

Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung  
von Rylenfarbstoffen zur elektronischen  
Wechselwirkung in multichromophoren  
Systemen und zur thermischen Besetzung  
molekularer Schwingungszustände

Dissertation

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

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

Florian Peter Diehl

geboren in Trier

Mainz, 2011

Dekan:

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

Tag der mündlichen Prüfung: 07. März 2012

*"The flow of time is always cruel... its speed seems different for each person,  
but no one can change it... A thing that does not change with time  
is a memory of younger days..."*

*Sheik, The Legend of Zelda: Ocarina of Time*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische und experimentelle Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Wechselwirkung von Licht mit organischen Farbstoffmolekülen . . .	10
2.1.1	Optische Übergänge eines Farbstoffmoleküls . . . . .	10
2.1.2	Absorption und Emission . . . . .	12
2.2	Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper . . . . .	15
2.2.1	Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden . . . . .	15
2.2.2	Die homogene Linienform . . . . .	18
2.2.3	Die inhomogene Verbreiterung . . . . .	20
2.2.4	Spektrale Diffusion . . . . .	21
2.3	Elektronische Wechselwirkung in bichromophoren Systemen . . . . .	23
2.3.1	Elektronische Kopplung . . . . .	23
2.3.2	Die Kopplung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen . . . . .	24
2.3.3	Das vibronische Kopplungsmodell . . . . .	27
2.3.3.1	Einfluss der Reorganisationsenergie . . . . .	31
2.3.3.2	Kopplung der elektronischen (0,0)-Übergänge . . . . .	31
2.3.3.3	Einfluss der statischen Unordnung . . . . .	32
2.3.4	Auswirkungen der elektronischen Kopplung . . . . .	34
2.3.4.1	Kollektive optische Antwort . . . . .	35
2.3.4.2	Elektronischer Energietransfer . . . . .	36
2.4	Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	40
2.4.1	Eigenschaften . . . . .	40
2.4.2	Anforderungen . . . . .	41
2.4.2.1	Einzelmolekülselektion . . . . .	41
2.4.2.2	Signal-Rausch-Verhältnis . . . . .	41
2.4.3	Konfokale Fluoreszenzmikroskopie . . . . .	43
2.4.3.1	Prinzip . . . . .	43
2.4.3.2	Auflösungsvermögen . . . . .	45

<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Probenpräparation</b>	<b>47</b>
3.1	Anregungslichtquellen . . . . .	48
3.1.1	Argon-Ionen-Laser . . . . .	48
3.1.2	Ring-Farbstofflaser . . . . .	49
3.1.3	Ti:Saphir-Laser . . . . .	51
3.1.4	Weißlicht-Faserlaser . . . . .	52
3.2	Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop . . . . .	54
3.2.1	Anregungsstrahlengang . . . . .	55
3.2.2	Detektionsstrahlengang . . . . .	57
3.2.3	Realisierung der Experimente . . . . .	58
3.2.3.1	Emissionsspektroskopie . . . . .	59
3.2.3.2	Anregungsspektroskopie . . . . .	60
3.2.3.3	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung . . . . .	61
3.2.3.4	Temperaturabhängige Messungen . . . . .	62
3.3	Absorptions- und Emissionsspektroskopie . . . . .	64
3.3.1	Absorptionsspektrometer . . . . .	64
3.3.2	Fluoreszenzspektrometer . . . . .	64
3.3.3	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung . . . . .	65
3.4	Probenpräparation . . . . .	66
3.4.1	Einzelmolekülspektroskopie . . . . .	66
3.4.1.1	PMMA-Filme . . . . .	67
3.4.1.2	<i>p</i> -Terphenyl-Einkristalle . . . . .	67
3.4.2	Ensemblespektroskopie . . . . .	68
3.4.2.1	Farbstofflösungen . . . . .	68
3.4.2.2	PMMA-Filme . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Untersuchung multichromophorer Systeme</b>	<b>69</b>
4.1	Die multichromophoren Systeme . . . . .	70
4.1.1	Oligo( <i>p</i> -Phenylen)-verbrückte PDI-Dimere (PDI-(Ph) <sub>x</sub> -PDI) . . . . .	71
4.1.2	Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI) . . . . .	73
4.2	Die homologe Reihe PDI-(Ph) <sub>x</sub> -PDI . . . . .	75
4.2.1	Quantenchemische Charakterisierung . . . . .	76
4.2.1.1	Reorganisationsenergie und Kopplungsstärke . . . . .	76
4.2.1.2	Einfluss der statischen Unordnung . . . . .	78
4.2.2	Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur . . . . .	80
4.2.2.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	80
4.2.2.2	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer . . . . .	83

