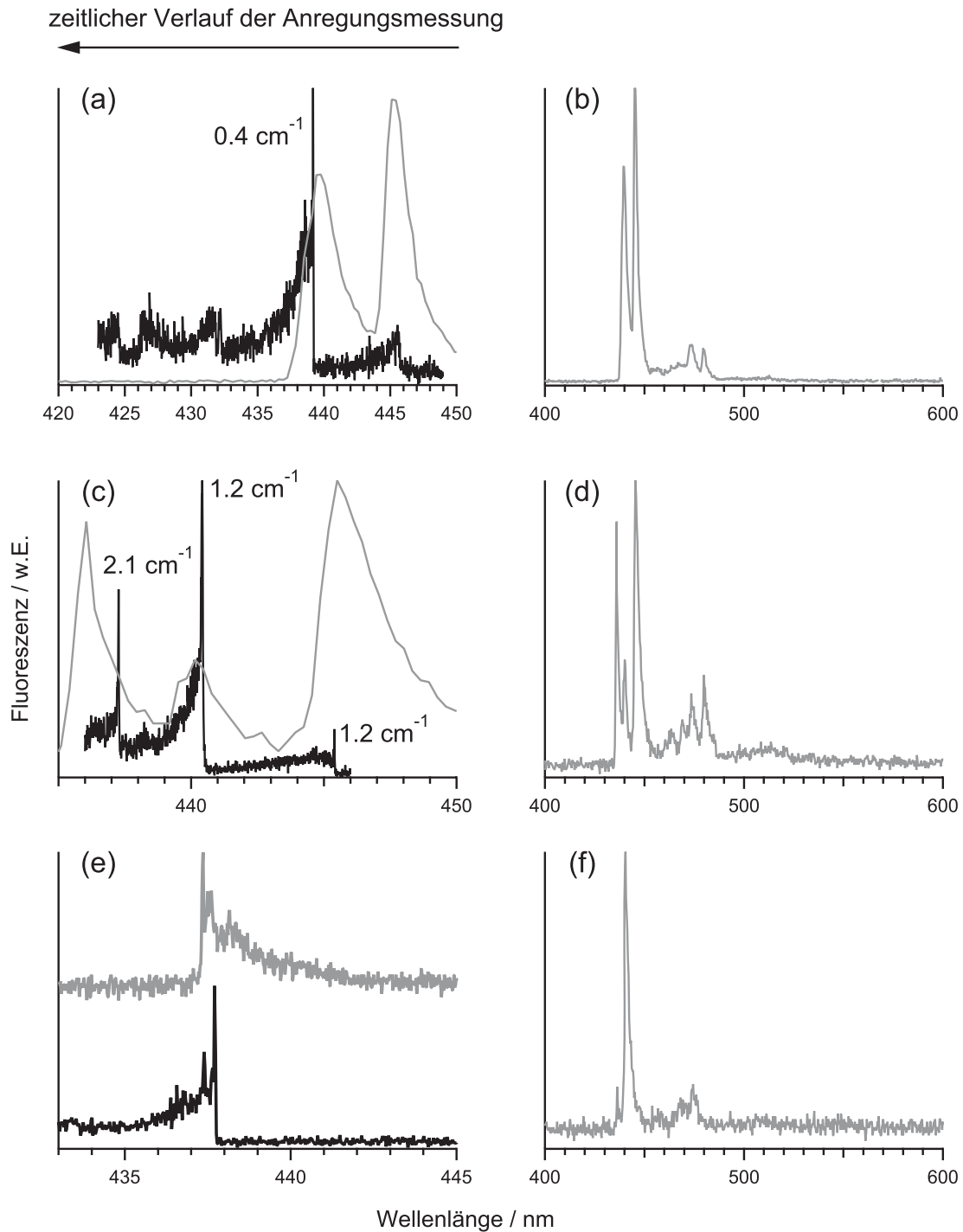


Abbildung 8.8: Anregungsspektren (schwarz) mit ZPLs emittierender Chromophore und zugehörige Emissionsspektren (grau, $\lambda_{ex}=405\text{nm}$) von drei verschiedenen LPPentP-Molekülen (untereinander dargestellt). Das Emissionsspektrum in (e) ist mit hoher spektraler Auflösung (G1800) aufgenommen worden. Die durch Anpassung einer Gauß-Funktion bestimmten Linienbreiten (in Anregungsspektren mit verringertem Durchstimmbereich) sind bei den ZPLs angegeben. (a: *Anr.* 51,s, $27\text{W}/\text{cm}^2$; b: 20s, $0,4\text{kW}/\text{cm}^2$; c: *Anr.* 51,2s, $11\text{W}/\text{cm}^2$; d: 10s, $0,4\text{kW}/\text{cm}^2$; e: *Anr.* 22,8s, $14\text{W}/\text{cm}^2$, *Em.* 20s, $0,4\text{kW}/\text{cm}^2$; f: 10s, $0,3\text{kW}/\text{cm}^2$)

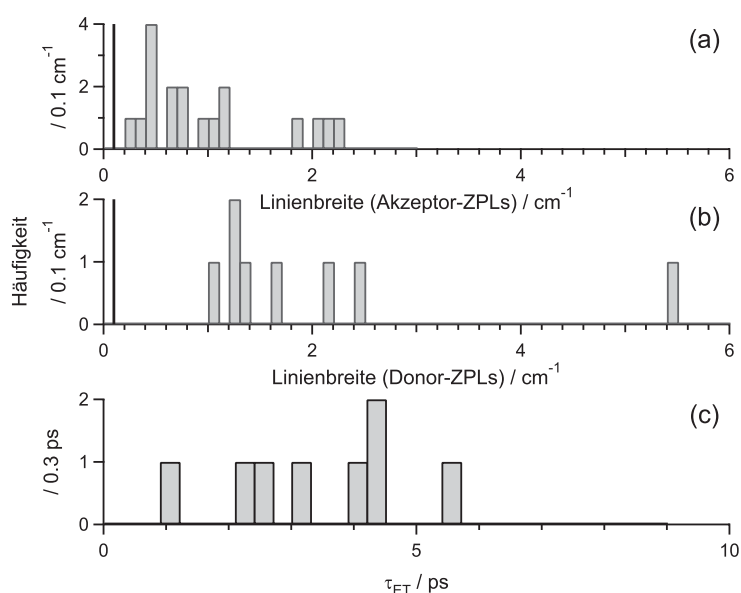


Abbildung 8.9: (a) Verteilung der Linienbreiten von Akzeptor-ZPLs, (b) Verteilung der Linienbreiten von Donor-ZPLs und (c) Verteilung der daraus nach Gl. 6.1 ermittelten Energietransferzeiten, die allerdings aufgrund der Anwesenheit eines zusätzlichen Linienverbreiterungsmechanismus stark fehlerbehaftet sind und lediglich als untere Grenzen zu betrachten sind. Die schwarzen Balken kennzeichnen das experimentelle Auflösungsvermögen.

ten². Die Linienbreiten von 18 der Akzeptor-ZPLs wurden so bestimmt und sind in Abb. 8.9(a) histogrammisiert dargestellt. Sie sind signifikant größer als das spezifizierte experimentelle Auflösungsvermögen (ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$, in der Abbildung schwarz gekennzeichnet), es stand aber für den verwendeten Spektralbereich kein geeigneter Spektrumanalysator zur Verfügung, um die tatsächliche Linienbreite des Farbstofflasers zu messen. Aufgrund der signifikanten Linienverbreiterung der ZPLs aller emittierender Chromophore im Vergleich zum auflösungsbegrenzten Wert kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die angeregten Zustände höherenergetischer Emitter im Falle von multichromophorer Emission (wie in Abb. 8.8(a,c)) auch durch Energietransfer an die niederenergetischen Emitter als Konkurrenzprozess zur beobachteten Fluoreszenz entvölkert werden (vgl. die Diskussion der Linienbreiten von Donor-ZPLs im nachfolgenden Text.).

Neben den emittierenden Chromophoren traten in den Anregungsspektren auch Signaturen höherenergetischer Einheiten ohne Entsprechung im Emissionsspektrum auf, die ihre elektronische Energie strahlungslos an Chromophore mit niedri-

²Es muss darauf hingewiesen werden, dass aufgrund des Signalrauschens der mit niedrigen Anregungsleistungen aufgenommenen Anregungsspektren in vielen Fällen nicht klar zu entscheiden ist, ob das Linienprofil einer Gauß- oder einer Lorentzfunktion folgt.

8. Spektroskopie an einzelnen LPPentP-Ketten bei tiefen Temperaturen

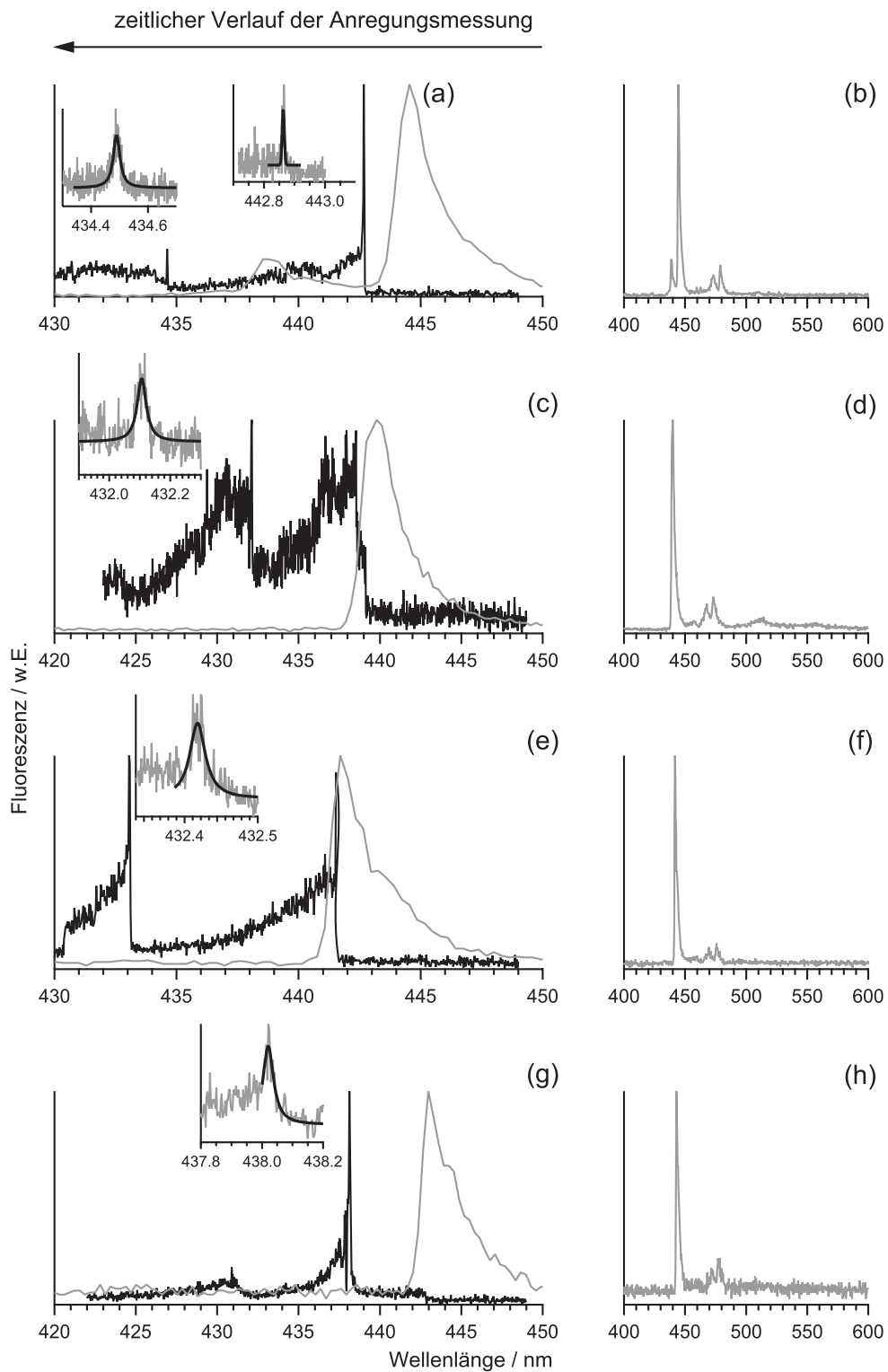


Abbildung 8.10: Anregungsspektren (a,c,e,g; schwarz) mit Donor-ZPLs von vier LPPentP-Molekülen (untereinander dargestellt) und zugehörige Emissionsspektren (a-h; grau, $\lambda_{ex}=405\text{nm}$, $I_{ex}=0,6\text{-}0,8\text{kW/cm}^2$). Die eingesetzten Graphen zeigen vergrößerte Darstellungen der ZPLs und die daran angepassten Lorentz- (bei Donor-ZPLs) bzw. Gauß-Funktionen (bei der Akzeptor-ZPL in (a)). (a: 36,1s, 30W/cm²; a (inset l.): 8,2s, 6W/cm²; a (inset r.): 4,1s, 3W/cm²; b: 20s; c: 51,2s, 56W/cm²; c (inset): 6,2s, 6W/cm²; d: 10s; e: 36,1s, 24W/cm²; e (inset): 3,1s, 5W/cm²; f: 10s; g: 51,2s, 25W/cm²; g (inset) 2,7s, 5W/cm²; h: 10s)

gerer Übergangsenergie transferieren. Die Spektren dieser Donor-Chromophore, die in 44 % der Fälle zweifelsfrei identifiziert werden konnten, wiesen ebenfalls teilweise (reproduzierbar auftretende) ZPLs auf. Vier Beispiele hierfür sind in Abb. 8.10 untereinander dargestellt. In Abb. 8.10(a) ist der rein elektronische ($S_1 \leftarrow S_0$)-Übergang des Chromophors mit Emissionsmaximum bei 444,5 nm durch eine ZPL bei 442,7 nm gekennzeichnet. Die Linienbreite wurde mit verkleinertem Durchstimmbereich untersucht (vgl. eingesetzte Darstellung) und durch Anpassung mit einer Gauß-Funktion auf $0,44 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Anregung des zweiten emittierenden Chromophors (Emissionsmaximum 438,5 nm) ist im Anregungsspektrum nicht so klar zu erkennen, die leichte Erhöhung der Fluoreszenzintensität ab 441 nm könnte die entsprechende Bande andeuten. Die ZPL bei 434,6 nm und die angeschlossene Phononenseitenbande kennzeichnen die Anregung einer weiteren chromophoren Einheit, die nicht im Emissionsspektrum auftritt³. Auch hier wurde die ZPL aufgelöst (vgl. eingesetzte Darstellung), die Linienbreite ist deutlich größer als bei der ZPL des emittierenden Chromophors, was auf eine verkürzte Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge des Energietransfers zurückzuführen sein könnte. Die Linienform wurde entsprechend mit einer Lorentzfunktion (vgl. Kap. 2.1) angepasst, woraus sich eine Linienbreite von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ergab. Insgesamt wurden die Linienbreiten von acht Donor-ZPLs bestimmt, sie sind in Abb. 8.9(b) dargestellt.