---

4.2.2.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	84
4.2.3	Einzelmolekülcharakterisierung bei tiefen Temperaturen . .	87
4.2.3.1	Fluoreszenzemission . . . . .	87
4.2.3.2	Fluoreszenzanregung . . . . .	91
4.2.3.3	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung . . . . .	99
4.2.4	Elektronisches Kopplungsverhalten . . . . .	104
4.2.4.1	Elektronische Kopplungsstärke $V$ . . . . .	104
4.2.4.2	Energieunterschied $\Delta_0$ . . . . .	110
4.2.4.3	Verhältnis $\tilde{V}/\Delta_0$ . . . . .	111
4.2.5	Betrachtungen zum elektronischen Energietransfer . . . . .	114
4.2.6	Spektrale Korrelation . . . . .	121
4.2.6.1	Wahrscheinlichkeitsmodell . . . . .	123
4.2.6.2	Anwendung auf die experimentellen Daten . . . . .	127
4.2.7	Vergleich mit der Literatur . . . . .	130
4.3	EET-Mechanismen in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung .	133
4.3.1	Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur . . . . .	135
4.3.2	Einzelmolekülcharakterisierung bei tiefen Temperaturen . .	136
4.3.2.1	Die Monomer-Einheiten . . . . .	137
4.3.2.2	Fluoreszenzemission . . . . .	138
4.3.2.3	Fluoreszenzanregung: EET von PDI zu TDI . . . . .	143
4.3.2.4	Fluoreszenzanregung: EET zwischen den TDIs . . . . .	151
<b>5</b>	<b>Thermische Besetzung molekularer Schwingungszustände: Te/pTp</b>	<b>161</b>
5.1	Terrylen im <i>p</i> -Terphenyl-Kristall . . . . .	164
5.1.1	Der Farbstoff Terrylen . . . . .	164
5.1.2	Die Eigenschaften von kristallinem <i>p</i> -Terphenyl . . . . .	164
5.1.3	Das Wirts-Gast-System . . . . .	166
5.2	Anti-Stokes-Fluoreszenz einzelner Moleküle . . . . .	167
5.2.1	Fluoreszenzspektren . . . . .	168
5.2.2	Sättigungsverhalten . . . . .	170
5.3	Temperaturabhängige Untersuchungen im Bereich von 209-311 K .	172
5.3.1	Spektrale Charakterisierung . . . . .	174
5.3.1.1	Elektronischer (0,0)-Übergang und Stokes-Shift . . . . .	175
5.3.1.2	Spektrenpräparation für die Boltzmann-Analyse . . . . .	176
5.3.1.3	„Hot Band“ Emission . . . . .	177
5.3.2	Boltzmann-Analyse . . . . .	180
5.3.3	Potentielle Anwendung als Einzelmolekülthermometer . . . .	186

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>189</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>195</b>
<b>A Anhang</b>	<b>211</b>
A.1 Synthese . . . . .	211
A.1.1 Primäre Amine . . . . .	213
A.1.2 Symmetrische Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimide . . . . .	214
A.1.3 Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imide . . . . .	215
A.1.4 Oligo( <i>p</i> -Phenylen)-verbrückte PDI-Dimere . . . . .	217
A.1.4.1 N',N'''-verbrücktes PDI-Dimer . . . . .	217
A.1.4.2 N'-(1,4-Phenyl)-N'''-verbrücktes PDI-Dimer . . . . .	218
A.1.4.3 N'-(4,4'-Biphenyl)-N'''-verbrücktes PDI-Dimer . . . . .	220
A.1.4.4 N'-(4,4''- <i>p</i> -Terphenyl)-N'''-verbrücktes PDI-Dimer . . . . .	221
A.1.5 Asymmetrische Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimide . . . . .	222
A.2 <i>p</i> -Terphenylen-verbrücktes PDI-Dimer (D3*) . . . . .	225
A.3 Terrylen im <i>p</i> -Terphenyl-Kristall ( $T = 1.2$ K) . . . . .	229
A.3.1 Fluoreszenzemissionsspektroskopie . . . . .	229
A.3.1.1 Niedrigauflösung . . . . .	229
A.3.1.2 Hochauflösung . . . . .	232
A.3.1.3 Schwingungsanalyse . . . . .	233
A.3.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie . . . . .	238
A.4 Thermische Besetzung von Schwingungszuständen in PDI/PMMA . . . . .	242
A.5 Ergänzungen zum vibronischen Kopplungsmodell . . . . .	245
A.5.1 Zustandswellenfunktionen und Energieeigenwerte . . . . .	245
A.5.2 Lokalisierung der Schwingungswellenfunktion . . . . .	246
A.5.3 Fluoreszenzraten elektronisch gekoppelter Dimere . . . . .	247
<b>Danksagung</b>	<b>251</b>



# 1

## Einleitung

Die vergangenen Jahrzehnte waren in allen Bereichen der Naturwissenschaft und Technik von einer zunehmenden Miniaturisierung und dem Vordringen in molekulare und atomare Größenordnungen geprägt. Möglich gemacht wurde diese Entwicklung erst durch die Realisierung der verschiedensten neuen experimentellen Techniken gegen Ende des 20. Jahrhunderts, die ein Auflösungsvermögen im Nanometer-Bereich besaßen. An dieser Stelle sind die Nahfeld-Methoden der Rastertunnel- [1] und Rasterkraftmikroskopie [2] zu nennen, die die Abbildung von Oberflächenstrukturen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe bis hin zu atomaren Größenordnungen gestatteten. Stimuliert durch diesen Erfolg rückte auch die Detektion und Manipulation einzelner Moleküle mithilfe von optischen Verfahren in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Als ein erster Schritt in diese Richtung kann die Speicherung einzelner Ionen in elektromagnetischen Potentialfallen angesehen werden, die die Beobachtung quantenoptischer Effekte mit hoher Frequenzpräzision ermöglichten [3, 4].

Die Geburtsstunde der Einzelmolekülspektroskopie in kondensierter Phase kann auf das Jahr 1989 datiert werden, als es W. E. Moerner und L. Kador gelang, das Absorptionssignal eines einzelnen, in einen *p*-Terphenyl-Kristall eingelagerten Pentacen-Moleküls zu detektieren [5]. Das Experiment basierte auf einer Frequenz/Stark-Doppelmodulationstechnik zur Reduzierung des Untergrundsignals unter Ausnutzung des großen molekularen Absorptionsquerschnitts und des

Prinzips der spektralen Selektion bei kryogenen Temperaturen. Die Einführung der methodisch weitaus einfacheren und untergrundfreien Fluoreszenzanregungsspektroskopie von M. Orrit und J. Bernard am gleichen Probensystem im darauffolgenden Jahr verhalf der Einzelmolekülspektroskopie zu ihrem endgültigen Durchbruch [6]. Hier wurde ebenfalls bei tiefen Temperaturen die Absorption einzelner Moleküle indirekt über ihre Stokes-verschobene Fluoreszenz gemessen. Das deutlich höhere Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu den direkten Absorptionsexperimenten beruhte dabei auf der effektiven Abtrennung des gestreuten Anregungslichts mithilfe geeigneter optischer Filter. Aufgrund der großen spektralen Stabilität des Einzelmolekülsignals konnten auf diese Weise in kurzen zeitlichen Abständen verschiedene quantenoptische Phänomene wie Photonen-Antibunching [7] und -Bunching [8], Singulett-Triplett-Quantensprünge [9], Zwei-Photonen-Absorption [10] sowie der dynamische Stark-Effekt [11] nachgewiesen werden.

Kurze Zeit nach den ersten Tieftemperaturexperimenten konnte die Fluoreszenzdetektion auch auf Raumtemperatur ausgedehnt werden, zunächst in Lösung [12, 13] und anschließend an immobilisierten Molekülen mithilfe von Nah- [14] und Fernfeldmethoden [15, 16]. Da unter diesen Bedingungen die spektrale Selektion einzelner Moleküle nicht mehr möglich ist, darf sich nur noch ein einziger Absorber im Anregungsvolumen befinden (räumliche Selektion). In diesem Zusammenhang hat sich die konfokale Fluoreszenzmikroskopie als eine, vielleicht sogar die Methode der Wahl für die Durchführung einzelmolekülspektroskopischer Untersuchungen herausgestellt. Ihre vergleichsweise einfache Realisierung und große Fortschritte in der Effizienz der Detektionsgeräte haben die Einzelmoleküldetektion einer großen Zahl an Wissenschaftlern in Biologie, Chemie und Physik zugänglich gemacht. Neben der Beobachtung von diversen quantenoptischen Phänomenen bei Raumtemperatur [17–22] konnten mit dieser Technik jetzt auch biologische Moleküle in ihren natürlichen Umgebungen untersucht werden [23–25]. Die rasante Entwicklung der Methode wurde in den letzten Jahrzehnten in zahlreichen Übersichtsartikeln [26–31] und diversen Büchern [32–34] beschrieben.

Trotz der experimentell einfacheren Durchführung der Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur sind Tieftemperaturexperimente nach wie vor von großem Interesse. Sie besitzen ein deutlich höheres spektrales Auflösungsvermögen, da die optischen Übergänge der untersuchten Moleküle ohne Beteiligung von Matrixphononen erfolgen können. In Kombination mit einer geeigneten Aufnahme- und Analyseverfahren können dadurch sogar bis zu 100000 einzelne Moleküle inner-

---

halb kürzester Zeit optisch abgefragt werden [35, 36]. Daneben sind bei tiefen Temperaturen dynamische Prozesse oftmals eingefroren, womit die Charakterisierung der beobachteten Phänomene erleichtert wird. Neben spektraler Selektion, die aufgrund der benötigten schmalen und stabilen Absorptionslinien nur für einige wenige Chromophor/Matrix-Kombinationen anwendbar ist [26, 29, 32, 35, 37], besteht selbstverständlich auch die Möglichkeit der räumlichen Trennung bei tiefen Temperaturen. Dadurch lassen sich die hohen Anforderungen der frequenzselektiven Methode an das untersuchte Probensystem aufheben und beliebige, ausreichend fluoreszierende Moleküle spektroskopisch untersuchen. In diesem Zusammenhang hat sich aufgrund ihrer herausragenden photophysikalischen Eigenschaften die Klasse der Rylenfarbstoffe als besonders geeignet erwiesen. Neben hohen Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen die meisten Chromophore zusätzlich schmale Nullphononenlinien in den unterschiedlichsten Wirtsmaterialien [35, 38–44].