Dieses Beispiel macht allerdings ein Problem bei der Interpretation der Linienbreiten in LPPentP deutlich. Die Beobachtung einer Verbreiterung der Donor-ZPL im Vergleich zur Akzeptor-ZPL entspricht zwar der Erwartung, jedoch setzt die Berechnung der Energietransferzeit aus der Linienbreite nach der sich aus Gl. 2.7 ergebenden Gl. 6.1

$$\tau_{ET} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$$

voraus, dass alle Beiträge zur Linienbreite im Vergleich zum Energietransfer vernachlässigt werden können (vgl. Kap. 2.1). Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, kann aufgrund der Linienbreiten emittierender Chromophore beurteilt werden, bei denen die Lebenszeit des angeregten Zustandes nicht durch Energietransfer verkürzt

³Es ist auch denkbar, dass das gesamte Anregungsspektrum im Vergleich zum Emissionsspektrum verschoben ist und die ZPL bei 434,6 nm die Anregung des höherenergetischen Emitters kennzeichnet. In diesem Falle könnte die Verbreiterung dieser ZPL im Vergleich zu derjenigen bei 442,7 nm auf elektronischen Energietransfer zum niederenergetischen Emitter als Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz hindeuten.

ist: Um Gl. 2.7 anwenden zu können, müssen hier deutlich kleinere Werte für die Linienbreiten auftreten als bei Donor-Chromophoren. Im Unterschied zu MEH-PPV (vgl. Kap. 6) sind die Linienbreiten der Akzeptor-Chromophore bei LPPentP nicht durch das experimentelle Auflösungsvermögen limitiert. Der Vergleich der Breiten von Akzeptor- und Donor-ZPLs (Abb. 8.9(a,b)) offenbart vielmehr, dass diese tendenziell eine ähnliche Größenordnung aufweisen. Es muss also stark angezweifelt werden, dass die Linienbreiten der Donor-ZPLs in LPPentP allein durch den Energietransferbeitrag zur Lebensdauer des angeregten Zustandes dominiert werden. Folglich stehen die nach Gl. 6.1 aus der Linienbreite errechneten Werte für die Energietransferzeiten, die in Abb. 8.9(c) zusammengefasst sind, unter einem großen Vorbehalt.

In Abb. 8.10(c) ist die Anregung zweier Chromophore zu erkennen. Das niederenergetische entspricht hierbei dem einzigen Emitter der Kette und zeigt keine Nullphononenlinie. Eine solche tritt für das höherenergetische Donor-Chromophor bei 432,1 nm und kann mit einer Lorentzform der Breite $1,9 \text{ cm}^{-1}$ beschrieben werden (vgl. eingesetzte Darstellung). In Abb. 8.10(e) treten ebenfalls zwei Chromophore im Anregungsspektrum auf. Der Vergleich mit dem Emissionsspektrum ergibt, dass es sich beim niederenergetischen um den Emitter, beim höherenergetischen um einen Donor handelt. Beide Chromophore zeichnen sich durch eine ZPL aus, in diesem Fall wurde allerdings nur die Linienbreite des Donorübergangs bestimmt ($1,2 \text{ cm}^{-1}$). Im Abb. 8.10(g) werden im Durchstimmbereich des Farbstofflasers offenbar insgesamt drei Chromophore angeregt: ein Emitter (Bande ab ca. 443 nm), ein Donor mit einer ZPL bei 438,3 (Linienbreite $2,2 \text{ cm}^{-1}$) und angeschlossener PSB und ein weiterer Donor (Bande ab ca. 432 nm).

8.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Aus der Literatur sind zahlreiche Studien am leiterartig verbrückten Polyparaphenylene (LPPP) bekannt. Hierbei handelt es sich um eine dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten LPPentP strukturell verwandten Verbindung mit dem entscheidenden Unterschied, dass in LPPP sämtliche benachbarte Phenylringe neben der *para*-Bindung über eine einatomige Brücke miteinander verknüpft sind, während diese Verbrückung bei LPPentP nach jeweils fünf Phenylringen einmal ausgesetzt ist (Abb. 3.2(b)). Dennoch bietet sich zunächst ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von LPPentP mit denen von LPPP an.

Grundsätzlich weisen die Emissionsspektren der einzelnen Chromophore einer LPPentP-Kette eine denen von LPPP sehr ähnliche Form auf. Spektren einzelner LPPP-Ketten bei tiefen Temperaturen [54, 218] sowie Spektren aus einer Studie zur Fluoreszenzlinienverschmälerung [219] lassen die gleiche Bandenstruktur erkennen wie die LPPentP-Emissionsspektren mit niedriger Auflösung (G150) (vgl. Abb. 8.11). In Tab. 8.1 wird ein Vergleich vorgenommen zwischen den Schwingungsfrequenzen, die im Spektrum aus Abb. 8.1(a) durch Nummerierung gekennzeichnet sind, mit den entsprechenden Werten aus [218] und [219] sowie mit theoretischen Werten für ein leiterartig verbrücktes Oligoparaphenylene mit sieben Phenylringen⁴ [220]. Die Zuordnung der Schwingungsmoden ist ebenfalls [220] entnommen. Über den qualitativen Vergleich der grundsätzlichen Spektrenform hinaus verdeutlicht dies die Verwandtschaft der Spektren von LPPP- und LPPentP-Chromophoren.

Bei den Emissionsspektren von LPPentP mit höherem spektralen Auflösungsvermögen (G1800), bei denen Nullphononenübergänge beobachtet werden konnten, war auffällig, dass ZPL und die sich daran anschließende PSB nicht klar voneinander abgesetzt erschienen, sondern vielmehr ineinander übergingen. Auch dies stimmt mit Beobachtungen an einzelnen LPPP-Chromophoren mit vergleichbarer spektraler Auflösung überein (vgl. Abb. 8.12). Schindler et al. beschreiben die von ihnen beobachteten (0-0)-Emissionsbanden von LPPP - im Gegensatz zu MEH-PPV, wo eine klarer separierte ZPL zu beobachten ist - als asymmetrisch mit einer deutlichen Verbreiterung an der niederenergetischen Flanke, was die Autoren auf niedrigfrequente akustische Phononen zurückführen [55]. Die Breite der ZPLs bestimmen Schindler et al. durch Spiegelung der steilen hochenergetischen Flanke

⁴Die Frequenzen sind relativ zum Hauptmaximum des Spektrums angegeben, die Werte aus [219] und [220] entsprechend umgerechnet.

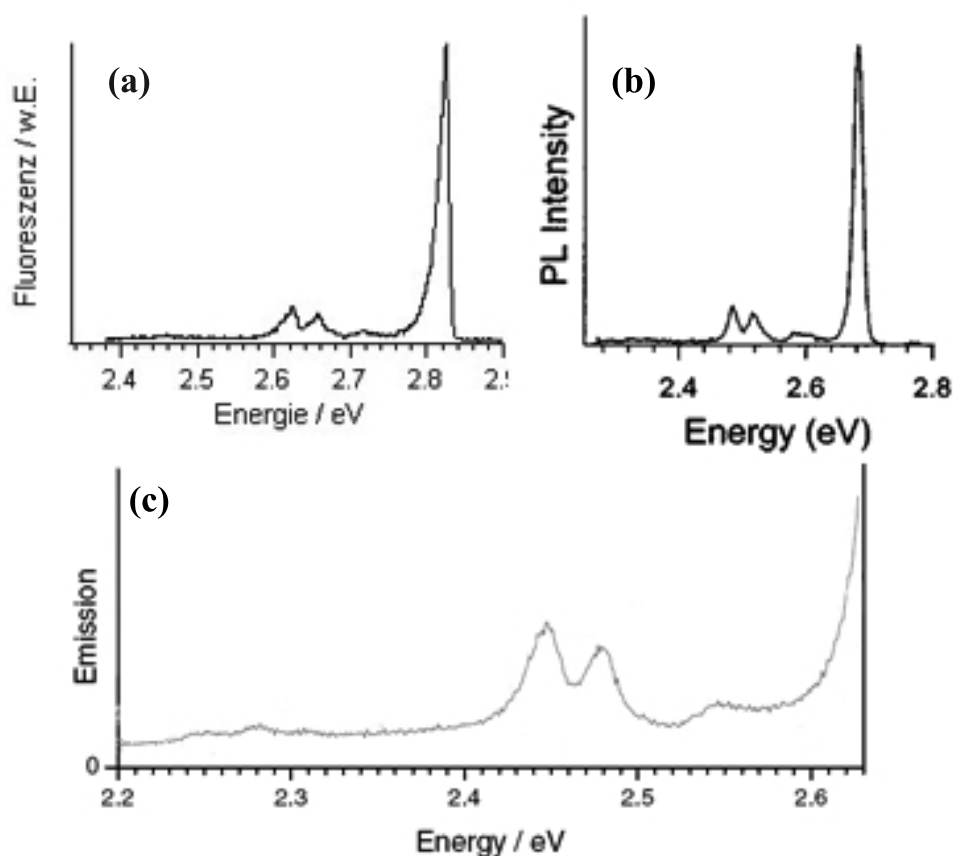


Abbildung 8.11: (a) Das LPPentP-Emissionsspektrum aus Abb. 8.1(a). (b) Emissionsspektrum eines einzelnen LPPP-Moleküls bei $T = 5$ K (nach [218]). (c) Emissionsspektrum von LPPP aus eine Studie zur Fluoreszenzlinienverschmälerung bei $T = 13,5$ K (nach [219]).

Tabelle 8.1: Energetischer Abstand ΔE_{vib} der Schwingungsmoden von LPPentP (aus Abb. 8.1(a)) zum Spektrenmaximum. Zum Vergleich sind die Werte für LPPP (bestimmt mittels Fluoreszenzlinienverschmälerung [219] und mittels Einzelmolekülspektroskopie [218]) sowie theoretische Werte für leiterartig verbrücktes Oligoparaphenylene (sieben Phenylringe, L7PP) [220] angegeben.