In einen Festkörper eingelagerte Gastmoleküle können allgemein als empfindliche Sonden ihrer lokalen Umgebung angesehen werden. Dabei ist mit dem Übergang vom Ensemble zum einzelnen Absorber ein beträchtlicher Informationsgewinn verbunden. Zeitliche Fluktuationen vieler Messgrößen können direkt nachgewiesen werden, wohingegen im Ensemble individuelle Beiträge durch die Mittelung über viele Moleküle verdeckt sind. Darüber hinaus liefern Einzelmolekülexperimente im Gegensatz zu Ensembleuntersuchungen die Verteilung molekularer Parameter, was unter bestimmten Umständen etwaige Korrelationen direkt aufzeigt. Beispiele für den Einsatz eines einzelnen Moleküls zur Untersuchung seiner unmittelbaren Umgebung sind die Beobachtung von spektraler Diffusion [45, 46] und Fluoreszenzblinken [47], die aktive optische Manipulation [48] und das Schalten von Chromophoren [49], die Messung des Stark-Effektes [50] sowie die Beobachtung des Übergangs zwischen lokalisierten und delokalisierten elektronischen Zuständen in molekularen Aggregaten [51, 52] und natürlichen Lichtsammelkomplexen [53–56]. In der jüngeren Vergangenheit haben manche dieser Wirt-Gast-Wechselwirkungen sogar Anwendung in der Entwicklung neuer Mikroskopietechniken gefunden. So konnte z.B. durch die gezielte Induzierung von Fluoreszenzblinken über die lokalen Redoxeigenschaften eines Farbstoffes eine Auflösung weit unterhalb des Beugungslimits erzielt werden [57–59].

Obwohl die erste erfolgreiche Detektion einzelner Moleküle auf der direkten Absorption bei tiefen Temperaturen beruhte [5], dauerte es mehr als 20 Jahre bis entsprechende Experimente auch bei Raumtemperatur realisiert werden konnten [60–63]. Die Ursache dafür liegt in den vergleichsweise kleinen Absorptionsquer-

schnitten der optischen Übergänge bei Raumtemperatur begründet, der die Bestimmung des sehr kleinen Absorptionssignals gegenüber dem Photonenrauschen der Anregungslichtquelle erschwert. Erst die effektive Unterdrückung des Untergrundsignals mithilfe spezieller Mikroskopietechniken [60, 63] und Detektoren [61, 62] machten einen direkten Nachweis der Absorptionsprozesse im einzelnen Molekül bei Raumtemperatur möglich. Im Vergleich zu den etablierten fluoreszenzbasierten Einzelmolekültechniken muss sich die Anwendung dieser Methoden in den verschiedenen Teilgebieten der Naturwissenschaften allerdings erst noch in der Zukunft beweisen.

Ein allgegenwärtiges auf der Wechselwirkung von Licht und Materie beruhendes Phänomen ist der Transport von Anregungsenergie zwischen räumlich isolierten Chromophoren. Das vielleicht prominenteste Beispiel für elektronischen Energietransfer tritt in der Photosynthese von Pflanzen und bakteriellen Mikroorganismen auf [64–66]. Hier wird die Anregungsenergie von den Lichtsammelkomplexen absorbiert und dann sehr schnell und effizient an das entsprechende Reaktionszentrum weitergeleitet, wo letztendlich die Speicherung in Form von chemischer Energie erfolgt. Die verschiedenen Lichtsammelkomplexe bestehen dabei aus einer Ansammlung von mehreren Chromophoren, die durch die Einlagerung in ein Proteingerüst eine feste geometrische Anordnung zueinander besitzen. Ein Ziel heutiger Forschung im Bereich elektronischer Eigenschaften von Materialien ist die Imitation dieses Prozesses und dessen Nutzbarmachung in technischen Anwendungen, wie z.B. organischen Solarzellen [67] und lichtemittierenden Dioden [68, 69]. Nach der Nuklearkatastrophe von Fukushima am 11. März 2011 und dem damit einsetzenden Umdenken in der Energiepolitik Deutschlands<sup>1</sup> erscheint ein detailliertes Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen sogar noch wichtiger.

Als eine wirkungsvolle Methode für die Untersuchung der Energietransferprozesse in natürlichen Lichtsammelkomplexen hat sich die Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen erwiesen, da hier selbst chemisch identische Chromophore noch frequenzselektiv adressiert werden können [53–56]. Allerdings sind die zugrunde liegenden elektronischen Wechselwirkungen infolge der Vielzahl an beteiligten Chromophoren äußerst komplex, was ihre Aufklärung erschwert. In diesem Zusammenhang hat sich in der jüngeren Vergangenheit das Studium von einfacheren Modellverbindungen, wie z.B. bichromophoren Donor-Akzeptor-Diaden

---

<sup>1</sup>Am 30. Juni 2011 wurde vom Deutschen Bundestag das „Dreizehnte Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes“ beschlossen, das die stufenweise Abschaltung aller deutschen Kernkraftwerke bis zum Jahr 2022 regelt. Im Zuge dessen soll der Anteil erneuerbarer Energien am Gesamtstromverbrauch Deutschlands auf 35% steigen.

---

[70–76], als vorteilhaft gezeigt. Bei einigen dieser Verbindungen ist es gelungen, die experimentell gefundenen Energietransfereigenschaften quantitativ mit theoretischen Vorhersagen im Rahmen des einfachsten nur denkbaren Modells zu ihrer Beschreibung, der Förster-Theorie [77], zu vergleichen. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse hofft man letztendlich auf die in den komplexeren Lichtsammelkomplexen vorliegenden Verhältnisse schließen zu können.

Eine aktuell sehr kontrovers diskutierte Frage betrifft den möglichen Einfluss von Quantenkohärenzen zu Energietransferprozessen in konjugierten Polymeren [78, 79] und photosynthetischen Antennenproteinen [80–83]. Die jüngste Entwicklung ultraschneller Spektroskopietechniken und ihre Anwendung auf eben diese Systeme lieferte Hinweise für einen solchen Beitrag von Tief- bis Raumtemperatur. Derzeit wird angenommen, dass die damit verbundenen Prozesse die Transfereffizienz infolge von Interferenzeffekten signifikant erhöhen und somit die Anregungsenergie über weite Strecken ohne größere Verluste transportiert werden kann [84, 85]. Die entsprechenden Verbindungen sind dabei alle im sogenannten „intermediären“ Kopplungsbereich angesiedelt für den sich die elektronische Anregung wie im Grenzfall „schwacher“ Kopplung „hüpfend“ zwischen den einzelnen Chromophoren bewegt, allerdings ohne die Phaseninformation der Ausgangswellenfunktion vollständig zu verlieren. In Anbetracht dessen ist ein detailliertes Verständnis der die Übergänge zwischen beiden Grenzfällen verursachenden Mechanismen von großer Bedeutung. Jedoch stellt sich in diesem Zusammenhang eine quantitative Erklärung der experimentellen Zusammenhänge, bedingt durch die Größe und Komplexität der untersuchten Systeme, oftmals als schwierig heraus.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Übergang zwischen „starker“ und „schwacher“ elektronischer Kopplung mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen genauer untersucht. Aus kürzlich veröffentlichten Einzelmolekülstudien an natürlichen Lichtsammelkomplexen [56] und molekularen Aggregaten [51, 52] war bekannt, dass das Verhältnis der mit der Einlagerung in ein Wirtsmaterial verbundenen statischen Unordnung zur zwischen den Chromophoren wirkenden elektronischen Kopplungsstärke das ausschlaggebende Kriterium für das beobachtete spektroskopische Verhalten ist. Allerdings waren diese Experimente jeweils nur auf einziges Modellsystem und damit auch eine feste elektronische Wechselwirkung beschränkt, so dass ein tieferer Einblick bezüglich des Einflusses der Umgebung auf das entsprechende Kopplungsverhalten verwehrt blieb. Aus diesem Grund wurde eigens eine homologe Reihe von oligo(*p*-Phenylen)-verbrückten Perylendiimid-Dimeren synthetisiert, in der sich die elektronische Kopplungsstärke

ke infolge der unterschiedlichen Chromophor-Chromophor-Abstände definiert ändert. Einzelne Moleküle dieser Verbindungen wurden in amorphen Polymerfilmen immobilisiert und mithilfe eines Tieftemperatur-Konfokalmikroskops, das zuvor an die experimentellen Erfordernisse angepasst worden war, spektroskopisch untersucht. Auf diese Weise wurden sowohl Fluoreszenzanregungsspektren als auch Fluoreszenzabklingkurven einzelner Moleküle aufgenommen, die eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Kopplungsmechanismen erlaubten. Um die experimentellen Ergebnisse besser einordnen zu können, wurden zusätzlich quantenchemische Berechnungen zu den entsprechenden Dimeren in der AG Köhn (Universität Mainz) durchgeführt.

Neben der homologen Reihe an oligo(*p*-Phenylen)-verbrückten Perylendiimid-Dimeren wurde noch ein weiteres multichromophores System, das von der AG Müllen (MPI für Polymerforschung, Mainz) synthetisiert worden war [86], mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen charakterisiert. Es handelt sich dabei um eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung, bestehend aus einer zentralen Perylendiimid- und zwei peripheren Terrylendiimid-Einheiten. Im ersten Schritt wird die Anregungsenergie vom Zentrum des Moleküls zu seiner Peripherie übertragen. Dass darüber hinaus mit großer Wahrscheinlichkeit auch Energietransfer zwischen den beiden Akzeptor-Einheiten stattfindet, konnte bereits von Fückel et al. gezeigt werden [87, 88], allerdings waren die genauen Prozesse noch ungeklärt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Erkenntnisse bezüglich der Energietransfermechanismen in dieser Verbindung gewonnen werden. Dafür wurde der Energietransferverlauf sowohl nach Anregung des zentralen Perylendiimid-Chromophors als auch nach direkter Anregung der peripheren Terrylendiimid-Einheiten mithilfe der Fluoreszenzemissions- und Fluoreszenzanregungsspektroskopie unabhängig voneinander untersucht.