Mode	$\Delta E_{vib} / \text{eV}$			
	LPPentP	LPPP [219]	LPPP [218]	L7PP [220]
0				
1	0.109	0.072	0,093	0.102
2	0.168	0.166	0,163	0.181
3	0.202	0.198	0,196	0.211

Mode	Schwingungsmode
0	Gerüststreckschwingung (<i>skeletal stretch</i>)
1	Ringstreckschwingung (<i>ring stretch</i>)
2	C-C-Streckschwingung (<i>C-C stretch</i>)
3	C=C-Streckschwingung (<i>C=C stretch</i>)

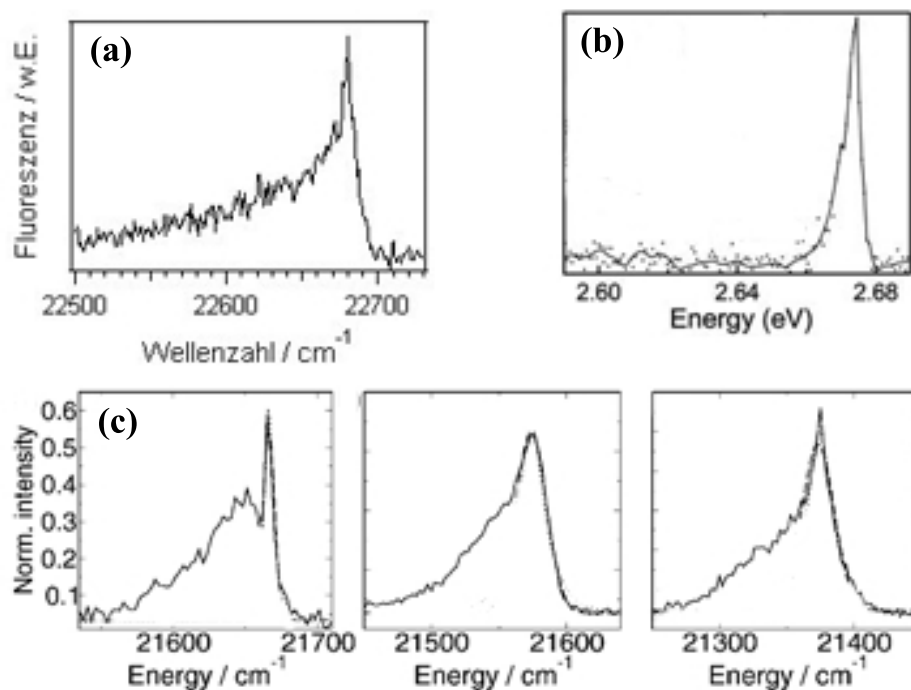


Abbildung 8.12: (a) Das hochaufgelöste LPPentP-Emissionsspektrum aus Abb. 8.7(b). Zum Vergleich sind Emissionsspektren einzelner LPPP-Moleküle nach [55] (b, $T = 5$ K) und [58] (c, $T = 1,5$ K) dargestellt.

auf typischerweise ca. 20 cm^{-1} . Auch Hildner et al. [58, 59] beobachten Emissionsspektren von LPPP, bei denen die ZPL direkt in die PSB übergeht. Basierend auf Vergleichen der Emissionsspektren in unterschiedlichen Wirtsmatrizen sowie ohne Matrixeinbettung argumentieren die Autoren, dass die PSB durch Kopplung an niederenergetische Vibrationsmoden der Wirtsmatrix (mit Energien von $5 - 48 \text{ cm}^{-1}$) und nicht an intramolekulare, niederenergetische longitudinal-akustische Moden (mit Energien von $57 - 160 \text{ cm}^{-1}$), deren Beitrag sie zunächst nicht ausschließen konnten, hervorgerufen wird. Sie fanden uneinheitliche Linienformen der ZPLs in hochaufgelösten Spektren von LPPP, die teils mit einer Gauß-, teils mit einer Lorentz-Funktion und teils mit keiner der beiden zufriedenstellend angepasst werden konnten - auch dies wurde in ähnlicher Weise an LPPentP beobachtet, wobei hier keine einem Gaußprofil entsprechenden ZPLs gefunden wurden (vgl. Kap. 8.1). Hildner et al. berichten von Linienbreiten, die deutlich über dem experimentellen Auflösungsvermögen ($0,8 \text{ cm}^{-1}$) liegen und damit klar breiter sind als der aufgrund der Fluoreszenzlebensdauer erwartete Wert für die homogene Linienbreite, den sie auf $0,01 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen [58]. Sie finden integrationszeitabhängige Linienbreiten im Bereich von $1,4$ und 45 cm^{-1} mit einem Verteilungsmaximum um 12 cm^{-1} in unterschiedlichen Wirtsmatrizen bei Integrationszeiten zwischen $0,5$ und 2 s [58] - Werte, die qualitativ mit den im Rahmen dieser Arbeit

bestimmten in Einklang stehen trotz der längeren Integrationszeit von 20 s. Hildner et al. führen diese Linienverbreiterung auf schnelle, zeitlich nicht aufgelöste spektrale Diffusion zurück, hervorgerufen durch Torsionen bzw. Librationen der Methyl- und Phenylgruppen, mit denen die einatomige Brücke in dem von ihnen untersuchten LPPP substituiert ist, sowie von Matrixeinheiten.

Die spektrale Verteilung der Emissionsmaxima der LPPentP-Chromophore ist deutlich schmaler als für MEH-PPV. Die gleiche Beobachtung wurde von Schindler et al. beim Vergleich von LPPP und MEH-PPV gemacht [55]. Zurückzuführen ist dies auf die Einschränkung von Torsionsbewegungen entlang der Polymerkette durch die Verbrückung benachbarter Phyleneinheiten, was zu einer weniger breiten Verteilung an Konjugationslängen als bei MEH-PPV führt. Dieser Effekt ist bei LPPentP etwas weniger ausgeprägt als bei vollständig leiterartig verbrücktem LPPP (die Emissionsmaxima verteilen sich bei LPPP über ca. 500 cm^{-1} [55], bei LPPentP über ca. 1000 cm^{-1} (Abb. 8.4)), hat aber einen deutlichen Einfluss. Das Maximum der Verteilung an Emissionsmaxima liegt bei LPPP um 460 nm [55] und damit etwas rötler als bei LPPentP mit ca. 440 nm (Abb. 8.4). Dies steht in Einklang mit Emissionsspektren in Lösung, wo für LPPP ebenfalls ein Maximum bei geringeren Energien als für LPPentP gefunden wurde [170, 217], und ist ein Hinweis auf eine etwas kürzere durchschnittliche Konjugationslänge in LPPentP als Folge der unvollständigen leiterartigen Verbrückung, die zu Beginn von Kap. 8 auf ca. zwei Pentaphenyleneinheiten abgeschätzt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit interessiert natürlich der Vergleich von LPPentP zu MEH-PPV, insbesondere in Bezug auf die Möglichkeit der Beobachtung von Nullphononenübergängen. Aufgrund der im Vergleich zu MEH-PPV schwächeren linearen Elektron-Phonon-Kopplung in leiterartig verbrückten Polyphenylenen [58, 189] sollte die Wahrscheinlichkeit hierfür in LPPentP größer sein. Da in den Emissionsspektren mit niedriger spektraler Auflösung (G150) keine ZPLs identifiziert werden können, ist ein Vergleich mit den Werten von MEH-PPV (vgl. Tab. 5.1) auf einer statistisch aussagekräftigen Basis leider ausgeschlossen. Der Anteil an emittierenden Chromophoren, in deren Anregungsspektrum eine ZPL identifiziert werden konnte, ist bei LPPentP mit 33 % um einen Faktor von ca. 3 höher als bei den meisten MEH-PPV-Proben in PMMA (Mw2: 12 %, Mw3: 11 %), wobei die kurz-kettige MEH-PPV-Fraktion Mw1 allerdings einen ähnlichen (sogar leicht höheren) Anteil aufwies wie LPPentP (39 %). Insgesamt bleibt festzuhalten, dass Nullphononenlinien tendenziell bei LPPentP mit höherer Wahrscheinlichkeit aufzutreten

scheinen als bei MEH-PPV, was mit den Erwartungen aufgrund der schwächeren linearen Elektron-Phonon-Kopplung in Einklang steht. Dieser Effekt ist allerdings nicht in einem Maße ausgeprägt, das zu einer Beobachtung von ZPLs bei einer Mehrheit der Chromophore führen würde. Hierbei ist möglicherweise auch ein Einfluss schneller spektraler Diffusion auf die Wahrscheinlichkeit, ZPLs zu beobachten, in Betracht zu ziehen.

In Anregungsspektren von LPPentP war die Identifizierung höherenergetischer Donor-Chromophore möglich, teilweise mit ZPL. Die Berechnung von Energietransferzeiten nach Gl. 2.7 bzw. Gl. 6.1 erwies sich jedoch als höchst zweifelhaft, da - im Unterschied zu MEH-PPV - niederenergetische, emittierende Chromophore Linienbreiten klar oberhalb des experimentellen Auflösungsvermögens (und damit des lebenszeitbegrenzten Werts für die homogene Linienbreite, der bei einer Fluoreszenzlebensdauer um 300 ps [217] um $0,02 \text{ cm}^{-1}$ betragen müsste) aufwiesen. Es existieren also offenbar neben der Fluoreszenzlebenszeit weitere signifikante Beiträge zur Linienbreite in LPPentP. Eine Erklärung für diesen Umstand ist sehr schnelle spektrale Diffusion, die von Hildner et al. [58, 59] als dominierender Linienverbreiterungsmechanismus im strukturverwandten LPPP identifiziert wurde (s.o.). Als weitere mögliche Ursache müssen schnelle Dephasierungsprozesse in Betracht gezogen werden, hervorgerufen durch quadratische Elektron-Phonon-Kopplung (vgl. Kap. 2.1). Diese würden durch eine kurze Phasenrelaxationszeit T_2^* gemäß Gl. 8.1 zu einer signifikanten Vergrößerung der homogenen Linienbreite führen. Unter der Annahme, dass es sich bei den für Akzeptor-ZPLs bestimmten Werten aus Abb. 8.9(a) um die homogenen Linienbreiten handelt, ergeben sich nach

$$T_2^* = \frac{1}{\pi} \left(\Delta\nu_{hom} - \frac{1}{2\pi T_1} \right)^{-1} \quad (8.1)$$

Werte für die Phasenrelaxationszeit, deren Verteilung in Abb. 8.13 dargestellt ist. Für die Lebensdauer des angeregten Zustandes T_1 wurde hierbei die in Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei Raumtemperatur gemessene Fluoreszenzabklingzeit von 332 ps angenommen [217].

Da Donor-ZPLs in LPPentP tendenziell zwar etwas breiter zu sein schienen als ZPLs emittierender Chromophore, aber qualitativ in der gleichen Größenordnung lagen, ist die Grundvoraussetzung zur Anwendung von Gl. 2.7 (im Vergleich zur Lebenszeitverkürzung des angeregten Zustandes in Folge von Energietransfer müs-

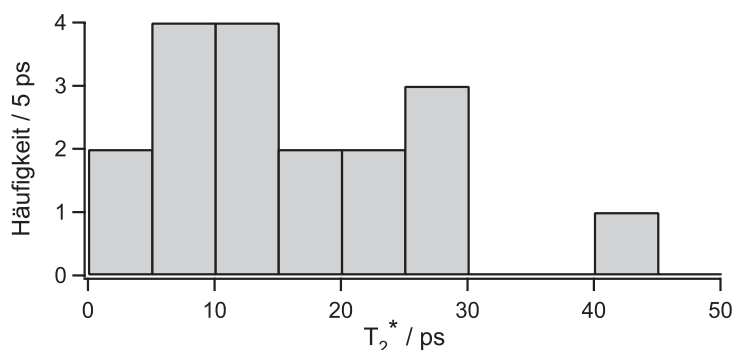


Abbildung 8.13: (a) Phasenrelaxationszeiten T_2^* nach Gl. 8.1 unter der Annahme, dass es sich bei der Breite der gemessenen Akzeptor-ZPLs um die homogene Linienbreite $\Delta\nu_{hom}$ handelt, und mit einer Lebensdauer des angeregten Zustandes $T_1 = 332$ ps.

sen alle anderen Beiträge zur Linienbreite vernachlässigbar sein) nicht erfüllt und die ermittelten Energietransferzeiten (Abb. 8.9(c)) aller Wahrscheinlichkeit nach schwer fehlerbehaftet. Aus theoretischen Studien an strukturverwandten Polymeren sind Zeitkonstanten für dreidimensionalen Energietransfer im Bereich einiger zehn Pikosekunden zu erwarten [136]. Die zusätzliche Linienverbreiterung führt zu einer scheinbaren Verkürzung der Energietransferzeiten - die ermittelten Werte zwischen 1 und 6 ps legen demnach ein untere Grenze fest. Was die Bestimmung der Energietransferkinetik aus Donor-ZPLs anbelangt, muss auf Grundlage der hier vorliegenden Erkenntnisse geschlossen werden, dass MEH-PPV - trotz der stärkeren (linearen) Elektron-Phonon-Kopplung - ein geeigneteres System darstellt als LPPentP.

Kürzlich veröffentlichten Walter und Lupton eine Untersuchung zur Anregungsspektroskopie von an den Kettenenden mit Perylenmonoimid (PMI)-Farbstoffen versehenem Polyindenofluoren (PIF), das dem LPPentP strukturell verwandt ist, wobei jeweils lediglich drei benachbarte Phenylringe leiterartig verbrückt sind [221]. Die Anregungsspektren wurden durch Verstärken eines frequenzverdoppelten Ti:Saphir-Lasers in Schritten von 1 nm (spektrales Auflösungsvermögen ca. 2 nm) aufgenommen. Bei Detektion der PIF-Fluoreszenz (analog zu den in Kap. 8.2 vorgestellten Experimenten) können die Autoren in diesen Anregungsspektren jeweils nur eine chromophore Einheit unterscheiden, obwohl eine PIF-Kette ihren Abschätzungen zufolge aus 5-10 Chromophoren besteht⁵. Es handelt sich hierbei laut Walter und Lupton immer um das niederenergetischste (also emittierende) Chromophor der Kette - das Anregungsspektrum ähnelt dem Spiegelbild des Emissions-

⁵In [221] ist weder die Molmasse des Materials noch die geschätzte Ausdehnung einer chromophoren Einheit angegeben.

spektrum, ist aber etwas verbreitert. Höherenergetische Chromophore (Donoren im intramolekularen Energietransferprozess) sind in den Spektren, so die Autoren, nicht individuell zu identifizieren, sondern wirken sich lediglich als ein spektrales Kontinuum bei höheren Energien aus. Diese Beobachtung steht in klarem Widerspruch zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an LPPentP, bei denen in Anregungsspektren zweifelsfrei mehrere Chromophore unterschieden werden konnten, darunter neben den niederenergetischen Emittlern auch höherenergetische Donoren (vgl. Abb. 8.10). Eine mögliche Erklärung für die abweichende Beobachtung in [221] ist ein zu geringes spektrales Auflösungsvermögen, welches ungeeignet zur Differenzierung zwischen einzelnen Chromophoren (geschweige denn deren rein elektronischer Übergänge) ist. So sind die von Walter und Lupton beobachteten, im Vergleich zur Emission verbreiterten Anregungsspektren möglicherweise auf die Überlagerung der Anregung mehrerer Chromophore zurückzuführen.

In den Emissionsspektren von LPPentP trat in einigen Fällen ein zur Mehrheitsverteilung deutlich zu größeren Wellenlängen verschobener Emissionsanteil auf (vgl. Abbn. 8.4 und 8.5). Im Gegensatz zu MEH-PPV ist aus der Literatur für leiterartig verbrückte Polyparaphenylene kein Auftreten einer „roten“ Subpopulation von Emittlern in Einzelmolekülstudien bekannt. Die Spektren wiesen in ihrer Mehrheit eine breitere Bandenform als Spektren der „blauen“ Hauptpopulation auf. Dies legt nahe, dass sie nicht auf die gleiche Ursache zurückgehen wie die Spektren der „roten“ Subpopulation in MEH-PPV, für die kein Unterschied in den spektroskopischen Eigenschaften zu denen der „blauen“ Subpopulation gefunden werden konnte und die als Spektren längerer Chromophore in geordneten Bereichen der Polymerkette interpretiert wurden (vgl. Kap. 7.3.2). Neben LPPP wurde in einer Studie von Laquai et al. eine Reihe anderer leiterartig-verbrückter konjugierter Polymere in Lösung und reinen Filmen untersucht, bei denen entlang der Polymerkette zwei (Polyfluoren), drei (Polyindenofluoren, PIF), vier (Polytetraphenylene) und fünf (LPPentP⁶) benachbarte Phenylringe miteinander verbrückt sind [217]. Die Autoren beobachteten in reinen Filmen eine zusätzliche schwache Emissionskomponente mit niedrigerer Übergangsenergie, breiterem spektralem Profil und deutlich längerer Lebensdauer (Emissionsmaximum 508 nm bei Polytetraphenylene). In [217] ist keine Interpretation dieser Beobachtung enthalten, eine andere Studie an Polyindenofluoren-Filmen interpretiert den rote Emissionsanteil als Vor-

⁶Das in der Literaturstudie untersuchte LPPentP unterscheidet sich leicht in der Substitution der Brückenatome von dem hier untersuchten.

stufe der Ketodefektbildung aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen (Aggregate) [222, 223]. Es darf spekuliert werden, ob die deutlich rotverschobenen Spektren in einigen LPPentP-Molekülen, die grob um 510 nm verteilt sind, mit diesem roten Emissionsbeitrag in Filmen in Zusammenhang stehen.

9

Zusammenfassung

Ein konjugiertes Polymermolekül kann nach dem Modell der segmentierten Kette als multichromophores System aufgefasst werden: Es besteht aus weitgehend planaren Segmenten (den chromophoren Einheiten), innerhalb der die π -Elektronen delokalisiert sind und zwischen denen die π -Konjugation (weitgehend) unterbrochen ist (z.B. durch chemische Defekte oder Torsionen entlang der Kette). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einzelne Ketten von zwei konjugierten Polymeren – Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenvinylen) (MEH-PPV) und leiterartig verknüpftem (*laddertype*) Polypentaphenylen (LPPentP) – bei tiefen Temperaturen (1,2 K) spektroskopisch untersucht. Die Polymermoleküle waren dabei in inerten Polymermatrizen immobilisiert und räumlich isoliert. Sie wurden mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop abgebildet und einzeln optisch angeregt. Die durch Positionierung der Proben in einem optischen Kryostaten erreichte tiefe Temperatur eröffnete dabei aufgrund der geringen Breite der Spektren die Möglichkeit, zwischen den unterschiedlichen Chromophoren zu differenzieren, die in Folge ihrer unterschiedlichen Größe (und damit der unterschiedlichen Ausdehnung des delokalisierten π -Systems) sowie unterschiedlicher lokaler Umgebungen leicht verschiedene Übergangsenergien aufweisen.

Die Methode der Emissionsspektroskopie liefert Informationen über die niede-

renergetischen Chromophore einer Polymerkette, die als Akzeptoren der intramolekularen Energietransferprozesse fungieren und durch Fluoreszenz in den Grundzustand relaxieren. Bei der Untersuchung des MEH-PPV konnten hierbei die rein elektronischen (0-0)-Übergänge beobachtet werden. Diese äußerten sich als scharfe Nullphononenlinien (ZPL) in niedrig- wie hochaufgelösten Emissionsspektren mit einer Linienbreite, die durch das Auflösungsvermögen des Spektrographen limitiert war. Sie waren jedoch auf eine Minderheit der emittierenden chromophoren Einheiten (um 10 %) beschränkt. Unter Berücksichtigung früherer Arbeiten auf Ensembleebene [189, 190] wurde argumentiert, dass in erster Linie eine starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung für die Abwesenheit von ZPLs bei einer Mehrheit der Chromophore verantwortlich ist. Sie ist eine Folge der strukturellen Flexibilität des MEH-PPV, welche eine ausgeprägte geometrische Relaxation nach elektronischer Anregung erlaubt, getrieben von einer unterschiedlichen Ladungsverteilung in Grund- und angeregtem Zustand. Die Tatsache, dass überhaupt ZPLs beobachtet werden konnten, demonstriert eindrucksvoll einen Vorteil der Einzelmolekülspektroskopie gegenüber Ensemblemethoden: Es treten auch seltene Ereignisse zutage, die sich der Untersuchung sonst durch die Ensemblemittelung entziehen würden. Die experimentellen Resultate weisen darauf hin, dass neben der linearen Elektron-Phonon-Kopplung auch spektrale Diffusion, d.h. Änderungen der Übergangsenergie auf einer kürzeren Zeitskala als die Integrationszeit der Spektren, zur großen Variationsbreite der aufgetretenen Emissionsspektren beiträgt. Sie äußerte sich in Formvariationen mancher Emissionsspektren im Laufe einer Spektrenserie (teils mit dem zwischenzeitlichen Auftreten scharfer Strukturen), war Grundlage einer Integrationszeitabhängigkeit der Spektrenbreite und konnte in hochaufgelösten Emissionsspektren direkt als spektrales „Springen“ von ZPLs beobachtet werden. Spektrale Diffusion kann zu einem „Verschmieren“ der ZPLs führen und den Anteil an Chromophoren mit Nullphononenstrukturen zusätzlich reduzieren, was durch einfache numerische Simulationen mit realistischen Eingangsparametern, die einer Literaturstudie entnommen wurden [55], verifiziert werden konnte. Das Auftreten der ZPLs erwies sich als äußerst empfindlich gegenüber einer Erhöhung der Temperatur auf 20 K, was erklärt, warum in der Literatur deutlich verbreiterte Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Ketten bei 20 K veröffentlicht wurden [44, 60, 61], während in Studien bei 5 K scharfe (0-0)-Übergänge beobachtet werden konnten [55, 56] – die Temperatur muss hierbei als höchst kritischer Faktor beachtet werden.

Die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung von ZPLs erwies sich als weitgehend unabhängig von der Molmasse der untersuchten MEH-PPV-Proben. Dies entspricht

den Erwartungen auf Grundlage des Modells der segmentierten Kette, nach dem mit steigender Größe eines Polymermoleküls lediglich die Anzahl der chromophoren Einheiten zunimmt, deren Eigenschaften jedoch weitgehend unverändert bleiben. Auch durch die Wahl der Wirtsmatrix ließ sich der Anteil an Chromophoren mit ZPLs nur in untergeordnetem Maße beeinflussen. Eine signifikant geringere Häufigkeit von ZPLs in Polystyrol (PS) verglichen mit Polymethylmethacrylat (PMMA) und Zeonex steht zwar durchaus im Einklang mit Literaturstudien, in denen in PS eine stärkere (lineare wie quadratische) Elektron-Phonon-Kopplung nachgewiesen werden konnte [195], jedoch bleibt festzuhalten, dass die Beobachtung von rein elektronischen Übergängen bei allen untersuchten Probesystemen auf eine deutliche Minderheit der Chromophore beschränkt blieb. Die Wahl des Wirtspolymers wirkte sich durch spezifische Wechselwirkungen zwischen Probe und Matrix aus, was sich in der Verteilungsbreite der Emissionsmaxima niederschlug, sowie durch einen Einfluss auf die Gesamteffizienz der intramolekularen Energiemigration. Letzterer äußerte sich in unterschiedlichen Anteilen solcher Moleküle, deren Fluoreszenz von einem einzigen Chromophor ausging, und wurde auf unterschiedliche räumliche Anordnungen der MEH-PPV-Ketten, d.h. ein unterschiedliches Ausmaß der Knäuelbildung, in den drei untersuchten Wirtspolymeren zurückgeführt. Die Ergebnisse legen nahe, dass die konjugierten Polymerketten in Zeonex die ausgedehnteste und in PMMA die am meisten kollabierte Konformation aufweisen.

Einzelne MEH-PPV-Ketten wurden auch mit der Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht, die sich gegenüber der Emissionspektroskopie durch zwei Vorteile auszeichnet: Zum Einen weist sie ein erheblich besseres spektrales Auflösungsvermögen auf, zum Anderen sind auch solche chromophoren Einheiten zugänglich, die als Donoren der intramolekularen Energietransferprozesse fungieren – die ihre elektronische Anregungsenergie also strahlungslos weitergeben. Die Probemoleküle wurden hierzu mit einem durchstimmbaren Farbstofflaser angeregt und die Fluoreszenzintensität als Funktion der Laserwellenlänge detektiert. Alle Probesysteme (MEH-PPV unterschiedlicher Molmasse, unterschiedliche Wirtsmatizen) wurden unter Verwendung des Laserfarbstoffs Pyromethen 546 untersucht, mit dem ein Spektralbereich von ca. 525 - 545 nm zugänglich war. Darüber hinaus erlaubte der Laserfarbstoff Rhodamin 6G (ca. 570 - 620 nm) die Aufnahme von Anregungsspektren im Bereich einer niederenergetischen Subpopulation an Emittern, die lediglich bei der Fraktion mit der höchsten Molmasse (Mw3: 150 - 200 kDa) auftrat. In allen Fällen konnten in Anregungsspektren ZPLs

von emittierenden Chromophoren beobachtet werden. Wie schon bei der Emissionsspektroskopie blieb dies jedoch auf eine Minderheit der untersuchten Chromophore beschränkt. Die Linienbreiten waren dabei letzten Endes durch das experimentelle Auflösungsvermögen beschränkt. Damit konnte erstmals eine obere Grenze für die homogene Linienbreite emittierender MEH-PPV-Chromophore von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ festgelegt werden. Dieser Wert ist zwar noch deutlich größer als die rein aufgrund der Fluoreszenzlebensdauer zu erwartende homogene Linienbreite um $0,01 \text{ cm}^{-1}$, liegt jedoch um zwei Größenordnungen unter bisherigen Abschätzungen auf experimenteller Grundlage aus der Literatur [55]. Das Auftreten von ZPLs in Emission und Anregung mit Linienbreiten zumindest nahe dem lebenszeitbegrenzten Wert kann als eine Komplettierung der Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere nach dem molekularen Exzitonmodell angesehen werden, welches ein Polymermolekül als Kette von oligomeren Segmenten auffasst, die sich wie organische Farbstoffe verhalten und die spektroskopischen Beobachtungen bestimmen.

Die Beobachtung höherenergetischer Donorchromophore ohne Entsprechung im Emissionsspektrum gelang lediglich bei der Fraktion Mw1 (ca. 9 kDa) in PMMA mit Pyrromethen 546 sowie bei der Fraktion Mw3 (ca. 200 kDa) mit Rhodamin 6G (niederenergetische Subpopulation). Bei allen anderen Probesystemen wurde die Interpretation der Spektren durch zeitliche Fluoreszenzintensitätsvariationen (möglicherweise hervorgerufen durch die vorübergehende Ausbildung von „Fluoreszenzquenchern“) dramatisch gestört. Es ist zu vermuten, dass das deutlich stabilere Verhalten bei der kurzkettingen Mw1-Probe sowie der „roten“ Subpopulation der längerkettingen Mw3-Probe mit der geringen Anzahl an Absorbern im betrachteten Spektralbereich zusammenhängt, so dass temporäre Fluoreszenzlöschung (etwa durch ladungsgetrennte Zustände) weniger stark in Erscheinung tritt. Auch bei einem Teil der Donorchromophore konnten ZPLs in Anregungsspektren beobachtet werden. Deren Linienbreiten erwiesen sich im Vergleich zu denen emittierender Chromophore als deutlich verbreitert – eine Folge der verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustandes durch den Energietransfer als zusätzlicher Depopulationskanal. Die Bestimmung der Linienbreiten erlaubte die Berechnung von Energietransferzeiten des MEH-PPV, die im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal direkt gemessen werden konnten. Für die Fraktion Mw3 mit Rhodamin 6G wurden die diesbezüglichen Studien auf einer statistisch relevanten Grundlage durchgeführt – es ergaben sich Transferzeiten zwischen ca. 0,5 und 11 ps in guter Übereinstimmung mit Abschätzungen aus der Literatur [27, 29, 137].