Mit der zunehmenden Miniaturisierung in allen Bereichen von Naturwissenschaft und Technik müssen sich auch die herkömmlichen Messmethoden weiterentwickeln, da plötzlich Prozesse in den Fokus des Interesses rücken, die mit den existierenden Verfahren nicht mehr erfasst werden können. Als Beispiel hierfür sei die Temperaturbestimmung in einzelnen Zellen angeführt, wo bereits Unterschiede im Bereich einiger weniger °C über die biologischen Abläufe entscheiden [89, 90]. Als eine vielversprechende Methode hat sich in diesem Zusammenhang die Fluoreszenzthermometrie erwiesen, die die absolute Temperatur anhand der Fluoreszenzintensität bestimmter optischer Übergänge in Selten-Erd-Ionen bzw. organischen Farbstoffmolekülen infolge der thermischen Besetzung der beteiligten Zustände misst [91–93]. Allerdings wird dabei trotz des teilweise hohen räumlichen

---

Auflösungsvermögens immer noch die Fluoreszenz vieler Moleküle bzw. Teilchen zur Bestimmung der Temperatur herangezogen. Eine weitere Verbesserung der lokalen Sensitivität kann nur durch die Reduzierung der Zahl an verwendeten Messsonden realisiert werden. Das ultimative Limit stellt in diesem Zusammenhang die erfolgreiche Übertragung des Messprinzips auf die Einzelmolekülebene dar.

Grundvoraussetzung dafür ist der experimentelle Nachweis der thermischen Besetzung der molekularen Schwingungszustände am einzelnen Molekül. Dies kann durch die Detektion von anti-Stokes-Fluoreszenz im Rahmen von Ein-Photonen-Absorptionsprozessen realisiert werden [94–96]. Darüber hinaus muss die Existenz eines hohen und stabilen Fluoreszenzsignals über einen großen Zeit- und Temperaturbereich gewährleistet sein. Als am vielversprechendsten stellte sich in diesem Zusammenhang das vielleicht am besten mit der Einzelmolekülspektroskopie charakterisierte Wirts-Gast-System, Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall, heraus. Neben einer hohen Fluoreszenzintensität besticht es durch eine überaus hohe Photo- und spektrale Stabilität von kryogenen Bedingungen [41, 97, 98] bis hoch zu Raumtemperatur [18, 99]. Aus früheren Studien war bereits bekannt, dass mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Konfokalmikroskop einzelne Moleküle über einen großen Temperaturbereich untersucht werden können [100, 101]. Diese Tatsache wurde in der Folge ausgenutzt, um die Temperaturabhängigkeit der thermischen Besetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand im Temperaturintervall von 209 K bis 311 K zu bestimmen und eine Aussage im Hinblick auf die Realisierung der Einzelmolekülthermometrie treffen zu können.

Die nachfolgende Darstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und der dabei erzielten Ergebnisse ist wie folgt aufgebaut. In Kapitel 2 werden die zum Verständnis der Experimente und deren Analyse benötigten theoretischen Grundlagen gelegt. Neben den auf der Wechselwirkung organischer Farbstoffmoleküle mit Licht basierenden und bei Einlagerung in einen Festkörper existierenden photophysikalischen Prozesse wird ein besonderes Augenmerk auf die elektronische Kopplung in bichromophoren Systemen gelegt, bevor abschließend die Grundlagen der Einzelmolekülspektroskopie diskutiert werden. Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau und der Probenpräparation. Nach einer ausführlichen Beschreibung der verwendeten Anregungslichtquellen und des konfokalen Fluoreszenzmikroskops werden noch kurz die für die Ensembleuntersuchungen benutzten Spektrometer sowie die Herstellung der verschiedenen Probensysteme besprochen. Danach folgt in Kapitel 4 die Darstellung der für die multichromophoren Systeme erhaltenen Ergebnisse mit anschließender Diskus-

sion. Den Anfang macht eine grundlegende Beschreibung der untersuchten Verbindungen, worauf eine ausführliche Darstellung des im Experiment gefundenen spektroskopischen Verhaltens der oligo(*p*-Phenylen)-verbrückten Perylendiimid-Dimere folgt. Der letzte Teil befasst sich mit den Energietransfermechanismen in der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung. Kapitel 5 widmet sich der thermischen Besetzung der molekularen Schwingungszustände im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand. Zu Beginn wird die dem Probensystem Terrylen in *p*-Terphenyl zugrunde liegende Struktur erläutert, da diese eng mit seinen hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften verknüpft ist. Anschließend rückt der experimentelle Nachweis der thermischen Besetzung der molekularen Schwingungszustände in den Fokus des Interesses, bevor abschließend die damit verbundene Temperaturabhängigkeit im Detail beschrieben und die potentielle Anwendung als Einzelmolekülthermometer diskutiert wird. Die Arbeit schließt in Kapitel 6 mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse.



# 2

## Theoretische und experimentelle Grundlagen

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Im ersten Teil werden zunächst einige photophysikalische Prozesse organischer Farbstoffmoleküle diskutiert (Kapitel 2.1), bevor im Anschluss allgemeine Betrachtungen zur optischen Spektroskopie im Festkörper angestellt werden (Kapitel 2.2). Da sich der Großteil dieser Arbeit mit den spektroskopischen Eigenschaften multichromophorer Systemen beschäftigt, werden im dritten Teil die für das Verständnis der experimentellen Beobachtungen benötigten physikalischen Grundlagen diskutiert (Kapitel 2.3). Das zentrale Element bildet dabei die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren, deren Einfluss und Auswirkung auf die betrachteten Systeme mithilfe von theoretischen Modellen verstanden werden kann. Die Mehrheit der durchgeführten Experimente basiert auf einzelmolekülspektroskopischen Methoden. Aus diesem Grund werden zum Abschluss des Kapitels die damit verbundenen Vorteile sowie ihre experimentelle Realisierung besprochen (Kapitel 2.4).