Neben der Untersuchung rein elektronischer (0-0)-Übergänge behandelte die vorliegende Arbeit die Frage nach der Ursache der bereits angesprochenen niederenergetischen Subpopulation an Emittlern in MEH-PPV-Proben höherer Molmasse. Jene war aus in der Literatur veröffentlichten einzelmolekülspektroskopischen Studien bekannt [60, 68, 69], die Natur der „roten“ Emitter war jedoch bisher nicht vollständig geklärt: Diskutiert wurden zum Einen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Chromophoren einer Polymerkette, die sich durch Rückfaltung derselben in hinreichender räumlicher Nähe zueinander befinden, um physikalische Aggregate oder Exzimer auszubilden, zum Anderen längere chromophore Einheiten mit ausgedehnterem delokalisiertem π -System. Aus dem Vergleich von Emissions- und Anregungsspektren der „blauen“ und „roten“ Subpopulation ließen sich bereits einige Rückschlüsse ziehen. Die Anwesenheit einer ausgeprägten vibronischen Struktur in den Emissionsspektren, in einigen Fällen sogar mit Beteiligung von Nullphononenlinien, sowie die Tatsache, dass die „roten“ Emitter direkt angeregt werden konnten, schloss Exzimer als Erklärung aus. Für diese wären aufgrund der fehlenden attraktiven Wechselwirkung im Grundzustand breite, strukturlose Emissionsspektren zu erwarten, zudem bestünde keine Möglichkeit, sie in Anregungsspektren zu beobachten. Insgesamt konnte anregungs- wie emissionspektroskopisch kein qualitativer Unterschied zwischen „blauer“ und „roter“ Subpopulation gefunden werden. Um weitere Informationen zu erhalten, wurde das Fluoreszenzabklingverhalten der beiden emittierenden Spezies verglichen, da auf Ensembleebene deutlich langsamere Fluoreszenzzerfälle für delokalisierte Anregungszustände gefunden wurden im Vergleich zu „einfachen“ chromophoren Einheiten [148, 156, 157]. Dazu wurden Messungen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung durchgeführt mit Anregungswellenlängen von 486 nm (Anregung der „blauen“ Subpopulation) und 566 nm (Anregung der „roten“ Subpopulation). Die so erhaltenen Abklingkurven wiesen ein komplexes Verhalten auf, durch Limitierung der Datenakkumulation auf einen kurzen Zeitbereich (1 s) konnten sie aber recht gut mit (teils Kombinationen mehrerer) Exponentialfunktionen beschrieben werden. Die ermittelten Abklingzeiten wiesen für beide Anregungswellenlängen eine recht breite Streuung auf, standen aber tendenziell in guter Übereinstimmung mit Messungen an MEH-PPV auf Ensemble- [25–28, 157, 210] wie Einzelmolekülebene [211]. Ein qualitativ unterschiedliches Verhalten von „blauen“ und „roten“ Emittlern konnte auch bei diesen Experimenten nicht gefunden werden, so dass es unwahrscheinlich erscheint, dass es sich bei ihnen um grundsätzlich verschiedene Spezies handelt. Die Ergebnisse legen demnach längere chromophore Einheiten als Ursache der niederenergetischen Subpopulation nahe.

Auf der Grundlage einer neueren quantenchemischen Untersuchung, welche die Möglichkeit der Anregungsdelokalisierung zwischen verschiedenen Chromophoren aufgrund einer zu geringen elektronischen Kopplung ausschließt und die Existenz von Regionen der MEH-PPV-Kette mit hoher lokaler Chromophordichte nahelegt [112], wurde ein Modell zur Erklärung der niederenergetischen Subpopulation an Emittlern vorgeschlagen. Es geht davon aus, dass sich durch Rückfaltung der Polymerketten in hohem Maße geordnete Strukturen ausbilden können, innerhalb derer die Ketten durch Packungseffekte zusätzlich planarisiert werden, was zu einer größeren mittleren Konjugationslänge der chromophoren Einheiten führt. Diese Regionen sind infolge der damit einhergehenden ausgedehnteren π -Delokalisierung der Ursprung der „roten“ Emitter, während die „blauen“ Chromophore bevorzugt in den weniger geordneten Regionen der Kette vorkommen. Neben dem grundsätzlich ähnlichen Verhalten der Chromophore der beiden Subpopulationen bezüglich ihres Fluoreszenz-emissions-, -anregungs- und -abklingverhaltens in den beschriebenen Untersuchungen auf Einzelmolekülebene können im Rahmen dieses Modells auch alle weiteren experimentellen Befunde erklärt werden. Dazu gehören die Bimodalität der Verteilung von Emissionsmaxima (durch die Koexistenz zweier konformationell unterschiedlicher Regionen innerhalb derselben Kette mit unterschiedlichen mittleren Konjugationslängen), die Molmassenabhängigkeit des Auftretens der „roten“ Subpopulation (durch eine ausgeprägtere Rückfaltung mit wachsender Kettenlänge), Übergangsenergien der „roten“ Emitter unterhalb des in Lösung gemessenen Polymerlimits (durch eine zusätzliche Kettenplanarisierung im Vergleich zur Konformation in Lösung) sowie die kürzlich von M. F. Zickler in polarisationsaufgelösten Experimenten beobachtete ähnliche Orientierung der „roten“ Chromophore eines MEH-PPV-Moleküls (durch den hohen Ordnungsgrad der dicht gepackten Regionen) [214].

Neben MEH-PPV wurden auch einzelne Moleküle des *laddertype* Polypentaphenylens (LPPentP) mittels Fluoreszenz-emissions- und -anregungsspektroskopie bei 1,2 K untersucht. Dieses Polymer zeichnet sich infolge der Verbrückung benachbarter Phenyleneinheiten (welche im Unterschied zum *laddertype* Polyparaphenylen (LPPP) nach jeweils fünf Wiederholeinheiten einmal ausgesetzt ist) durch eine deutlich geringere strukturelle Flexibilität aus als MEH-PPV. Grundsätzlich wäre durch die damit einhergehende geringere Ausprägung von Geometrierelaxationen nach optischer Anregung eine schwächere lineare Elektron-Phonon-Kopplung zu erwarten, die sich in einer höheren Wahrscheinlichkeit der Beobachtung rein elektronischer Übergänge äußern sollte. Ein diesbezüglicher Vergleich mit MEH-

PPV wird allerdings durch die Tatsache erschwert, dass in Emissionsspektren des LPPentP mit niedrigem Auflösungsvermögen ZPLs nicht spektral separiert in Erscheinung traten. Hochausgelöste Emissionsspektren und Anregungsspektren legten ein tendenziell etwas häufigeres Auftreten von ZPLs nahe als bei MEH-PPV. Allerdings blieben ZPLs auch bei der Untersuchung dieses konjugierten Polymers auf eine Minderheit der Chromophore beschränkt (ca. 30 %). Die Linienbreiten von ZPLs emittierender Chromophore erwiesen sich im Gegensatz zu MEH-PPV nicht als durch das experimentelle Auflösungsvermögen limitiert. Neben der Lebensdauer des angeregten Zustandes scheint demnach ein weiterer signifikanter Beitrag zur Linienbreite zu existieren. Hierbei könnte es sich – wie in der Literatur für das verwandte LPPP vorgeschlagen [58] – um schnelle spektrale Diffusion handeln. Eine alternative Erklärung wären schnelle Dephasierungsprozesse durch quadratische Elektron-Phonon-Kopplung. Aufgrund des zusätzlichen Mechanismus der Linienverbreiterung können die Breiten von ZPLs höherenergetischer Donorchromophore, welche ebenfalls in den Fluoreszenzanregungsspektren zugänglich waren, nicht zu einer genauen Berechnung der Energietransferzeiten in LPPentP herangezogen werden, wohl aber zur Abschätzung einer unteren Grenze derselben. Die dabei ermittelten Werte waren zwischen 1 und 6 ps verteilt.

Ein Teil der vorgestellten Ergebnisse wurde bereits in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht [224–226] und im Rahmen von Tagungen vorgestellt. Eine diesbezügliche Übersicht findet sich im Anschluss an das Literaturverzeichnis.

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Heeger: "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials". *Reviews of Modern Physics* **73** (2001), 681–700.
- [2] B. Nordén und E. Krutmeijer: *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. The Royal Swedish Academy of Sciences, http://www.kva.se/Documents/Priser/Nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger: "Synthesis of electrically conducting organic polymers - Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x". *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1977), 578–580.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau und A. G. MacDiarmid: "Electrical-conductivity in doped polyacetylene". *Physical Review Letters* **39** (1977), 1098–1101.
- [5] Y. Yang, S. C. Chang, J. Bharathan und J. Liu: "Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing". *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **11** (2000), 89–96.
- [6] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian und G. E. Jabbour: "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing". *Applied Physics Letters* **79** (2001), 2996–2998.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes: "Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers". *Nature* **347** (1990), 539–541.
- [8] R. H. Friend, 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. Lögdlund und W. R. Salaneck: "Electroluminescence in conjugated polymers". *Nature* **397** (1999), 121–128.
- [9] S. Günes, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci: "Conjugated polymer-based organic solar cells". *Chemical Reviews* **107** (2007), 1324–1338.
- [10] G. Horowitz: "Organic semiconductors for new electronic devices". *Advanced Materials* **2** (1990), 287–292.

- [11] H. E. Katz: "Organic molecular solids as thin film transistor semiconductors". *Journal of Materials Chemistry* **7** (1997), 369–376.
- [12] G. Horowitz: "Organic field-effect transistors". *Advanced Materials* **10** (1998), 365–377.
- [13] D. Moses: "High Quantum Efficiency Luminescence from a Conducting Polymer in Solution - a Novel Polymer Laser-Dye". *Applied Physics Letters* **60** (1992), 3215–3216.
- [14] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock und T. M. Miller: "Photophysics of phenylenevinylene polymers". *Synthetic Metals* **80** (1996), 41–58.
- [15] F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. DiazGarcia und A. J. Heeger: "Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals". *Chemical Physics Letters* **256** (1996), 424–430.
- [16] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. DeSilvestri und U. Scherf: "Femtosecond relaxation of photoexcitations in a poly(para-phenylene)-type ladder polymer". *Physical Review Letters* **76** (1996), 847–850.
- [17] N. Tessler, G. J. Denton und R. H. Friend: "Lasing from conjugated-polymer microcavities". *Nature* **382** (1996), 695–697.
- [18] M. D. McGehee und A. J. Heeger: "Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers". *Advanced Materials* **12** (2000), 1655–1668.
- [19] I. D. W. Samuel und G. A. Turnbull: "Organic semiconductor lasers". *Chemical Reviews* **107** (2007), 1272–1295.
- [20] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas und V. Sundström: "Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers". *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007), 6303–6321.
- [21] K. S. Schweizer: "Configurational dependence of the optical-properties of π -conjugated polymers.I. Strong disorder limit". *Journal of Chemical Physics* **85** (1986), 4181–4193.
- [22] F. Laquai, Y. S. Park, J. J. Kim und T. Basché: "Excitation energy transfer in organic materials: from fundamentals to optoelectronic devices". *Macromolecular Rapid Communications* **30** (2009), 1203–1231.
- [23] P. F. Barbara, A. J. Gesquiere, S. J. Park und Y. J. Lee: "Single-molecule spectroscopy of conjugated polymers". *Accounts of Chemical Research* **38** (2005), 602–610.
- [24] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu und J. Cornil: "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture". *Chemical Reviews* **104** (2004), 4971–5003.

- [25] L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang und J. E. Bowers: "Time-Resolved Photoluminescence from Poly[2-Methoxy, 5-(2'-Ethyl-Hexyloxy)-P-Phenylene-Vinylene] - Solutions, Gels, Films, and Blends". *Journal of Chemical Physics* **98** (1993), 6504–6509.
- [26] I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes und R. H. Friend: "The Efficiency and Time-Dependence of Luminescence from Poly(P-Phenylene Vinylene) and Derivatives". *Chemical Physics Letters* **213** (1993), 472–478.
- [27] K. M. Gaab und C. J. Bardeen: "Wavelength and temperature dependence of the femtosecond pump-probe anisotropies in the conjugated polymer MEH-PPV: Implications for energy-transfer dynamics". *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 4619–4626.
- [28] G. R. Hayes, I. D. W. Samuel und R. T. Phillips: "Exciton Dynamics in Electroluminescent Polymers Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy". *Physical Review B* **52** (1995), 11569–11572.
- [29] T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz und S. H. Tolbert: "Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites". *Science* **288** (2000), 652–656.
- [30] B. J. Schwartz: "Conjugated polymers as molecular materials : How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions". *Annual Review of Physical Chemistry* **54** (2003), 141–172.
- [31] T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit und U.P. Wild (Hrsg.): *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Weinheim: VCH, 1997.
- [32] J. L. Skinner und W. E. Moerner: "Structure and dynamics in solids as probed by optical spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 13251–13262.
- [33] W. E. Moerner und M. Orrit: "Illuminating single molecules in condensed matter". *Science* **283** (1999), 1670–1676.
- [34] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis und M. Orrit: "Ten years of single-molecule spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), 1–16.
- [35] W. E. Moerner und L. Kador: "Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid". *Physical Review Letters* **62** (1989), 2535–2538.
- [36] M. Orrit und J. Bernard: "Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a para-terphenyl crystal". *Physical Review Letters* **65** (1990), 2716–2719.
- [37] E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davis, R. A. Keller und S. A. Soper: "Detection of single fluorescent molecules". *Chemical Physics Letters* **174** (1990), 553–557.

- [38] E. Betzig und R. J. Chichester: "Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy". *Science* **262** (1993), 1422–1425.
- [39] J. K. Trautman und J. J. Macklin: "Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics". *Chemical Physics* **205** (1996), 221–229.
- [40] D. A. Vanden Bout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager und P. F. Barbara: "Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules". *Science* **277** (1997), 1074–1077.
- [41] J.G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann: "Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules". *Physical Review Letters* **91** (2003), 267403.
- [42] T. Pullerits, O. Mirzov und I. G. Scheblykin: "Conformational fluctuations and large fluorescence spectral diffusion in conjugated polymer single chains at low temperatures". *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 19099–19107.
- [43] O. Mirzov, F. Cichos, C. von Borczyskowski und I. G. Scheblykin: "Direct exciton quenching in single molecules of MEH-PPV at 77 K". *Chemical Physics Letters* **386** (2004), 286–290.
- [44] Z. H. Yu und P. F. Barbara: "Low-temperature single-molecule spectroscopy of MEH-PPV conjugated polymer molecules". *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 11321–11326.
- [45] J. J. Liang, J. D. White, Y. C. Chen, C. F. Wang, J. C. Hsiang, T. S. Lim, W. Y. Sun, J. H. Hsu, C. P. Hsu, M. Hayashi, W. S. Fann, K. Y. Peng und S. A. Chen: "Heterogeneous energy landscapes of individual luminescent conjugated polymers". *Physical Review B* **74** (2006), 085209.
- [46] D. H. Hu, J. Yu und P. F. Barbara: "Single-molecule spectroscopy of the conjugated polymer MEH-PPV". *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999), 6936–6937.
- [47] D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky und P. F. Barbara: "Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations". *Nature* **405** (2000), 1030–1033.
- [48] Y. Ebihara und M. Vacha: "Relating conformation and photophysics in single MEH-PPV chains". *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 12575–12578.
- [49] T. Huser, M. Yan und L. J. Rothberg: "Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97** (2000), 11187–11191.
- [50] C. W. Hollars, S. M. Lane und T. Huser: "Controlled non-classical photon

- emission from single conjugated polymer molecules". *Chemical Physics Letters* **370** (2003), 393–398.
- [51] S. S. Sartori, S. De Feyter, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, F. De Schryver, K. Brunner und J. W. Hofstraat: "Host matrix dependence on the photophysical properties of individual conjugated polymer chains". *Macromolecules* **36** (2003), 500–507.
- [52] Y. Ebihara, S. Habuchi und M. Vacha: "Conformation-dependent room-temperature emission spectra of single MEH-PPV chains in different polymer matrices". *Chemistry Letters* **38** (2009), 1094–1095.
- [53] C. Rønne, J. Trägårdh, D. Hessman und V. Sundström: "Temperature effect on single chain MEH-PPV spectra". *Chemical Physics Letters* **388** (2004), 40–45.
- [54] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton und J. Feldmann: "Counting chromophores in conjugated polymers". *Angewandte Chemie-International Edition* **44** (2005), 1520–1525.
- [55] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf: "A universal picture of chromophores in *pi*-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101** (2004), 14695–14700.
- [56] F. Schindler und J. M. Lupton: "Single chromophore spectroscopy of MEH-PPV: Homing-in on the elementary emissive species in conjugated polymers". *ChemPhysChem* **6** (2005), 926–934.
- [57] O. Mirzov, T. Pullerits, F. Cichos, C. von Borczyskowski und I. G. Scheblykin: "Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature". *Chemical Physics Letters* **408** (2005), 317–321.
- [58] R. Hildner, L. Winterling, U. Lemmer, U. Scherf und J. Köhler: "Single-Molecule Spectroscopy on a Ladder-Type Conjugated Polymer: Electron-Phonon Coupling and Spectral Diffusion". *ChemPhysChem* **10** (2009), 2524–2534.
- [59] R. Hildner, U. Lemmer, U. Scherf, M. van Heel und J. Köhler: "Revealing the electron-phonon coupling in a conjugated polymer by single-molecule spectroscopy". *Advanced Materials* **19** (2007), 1978–1982.
- [60] Y. J. Lee, D. Y. Kim, J. K. Grey und P. F. Barbara: "Variable temperature single-molecule dynamics of MEH-PPV". *ChemPhysChem* **6** (2005), 2404–2409.
- [61] Y. J. Lee, D. Y. Kim und P. F. Barbara: "Effect of sample preparation and excitation conditions on the single molecule spectroscopy of conjugated polymers". *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 9739–9742.
- [62] O. Mirzov und I. G. Scheblykin: "Photoluminescence spectra of a conjugated

- polymer: from films and solutions to single molecules”. *Physical Chemistry Chemical Physics* **8** (2006), 5569–5576.
- [63] R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen und T. Basché: “Energy transfer rates and pathways of single donor chromophores in a multichromophoric dendrimer built around a central acceptor core”. *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004), 14364–14365.
- [64] R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen und T. Basché: “Electronic excitation energy transfer between two single molecules embedded in a polymer host”. *Physical Review Letters* **98** (2007), 047802.
- [65] G. Hinze, 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”. *Journal of Chemical Physics* **128** (2008), 124516.
- [66] F. A. Feist: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung des Energietransfers in einer Donor-Akzeptor-Diade bei tiefen Temperaturen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2006.
- [67] F. P. Diehl: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Ryleneimid-Farbstoffen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2007.
- [68] J. K. Grey, D. Y. Kim, B.C. Norris, W. L. Miller und P. F. Barbara: “Size-Dependent Spectroscopic Properties of Conjugated Polymer Nanoparticles”. *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 25568–25572.
- [69] D. Y. Kim, J. K. Grey und P. F. Barbara: “A detailed single molecule spectroscopy study of the vibronic states and energy transfer pathways of the conjugated polymer MEH-PPV”. *Synthetic Metals* **156** (2006), 336–345.
- [70] F. Kulzer: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2000.
- [71] J. Friedrich und D. Haarer: “Photochemisches Lochbrennen und optische Relaxationsspektroskopie in Polymeren und Gläsern”. *Angewandte Chemie* **96** (1984), 96–123.
- [72] D. Haarer: “Hochauflösende optische Festkörperspektroskopie”. In: D. Haarer und H.W. Spiess (Hrsg.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Darmstadt: Steinkopf, 1995.
- [73] K.K. Rebane: *Impurity Spectra of Solids*. New York, London: Plenum Press, 1970.
- [74] W. E. Moerner (Hrsg.): *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*. Berlin: Springer, 1988.
- [75] W. E. Moerner: “A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics,

- chemistry, and biophysics". *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 910–927.
- [76] M. Haase: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendimidin und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2010.
- [77] B.H. Bransden und C.J. Joachain (Hrsg.): *Quantum Mechanics*. Singapur: Pearson Education, 2000.
- [78] F.K. Kneubühl und M.W. Sigrist: *Laser*. Leipzig: Teubner, 1999.
- [79] W. Demtröder: *Laserspektroskopie*. Berlin et al.: Springer, 2000.
- [80] T. Christ: *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.
- [81] D. L. Orth, R. J. Mashl und J. L. Skinner: "Optical lineshapes of impurities in crystals - a lattice model of inhomogeneous broadening by point-defects". *Journal of Physics-Condensed Matter* **5** (1993), 2533–2544.
- [82] W.E. Moerner: "Physical Principles and Methods of Single-Molecule Spectroscopy in Solids". In: T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit und U.P. Wild (Hrsg.): *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Weinheim et al.: VCH, 1997.
- [83] P. W. Anderson, B. I. Halperin und C. M. Varma: "Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses". *Philosophical Magazine* **25** (1972), 1–9.
- [84] W. A. Phillips: "Tunnelling states in amorphous solids". *Journal of Low Temperature Physics* **7** (1972), 351–360.
- [85] R. Brown und M. Orrit: "Spectral Jumps of Single Molecules". In: T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit und U.P. Wild (Hrsg.): *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Weinheim et al.: VCH, 1997.
- [86] S. Mais: *Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 K und Raumtemperatur*. Dissertation, Ludwig Maximilians-Universität, München, 2000.
- [87] T. Basché, S. Kummer und C. Bräuchle: "Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single-molecule". *Nature* **373** (1995), 132–134.
- [88] W. E. Moerner und T. P. Carter: "Statistical fine-structure of inhomogeneously broadened absorption-lines". *Physical Review Letters* **59** (1987), 2705–2708.
- [89] T. Wilson: *Confocal Microscopy*. London: Academic Press, 2004.
- [90] F. Koberling: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen*

- Halbleiter-Nanokristallen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2001.
- [91] F. Petzke: "Skriptum zum Praktikum über optische Molekülspektroskopie". Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2003.
- [92] J. L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. dos Santos und Z. G. Shuai: "Excited-state electronic structure of conjugated oligomers and polymers: A quantum-chemical approach to optical phenomena". *Accounts of Chemical Research* **32** (1999), 267–276.
- [93] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer und W. P. Su: "Solitons in conducting polymers". *Reviews of Modern Physics* **60** (1988), 781–850.
- [94] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin und A. R. Bishop: "Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules". *Physical Review Letters* **89** (2002), 097402.
- [95] W. Barford: *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*. Oxford: Clarendon Press, 2005.
- [96] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn: "Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers". *Acta Polymerica* **48** (1997), 379–384.
- [97] F. Sterpone und P. J. Rossky: "Molecular modeling and simulation of conjugated polymer oligomers: Ground and excited state chain dynamics of PPV in the gas phase". *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 4983–4993.
- [98] H. Meier: "Conjugated oligomers with terminal donor-acceptor substitution". *Angewandte Chemie-International Edition* **44** (2005), 2482–2506.
- [99] J. Gierschner, J. Cornil und H. J. Egelhaaf: "Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory". *Advanced Materials* **19** (2007), 173–191.
- [100] W. Kuhn: "Über Das Absorptionsspektrum Der Polyene". *Helvetica Chimica Acta* **31** (1948), 1780–1799.
- [101] W. P. Su, J. R. Schrieffer und A. J. Heeger: "Solitons in polyacetylene". *Physical Review Letters* **42** (1979), 1698–1701.
- [102] A. J. Heeger: "Nature of the primary photo-excitations in poly(arylene-vinylens): bound neutral excitons or charged polaron pairs". In: N. S. Sariciftci (Hrsg.): *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*. Singapore: World Scientific, 1997, S. 20–50.
- [103] U. Rauscher, H. Bässler, D. D. C. Bradley und M. Hennecke: "Exciton versus band description of the absorption and luminescence spectra in poly(paraphenylenevinylene)". *Physical Review B* **42** (1990), 9830–9836.
- [104] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler und E. O.

- Göbel: "Femtosecond energy relaxation in *pi*-conjugated polymers". *Physical Review Letters* **70** (1993), 3820–3823.
- [105] R. Kersting, B. Mollay, M. Rusch, J. Wenisch, G. Leising und H. F. Kauffmann: "Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): Luminescence dynamics and lifetime spectra". *Journal of Chemical Physics* **106** (1997), 2850–2864.
- [106] R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, K. K. Liang, C. H. Chiang, M. Hayashi, J. Yu, S. H. Lin, E. C. Chang, K. R. Chuang und S. A. Chen: "Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution". *Chemical Physics Letters* **317** (2000), 142–152.
- [107] J. Cornil, D. Beljonne, C. M. Heller, I. H. Campbell, B. K. Laurich, D. L. Smith, D. D. C. Bradley, K. Müllen und J. L. Brédas: "Photoluminescence spectra of oligo-paraphenylenevinylenes: a joint theoretical and experimental characterization". *Chemical Physics Letters* **278** (1997), 139–145.
- [108] S. Grimm, A. Tabatabai, A. Scherer, J. Michaelis und I. Frank: "Chromophore localization in conjugated polymers: Molecular dynamics simulation". *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007), 12053–12058.
- [109] M. H. Chang, M. Hoffmann, H. L. Anderson und L. M. Herz: "Dynamics of excited-state conformational relaxation and electronic delocalization in conjugated porphyrin oligomers". *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008), 10171–10178.
- [110] H. G. Gilch und W. L. Wheelwright: "Polymerization of α -halogenated *p*-xylenes with base". *Journal of Polymer Science Part A-1* **4** (1966), 1337–1349.
- [111] G. Padmanaban und S. Ramakrishnan: "Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV): Synthesis, optical properties, and energy transfer". *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000), 2244–2251.
- [112] C. De Leener, E. Hennebicq, J. C. Sancho-Garcia und D. Beljonne: "Modeling the Dynamics of Chromophores in Conjugated Polymers: The Case of Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl)oxy 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)". *Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009), 1311–1322.
- [113] E. Hennebicq, C. DeLeener, J. L. Brédas, G. D. Scholes und D. Beljonne: "Chromophores in phenylenevinylene-based conjugated polymers: Role of conformational kinks and chemical defects". *Journal of Chemical Physics* **125** (2006), 054901.
- [114] A. Tilgner, H. P. Trommsdorff, J. M. Zeigler und R. M. Hochstrasser: "Poly(di-normal-hexyl-silane) in solid-solutions: Experimental and theoretical studies of electronic excitations of a disordered linear-chain". *Journal of Chemical Physics* **96** (1992), 781–796.