## 2.1 Wechselwirkung von Licht mit organischen Farbstoffmolekülen

### 2.1.1 Optische Übergänge eines Farbstoffmoleküls

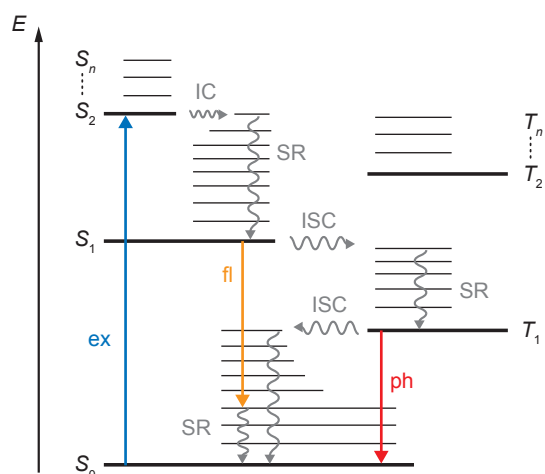


Abbildung 2.1: Jablonski-Termschema für die vibronischen Zustände eines organischen Farbstoffmoleküls. Die Schwingungsgrundzustände der elektronischen Niveaus sind als dicke, die schwingungsangeregten Zustände als dünne Linien dargestellt (aus [87]).

Die wichtigsten optischen Übergänge eines organischen Farbstoffmoleküls sind in Abb. 2.1 anhand eines Jablonski-Termschemas gezeigt. Ohne äußere Lichteinwirkung befindet sich das Molekül bei Raumtemperatur ( $kT/hc \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) in seinem elektronischen Singulett-Grundzustand  $S_0$ . Die Besetzung der Schwingungszustände  $S_0(v_j)$  ist dabei im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik gegeben [102]:

$$P_j = \frac{\exp(-\frac{E_j}{kT})}{\sum_{k=0}^n \exp(-\frac{E_k}{kT})} \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet  $P_j$  die Wahrscheinlichkeit, einen Zustand mit Energie  $E_j$  bei der Temperatur  $T$  zu besetzen. Die Population höherer elektronischer Singulett-Zustände  $S_{i \neq 0}$  gelingt durch Absorption eines Photons geeigneter Energie. In Abb. 2.1 wird das Molekül in den zweiten elektronisch angeregten Singulett-Zustand  $S_2$  überführt (blauer Pfeil). Von dort geht es über interne Konversion (*internal conversion*, IC) sehr schnell ( $10^{11}$ - $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), strahlungslos in den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  (Regel von Kasha [103]). Anschließend erfolgt, ebenfalls innerhalb von Femto- bis Pikosekunden, strahlungslose Schwingungsrelaxation (SR) in niedrigere Schwingungszustände  $v'_k$  des  $S_1$ -Niveaus. Darauf-

hin wird die Besetzung der verschiedenen Schwingungszustände von  $S_1$  von der Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) bestimmt [104, 105]. Aus dem  $S_1(v'_k)$ -Zustand hat das Molekül nun mehrere Möglichkeiten, wieder in den elektronischen Singulett-Grundzustand  $S_0$  zurückzukehren.

Dieser Prozess kann z.B. unter der Aussendung eines Photons mit einer Übergangsrate von  $10^7$ - $10^{10} \text{ s}^{-1}$  ablaufen (Fluoreszenz, oranger Pfeil). Der Übergang kann dabei in den Schwingungsgrundzustand von  $S_0(v_0)$  oder einen angeregten Schwingungszustand  $S_0(v_{j \neq 0})$  erfolgen. Die zugehörige Wahrscheinlichkeit ist durch die jeweiligen Franck-Condon-Faktoren gegeben, die den Quadraten der Überlappungsintegrale der am Übergang beteiligten Kernwellenfunktionen im Grund- und angeregten Zustand entsprechen [106–108]:

$$F_{v_j, v'_k} = \left| \langle \chi_{v_j}^0(\vec{Q}) | \chi_{v'_k}^*(\vec{Q}) \rangle \right|^2 = |X_{v_j, v'_k}|^2 \quad (2.2)$$

Das Fluoreszenzlicht ist wie im vorliegenden Beispiel (Abb. 2.1), generell gegenüber dem Anregungslicht zu niedrigeren Energien (höheren Wellenlängen) verschoben (Stokes-Verschiebung), was seine effektive Abtrennung ermöglicht (siehe Kapitel 2.4.3).