- [115] G. Rossi, R. R. Chance und R. Silbey: "Conformational disorder in conjugated polymers". *Journal of Chemical Physics* **90** (1989), 7594–7601.
- [116] S. N. Yaliraki und R. J. Silbey: "Conformational disorder of conjugated polymers: Implications for optical properties". *Journal of Chemical Physics* **104** (1996), 1245–1253.
- [117] A. Ruseckas, P. Wood, I. D. W. Samuel, G. R. Webster, W. J. Mitchell, P. L. Burn und V. Sundstrom: "Ultrafast depolarization of the fluorescence in a conjugated polymer". *Physical Review B* **72** (2005), 115214.
- [118] K. S. Schweizer: "Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phases .I. General theory". *Journal of Chemical Physics* **85** (1986), 1156–1175.
- [119] K. S. Schweizer: "Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phases.II. Model calculations". *Journal of Chemical Physics* **85** (1986), 1176–1183.
- [120] E. Hennebicq, G. Pourtois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. Silva, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. L. Brédas und D. Beljonne: "Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: An improved Förster model". *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005), 4744–4762.
- [121] K. F. Wong, B. Bagchi und P. J. Rossky: "Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: Beyond the Förster theory". *Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004), 5752–5763.
- [122] G. D. Scholes: "Long-range resonance energy transfer in molecular systems". *Annual Review of Physical Chemistry* **54** (2003), 57–87.
- [123] Heinz Bässler und Bernd Schweitzer: "Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Conjugated Polymers and Oligomers". *Accounts of Chemical Research* **32** (1999), 173–182.
- [124] M. Pope und C.E. Swenberg: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press: New York, Oxford, 1999.
- [125] B. Fückel: *Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2010.
- [126] B. P. Krueger, 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". *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998), 5378–5386.
- [127] W. J. D. Beenken und T. Pullerits: "Excitonic coupling in polythiophenes: Comparison of different calculation methods". *Journal of Chemical Physics* **120** (2004), 2490–2495.
- [128] B. Fückel, A. Köhn, M. E. Harding, G. Diezemann, G. Hinze, T. Basché und

- J. Gauss: "Theoretical investigation of electronic excitation energy transfer in bichromophoric assemblies". *Journal of Chemical Physics* **128** (2008), 074505.
- [129] T. Förster: "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz". *Annalen Der Physik* **2** (1948), 55–75.
- [130] S. Speiser: "Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: Solution and supersonic jet studies". *Chemical Reviews* **96** (1996), 1953–1976.
- [131] T. S. Ahn, N. Wright und C. J. Bardeen: "The effects of orientational and energetic disorder on Förster energy migration along a one-dimensional lattice". *Chemical Physics Letters* **446** (2007), 43–48.
- [132] H. Wiesenhofer, 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)". *Advanced Functional Materials* **15** (2005), 155–160.
- [133] S. Westenhoff, W. J. D. Beenken, A. Yartsev und N. C. Greenham: "Conformational disorder of conjugated polymers". *Journal of Chemical Physics* **125** (2006), 154903.
- [134] W. Barford: "Exciton transfer integrals between polymer chains". *Journal of Chemical Physics* **126** (2007), 134905.
- [135] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millie und J. L. Brédas: "Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach". *Journal of Chemical Physics* **112** (2000), 4749–4758.
- [136] D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G. D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen und J. L. Brédas: "Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99** (2002), 10982–10987.
- [137] T. Q. Nguyen, J. Wu, S. H. Tolbert und B. J. Schwartz: "Control of energy transport in conjugated polymers using an ordered mesoporous silica matrix". *Advanced Materials* **13** (2001), 609–611.
- [138] V. Gulbinas, I. Mineviciute, D. Hertel, R. Wellander, A. Yartsev und V. Sundström: "Exciton diffusion and relaxation in methyl-substituted polyparaphenylene polymer films". *Journal of Chemical Physics* **127** (2007), –.
- [139] S. Shekhar, E. Aharon, N. Tian, F. Galbrecht, U. Scherf, E. Holder und G. L. Frey: "Decoupling 2D inter- and intrachain energy transfer in conjugated polymers". *ChemPhysChem* **10** (2009), 576–581.
- [140] H. Noguchi und K. Yoshikawa: "Morphological variation in a collapsed sin-

- gle homopolymer chain". *Journal of Chemical Physics* **109** (1998), 5070–5077.
- [141] V. A. Ivanov, W. Paul und K. Binder: "Finite chain length effects on the coil-globule transition of stiff-chain macromolecules: A Monte Carlo simulation". *Journal of Chemical Physics* **109** (1998), 5659–5669.
- [142] Y. A. Kuznetsov und E. G. Timoshenko: "On the conformational structure of a stiff homopolymer". *Journal of Chemical Physics* **111** (1999), 3744–3752.
- [143] T. Q. Nguyen, V. Doan und B. J. Schwartz: "Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions". *Journal of Chemical Physics* **110** (1999), 4068–4078.
- [144] T. Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu und B. J. Schwartz: "Controlling interchain interactions in conjugated polymers: The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films". *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 237–255.
- [145] M. Fakis, D. Anastopoulos, V. Giannetas und P. Persephonis: "Influence of aggregates and solvent aromaticity on the emission of conjugated polymers". *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 24897–24902.
- [146] E. Conwell: "Intramolecular excitations and intermolecular polaron pairs as primary photoexcitations in conjugated polymers". In: N. S. Sariciftci (Hrsg.): *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*. Singapore: World Scientific, 1997, S. 99–114.
- [147] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen und H. Bässler: "Aggregate fluorescence in conjugated polymers". *Chemical Physics Letters* **240** (1995), 373–378.
- [148] J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L. B. Lin, T. L. Gustafson, D. K. Fu, H. L. Wang, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid und A. J. Epstein: "Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates". *Physical Review B* **54** (1996), 9180–9189.
- [149] M. Kasha, H.R. Rawls und M. Ashraf El-Bayoumi: "The exciton model in molecular spectroscopy". *Pure and Applied Chemistry* **11** (1965), 371–392.
- [150] J. Knoester: "Optical Properties of Molecular Aggregates". In: *Proceedings International School of Physics „Enrico Fermi“ Course CXLIX: Organic Nanostructures: Science and Applications*, 2001.
- [151] S. Siddiqui und F. C. Spano: "H- and J-aggregates of conjugated polymers and oligomers - A theoretical investigation". *Chemical Physics Letters* **308** (1999), 99–105.
- [152] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey und J. L. Brédas: "Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated

- ted oligomers and polymers: A quantum-chemical characterization". *Journal of the American Chemical Society* **120** (1998), 1289–1299.
- [153] I.D.W. Samuel, G. Rumbles und R.H. Friend: "Luminescence efficiency and time-dependence: Insights into the nature of emitting species in conjugated polymers". In: N. S. Sariciftci (Hrsg.): *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*. Singapore: World Scientific, 1997, S. 140–173.
- [154] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin und A. R. Bishop: "Interchain electronic excitations in poly(phenylenevinylene) (PPV) aggregates". *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 7029–7037.
- [155] S. A. Jenekhe und J. A. Osaheni: "Excimers and exciplexes of conjugated polymers". *Science* **265** (1994), 765–768.
- [156] I. D. W. Samuel, G. Rumbles und C. J. Collison: "Efficient Interchain Photoluminescence in a High-Electron-Affinity Conjugated Polymer". *Physical Review B* **52** (1995), 11573–11576.
- [157] R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg und B. R. Hsieh: "Aggregation quenching of luminescence in electroluminescent conjugated polymers". *Journal of Physical Chemistry A* **103** (1999), 2394–2398.
- [158] T. Pauck, R. Hennig, M. Perner, U. Lemmer, U. Siegner, R. F. Mahrt, U. Scherf, K. Müllen, H. Bässler und E. O. Göbel: "Femtosecond dynamics of stimulated-emission and photoinduced absorption in a PPP-type ladder polymer". *Chemical Physics Letters* **244** (1995), 171–176.
- [159] G. H. Gelinck, J. M. Warman und E. G. J. Staring: "Polaron pair formation, migration, and decay on photoexcited poly(phenylenevinylene) chains". *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 5485–5491.
- [160] C. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treemanekarn und Y. Li: "Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics". *Macromolecules* **34** (2001), 2346–2352.
- [161] H.-G. Elias: *Makromoleküle - Band 1*. Basel et al.: Hüthig & Wepf, 1990.
- [162] M.D. Lechner, K. Gehrke und E.H. Nordmeier: *Makromolekulare Chemie*. Basel et al.: Birkhäuser, 2003.
- [163] P.C. Hiemenz und Lodge T.P.: *Polymer Chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [164] <http://de.wikipedia.org/wiki/Molmassenverteilung>, Februar 2010.
- [165] M. Haase: *Konfokale Fluoreszenzmikroskopie und -spektroskopie an einem bichromophoren System - Untersuchungen zum strahlungslosen Energietransfer*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2003.

- [166] <http://www.hellma-worldwide.com/text/197/de/hellmanex%C2%AE-ii.html>, Januar 2010.
- [167] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock und T. M. Miller: "Interchain excitations in conjugated polymers". *Physical Review Letters* **75** (1995), 1992–1995.
- [168] K. Koynov, A. Bahtiar, T. Ahn, R. M. Cordeiro, H. H. Horhold und C. Bubeck: "Molecular weight dependence of chain orientation and optical constants of thin films of the conjugated polymer MEH-PPV". *Macromolecules* **39** (2006), 8692–8698.
- [169] Michaela Wagner: *Persönliche Mitteilung*.
- [170] J. Jacob, S. Sax, T. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale und K. Müllen: "Ladder-type pentaphenylenes and their polymers: Efficient blue-light emitters and electron-accepting materials via a common intermediate". *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004), 6987–6995.
- [171] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*. Weinheim et al.: Wiley-VCH, 2000.
- [172] F.P. Schäfer: *Dye Lasers*. Berlin et al.: Springer, 1990.
- [173] U. Brackmann: *Lambdachrome Laser Dyes*. Göttingen: Lambda Physics, 1997.
- [174] <http://www.exciton.com/pdfs/p556.pdf>, Januar 2010.
- [175] Coherent: *899 Ring Laser Dye Fact Sheet: Rhodamin 6G*.
- [176] Coherent: *899 Ring Laser Dye Fact Sheet: Stilbene 3*.
- [177] http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web_ph10/umwelt-technik/07oszilloskop/oszi.htm, Januar 2010.
- [178] Coherent: *899 Series Laser Systems - Training Course Lecture*, 1998.
- [179] http://www.highfinesse.de/Brochure/Product_Sheets_2009.pdf, Januar 2010.
- [180] M. Lippitz: *Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie und -Spektroskopie von Sauerstofftransportproteinen: Experimente zur Sauerstoffbindung und an einzelnen Proteinen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2002.
- [181] G. Schlegel: *Temperaturabhängige Fluoreszenzdynamik einzelner Halbleiternanokristalle*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2005.
- [182] J. Gierschner, H. G. Mack, L. Lüer und D. Oelkrug: "Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism". *Journal of Chemical Physics* **116** (2002), 8596–8609.
- [183] J.R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Springer, 2006.

- [184] N. T. Harrison, D. R. Baigent, I. D. W. Samuel, R. H. Friend, A. C. Grimsdale, S. C. Moratti und A. B. Holmes: "Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives". *Physical Review B* **53** (1996), 15815–15822.
- [185] H. Kolshorn, H. Kretschmann und H. Meier: "Untersuchungen zur Konformerenvielfalt von mono- und 2,5-dialkoxy-substituierten Poly(1,4-phenylenethenyl)en". *Journal für Praktische Chemie* **336** (1994), 292–296.
- [186] E. Peeters, A. M. Ramos, S. C. J. Meskers und R. A. J. Janssen: "Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-p-phenylene vinylene oligomers". *Journal of Chemical Physics* **112** (2000), 9445–9454.
- [187] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. London: Wiley Interscience, 1970.
- [188] J. Yu, D. H. Hu und P. F. Barbara: "Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O-2 quenching". *Science* **289** (2000), 1327–1330.
- [189] T. Pauck, H. Bässler, J. Grimme, U. Scherf und K. Müllen: "A comparative site-selective fluorescence study of ladder-type para-phenylene oligomers and oligo-phenylenevinylenes". *Chemical Physics* **210** (1996), 219–227.
- [190] S. Wachsmann-Hogiu, L. A. Peteanu, L. A. Liu, D. J. Yaron und J. Wildeman: "The effects of structural and microenvironmental disorder on the electronic properties of poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) and related oligomers". *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 5133–5143.
- [191] I. Renge: "Relationship between Electron Phonon Coupling and Intermolecular Interaction Parameters in Dye-Doped Organic Glasses". *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **9** (1992), 719–723.
- [192] F. P. Diehl, C. Roos, H. C. Jankowiak, R. Berger, A. Köhn, G. Diezemann und T. Basché: "Combined experimental and theoretical study of the vibronic spectra of perylenecarboximides". *Journal of Physical Chemistry B* **114** (2010), 1638–1647.
- [193] H. Z. Lin, Y. X. Tian, K. Zapadka, G. Persson, D. Thomsson, O. Mirzov, P. O. Larsson, J. Widengren und I. G. Scheblykin: "Fate of excitations in conjugated polymers: Single-molecule spectroscopy reveals nonemissive "dark" regions in MEH-PPV individual chains". *Nano Letters* **9** (2009), 4456–4461.
- [194] O. Mirzov, R. Bloem, P. R. Hania, D. Thomsson, H. Z. Lin und I. G. Scheblykin: "Polarization portraits of single multichromophoric systems: Visualizing conformation and energy transfer". *Small* **5** (2009), 1877–1888.
- [195] I. Renge: "Spectral hole burning study of electron-phonon coupling in polymers". *Journal of Chemical Physics* **106** (1997), 5835–5849.

- [196] Y. F. Huang, Y. J. Shiu, J. H. Hsu, S. H. Lin, A. C. Su, K. Y. Peng, S. A. Chen und W. S. Fann: "Aggregate versus excimer emissions from poly(2,5-di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene)". *Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007), 5533–5540.
- [197] F. P. Diehl und Th. Basché: *in Vorbereitung*.
- [198] O. Mirzov: *Single-Molecule Spectroscopy of π -conjugated Polymer*. Dissertation, Lund University, Lund, 2008.
- [199] Thomas Basché: *Persönliche Mitteilung*.
- [200] T. Basché und W. E. Moerner: "Optical Modification of a Single Impurity Molecule in a Solid". *Nature* **355** (1992), 335–337.
- [201] R. Kettner, J. Tittel, T. Basché und C. Bräuchle: "Optical Spectroscopy and Spectral Diffusion of Single Dye Molecules in Amorphous Spin-Coated Polymer-Films". *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994), 6671–6674.
- [202] B. Kozankiewicz, J. Bernard und M. Orrit: "Single-Molecule Lines and Spectral Hole-Burning of Terrylene in Different Matrices". *Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 9377–9383.
- [203] C. Curutchet, F. A. Feist, B. Van Averbeke, B. Mennucci, J. Jacob, K. Müllen, Th. Basché und D. Beljonne: "Superexchange-mediated electronic energy transfer in a model dyad". *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010), 7378–7385.
- [204] C. P. Lindsey und G. D. Patterson: "Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions". *Journal of Chemical Physics* **73** (1980), 3348–3357.
- [205] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit und H. Talon: "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid". *Physical Review Letters* **69** (1992), 1516–1519.
- [206] T. S. Lim, J. C. Hsiang, J. D. White, J. H. Hsu, Y. L. Fan, K. F. Lin und W. S. Fann: "Single short-chain conjugated polymer studied with optical spectroscopy: A donor-accepter system". *Physical Review B* **75** (2007), 165204.
- [207] S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida und A. Itaya: "Influence of molecular weight and conformation on single-photon emission from isolated conjugated polymer chains". *Applied Physics Letters* **92** (2008), 233114.
- [208] K. D. Weston, 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". *Analytical Chemistry* **74** (2002), 5342–5349.
- [209] R. E. Di Paolo, H. D. Burrows, J. Morgado und A. L. Macanita: "Photodynamics of a PV Trimer in High-Viscosity Solvents and in PMMA Films: A New

- Insight into Energy Transfer versus Conformational Relaxation in Conjugated Polymers”. *ChemPhysChem* **10** (2009), 448–454.
- [210] K. Kanemoto, Y. Imanaka, I. Akai, M. Sugisaki, H. Hashimoto und T. Karasawa: “Intrachain photoluminescence dynamics of MEH-PPV in the solid state”. *Journal of Physical Chemistry B* **111** (2007), 12389–12394.
- [211] H. Z. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, P. O. Larsson und I. G. Scheblykin: “Fluorescence blinking, exciton dynamics, and energy transfer domains in single conjugated polymer chains”. *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008), 7042–7051.
- [212] J. K. Grey, 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”. *Angewandte Chemie-International Edition* **44** (2005), 6207–6210.
- [213] J. K. Grey, D. Y. Kim, C. L. Donley, W. L. Miller, J. S. Kim, C. Silva, R. H. Friend und P. F. Barbara: “Effect of temperature and chain length on the bimodal emission properties of single polyfluorene copolymer molecules”. *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 18898–18903.
- [214] M. F. Zickler: *Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie von MEH-PPV-Ketten*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2010.
- [215] Klaus Müllen: *Persönliche Mitteilung*.
- [216] J. Grimme und U. Scherf: “Planar para-phenylene oligomers”. *Macromolecular Chemistry and Physics* **197** (1996), 2297–2304.
- [217] F. Laquai, A. K. Mishra, M. R. Ribas, A. Petrozza, J. Jacob, L. Akcelrud, K. Müllen, R. H. Friend und G. Wegner: “Photophysical properties of a series of poly (ladder-type phenylene)s”. *Advanced Functional Materials* **17** (2007), 3231–3240.
- [218] J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann: “Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules”. *Physical Review B* **70** (2004), 035205.
- [219] E. W. Snedden, R. Thompson, S. Hintshich und A. P. Monkman: “Fluorescence vibronic analysis in a ladder-type conjugated polymer”. *Chemical Physics Letters* **472** (2009), 80–84.
- [220] S. Karabunarliev, E. R. Bittner und M. Baumgarten: “Franck-Condon spectra and electron-libration coupling in para-polyphenyls”. *Journal of Chemical Physics* **114** (2001), 5863–5870.
- [221] M. J. Walter und J. M. Lupton: “Unraveling the inhomogeneously broadened absorption spectrum of conjugated polymers by single-molecule light-harvesting action spectroscopy”. *Physical Review Letters* **103** (2009), 167401.

- [222] P. E. Keivanidis, J. Jacob, L. Oldridge, P. Sonar, B. Carbonnier, S. Baluschev, A. C. Grimsdale, K. Müllen und G. Wegner: “Photophysical characterization of light-emitting poly(indenofluorene)s”. *ChemPhysChem* **6** (2005), 1650–1660.
- [223] Frédéric Laquai: *Persönliche Mitteilung*.
- [224] F. A. Feist, G. Tommaseo und T. Basché: “Observation of very narrow linewidths in the fluorescence excitation spectra of single conjugated polymer chains at 1.2 K”. *Physical Review Letters* **98** (2007), 208301.
- [225] F. A. Feist und T. Basché: “Fluorescence excitation and emission spectroscopy on single MEH-PPV chains at low temperature”. *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 9700–9708.
- [226] F. A. Feist, G. Tommaseo und T. Basché: “Single-Molecule Spectroscopy of MEH-PPV Polymer Molecules in Different Host Matrices”. *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009), 11484–11490.

Veröffentlichungen

1. F. A. Feist, G. Tommaseo und Th. Basché: „Observation of very narrow linewidths in the fluorescence excitation spectra of single conjugated polymer chains at 1.2 K.“ *Physical Review Letters* **98** (2007) 208301.
2. F. A. Feist und Th. Basché: „Fluorescence excitation and emission spectroscopy on single MEH-PPV chains at low temperature.“ *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008) 9700-9708.
3. F. A. Feist, G. Tommaseo und Th. Basché: „Single-Molecule Spectroscopy of MEH-PPV Polymer Molecules in Different Host Matrices.“ *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 11484-11490.
4. C. Curutchet, F. A. Feist, B. Van Averbeke, B. Mennucci, J. Jacob, K. Müllen, Th. Basché und D. Beljonne: „Superexchange-mediated electronic energy transfer in a model dyad.“ *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 7378-7385.

Tagungsbeiträge

1. F. A. Feist, R. Métivier, J. Jacob, F. Nolde, K. Müllen, Th. Basché:
Electronic Excitation Energy Transfer in Individual Donor-Acceptor Dyads
Poster auf der AKF-Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, März 2006 in Dresden
2. F. A. Feist, G. Tommaseo, Th. Basché:
Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single MEH-PPV Chains at 1.2 K
Poster auf der Konferenz „Light Harvesting Processes“, März 2007 auf Kloster Banz (Bad Staffelstein)
3. F. A. Feist, G. Tommaseo, Th. Basché:
Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single MEH-PPV Chains at 1.2 K
Poster bei der Begutachtung des Materialwissenschaftlichen Forschungszentrums (MWFZ) der Johannes Gutenberg-Universität, Juni 2007 in Mainz
4. F. A. Feist, Th. Basché:
Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains at 1.2 K
Vortrag auf der Konferenz „Light Harvesting Processes“, März 2009 auf Kloster Banz (Bad Staffelstein)
5. F. A. Feist, Th. Basché:
Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains at 1.2 K
Poster auf der Konferenz „Frontiers in Polymer Science“, Juni 2009 in Mainz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Florian Arno Feist
Geburtsdatum: 07.05.1979
Geburtsort: Hilden (NRW)
Anschrift: Uwe-Beyer-Str. 22, 55128 Mainz
Familienstand: ledig

Schulbildung

1985 - 1989 Grundschule Homburg-Bruchhof
1989 - 1998 Christian von Mannlich-Gymnasium Homburg (Saar)
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1998 - 04/1999 Fallschirmpanzerabwehrbataillon 262, Merzig (Saar)

Studium

10/1999 - 03/2001 Studium der Anglistik, Publizistik und Politikwissenschaft
an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
ohne Abschluss

04/2001 - 04/2006 Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg-
Universität Mainz
Abschluss: Diplom

06/2006 - 05/2009 Stipendiat im Rahmen des Programms POLYMAT der Exzel-
lenz-Graduiertenschule MAINZ (*Materials Science in Mainz*)

seit 06/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Prof. Basché,
Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-
Universität Mainz,
Bearbeitung des vorliegenden Themas

Danksagungen

Mein Dank gilt zuallererst Prof. Dr. T. B. für die Möglichkeit, die hier beschriebenen Forschungsarbeiten in seiner hervorragend ausgestatteten Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie für die vielen hilfreichen Anregungen, das rege Interesse an den Experimenten und die Unterstützung bei deren Interpretation. Der Graduiertenschule MAINZ (*Materials Science in Mainz*) danke ich für die finanzielle Förderung.

Ich denke voller Freundschaft zurück an Dr. G. T., mit dem zusammen ich das Abenteuer der Erforschung konjugierter Polymere beginnen durfte. Nicht genug hervorheben kann ich meinen Padawan F. P. D., mit dem ich seit nunmehr dreieinhalb Jahren Labor und Büro teile - die Zusammenarbeit war in fachlicher wie menschlicher Hinsicht eine Bereicherung und ein stetes Vergnügen, das ich niemals vergessen werde. Ich danke ihm darüber hinaus im Speziellen für die sehr hilfreiche Durchsicht dieser Arbeit.

T. M. möchte ich besonders danken für die nicht zu ermessende Hilfe im Labor, ohne die die Experimente in dieser Form nicht möglich gewesen wären. Dr. U. W. stand bei Soft- und Hardware-Problemen jederzeit bereitwillig zur Verfügung, Dr. G. H. sowie M. H. halfen entscheidend bei der Durchführung und Analyse der zeitaufgelösten Experimente und M. W. erwies sich als Engel der chemischen Labore.

Von synthetischer Seite danke ich Prof. Dr. K. M. für die Bereitstellung des LPPentP sowie Prof. Dr. H. D. für die Oligophenylenvinylene. Mein Dank gilt außerdem E. W. für die Fraktionierung des MEH-PPV, Dr. K. F., Dr. F. L. für die Vermittlung von GPC-Messungen gegen PPP-Standard, G. H. für die Messung von Schichtdicken der Polymerfilme und der Firma *Zeon* für die kostenlose Bereitstellung des Matrixpolymers *Zeonex*.

Die Atmosphäre in der Gruppe habe ich stets als sehr angenehm empfunden – für den oft stimulierenden Austausch auf wissenschaftlicher Ebene sowie viele interessante private Gespräche danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern, darunter mein Serienjunker-Kollege S. S. („Lehrt mich und benutzt mich als Kraftquelle ...“), Dr. R. M., Dr. W. E., Prof. Dr. M. L., A.-K. C. B. (auch für die Durchsicht dieser Arbeit), der Z.-M., I. R., G. G., insbesondere auch S. S.. Besonders hervorheben möchte ich meinen langjährigen Weggefährten Dr. B. F., der mich nicht nur während der Doktorandenzeit, sondern schon seit Beginn des Studiums begleitet hat. Der Mainzer Mensa danke ich für die herausragende Verpflegung.

Dass ich auch mal auf andere Gedanken gekommen bin, habe ich nicht zuletzt all meinen Freunden in der Heimat und in Mainz zu verdanken, darunter die Kegelgruppe *Zu Mittag*. Ganz besonders danke ich meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben und denen es zu verdanken ist, dass ich überhaupt so weit gekommen bin.

Meine Gedanken sind bei den erwähnten und allen anderen Menschen, die in den letzten Jahren ein Stück des Weges mit mir gegangen sind. Die vielen Erinnerungen lassen mich nachempfinden, was ein großer deutscher Liedermacher in den Worten ausdrückte:

*Denn eigentlich ging keiner fort
In einer Geste, einem Wort
In irgendeiner Redensart
Lebt Ihr in meiner Gegenwart ...*