Darüber hinaus kann der Übergang in den elektronischen Singulett-Grundzustand  $S_0$  auch strahlungslos durch innere Konversion erfolgen. Dieser Prozess spielt bei den in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffmolekülen allerdings nur eine untergeordnete Rolle. Ein weiterer Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz stellt der Übergang in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand  $T_1$  dar (*intersystem crossing*, ISC). Dieser ist zwar wegen der damit verbundenen Spin-Umkehr verboten, tritt aber dennoch infolge der Spin-Bahn-Kopplung mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auf. Die zugehörige Rate liegt im Bereich von  $10^6$ - $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Da auch die Rückkehr in den elektronischen Singulett-Grundzustand  $S_0$  spinverboten ist, besitzt der  $T_1$ -Zustand eine relativ lange Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden. In dieser Zeit emittiert das Molekül keine Fluoreszenz, es befindet sich in einer Dunkelphase. Die Entvölkerung des Triplett-Zustandes erfolgt bei den hier untersuchten Farbstoffmolekülen strahlungslos durch erneutes ISC. Der Prozess, bei dem der  $T_1$ -Zustand strahlend in den  $S_0$ -Zustand übergeht wird (Phosphoreszenz, roter Pfeil), ist für die Klasse der Rylenefarbstoffe sehr ineffektiv [109].

## 2.1.2 Absorption und Emission

Die Wechselwirkung eines Farbstoffmoleküls mit Licht kann mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie in einem semiklassischen Ansatz beschrieben werden. Hier wird das absorbierende Molekül quantenmechanisch und die Störung durch die elektromagnetische Lichtwelle klassisch betrachtet. Aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für dieses Problem resultiert Fermis Goldene Regel, die die Übergangsrates  $W_{f \leftarrow i}$  des Anfangszustandes  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$  für die Wechselwirkung mit einem Lichtfeld beschreibt [110]:

$$W_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \vec{E}_0 \langle \Psi_f | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \quad (2.3)$$

Hier entspricht  $\vec{E}_0$  der Amplitude des elektromagnetischen Feldes,  $\hat{\vec{\mu}}$  dem elektrischen Dipol-Operator und  $\rho(E_f)$  der Zustandsdichte der Endzustände. Die Größe

$$\vec{d} = \langle \Psi_f | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_i \rangle \quad (2.4)$$

innerhalb des Betragsquadrats von Gl. 2.3 wird auch als Übergangsdipolmoment bezeichnet [106–108]. Es spiegelt die Fähigkeit eines Moleküls wider, mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung zu treten.

Aus Gl. 2.3 folgt, dass optische Übergänge in Farbstoffmolekülen nur induziert werden können, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Sowohl das Übergangsdipolmoment (Gl. 2.4) als auch das Skalarprodukt aus elektromagnetischem Feldvektor und Übergangsdipolmoment müssen einen Wert von ungleich Null besitzen. Aus der ersten Bedingung resultieren die Auswahlregeln für optische Übergänge, während die zweite Bedingung eine Aussage über die relative Orientierung zwischen Übergangsdipolmoment und elektromagnetischem Feld macht.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass mit der semiklassischen Formulierung von Fermis Goldener Regel nur die Prozesse der stimulierten Absorption und Emission beschrieben werden können. Für die spontane Emission muss dagegen auf die Quantenelektrodynamik zurückgegriffen werden [111]. Über eine einfache Gleichgewichtsbetrachtung nach Einstein kann die Übergangsrates  $W_{f \leftarrow i}$  für die spontane Emission hergeleitet werden. Diese ist ebenfalls proportional zum Betragsquadrat des Skalarproduktes aus elektromagnetischem Feldvektor und Übergangsdipolmoment [107, 111].

Das Absorptions-Übergangsdipolmoment  $|\vec{d}_{\text{abs}}|$  ist direkt mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\tilde{\nu})$  verknüpft [108, 112]:

$$A = \int_{\text{Abs-Bande}} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{1}{3} S \sum_{\{i,f\}} P_i \left| \langle \Psi_f | \hat{\mu}_{\text{abs}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Das Integral auf der linken Seite von Gl. 2.5 wird als integrale Absorption  $A$  bezeichnet. Die Summation auf der rechten Seite erstreckt sich über alle Paare von Zuständen, deren Energiedifferenzen zu der Absorptionsbande beitragen, wobei  $P_i$  die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes  $\Psi_i$  ist (vgl. Gl. 2.1).  $S$  ist eine Konstante, die sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$S = \frac{2\pi^2 N_A \lg(e)}{hc\varepsilon_0} \approx 2.935 \cdot 10^{60} \text{ mol}^{-1} \text{ C}^{-2} \quad (2.6)$$

Der Faktor  $1/3$  resultiert aus einem Mittelungsprozess über die Orientierungen der Übergangsdipolmomente in Lösung. Für den Absorptionsprozess von  $S_0$  nach  $S_1$  gilt bei Raumtemperatur  $\sum P_i = 1$  (vgl. Kapitel 2.1.1), wodurch das zugehörige Absorptions-Übergangsdipolmoment direkt aus dem Extinktionsspektrum berechnet werden kann:

$$|\vec{d}_{\text{abs}}^{\text{solv}}| = \left| \langle \Psi_{S_1} | \hat{\mu}_{\text{abs}} | \Psi_{S_0} \rangle \right| = \sqrt{\frac{A}{3S}} \quad (2.7)$$

Der Einfluss des umgebenden Lösungsmittels auf den Betrag von  $|\vec{d}_{\text{abs}}|$  kann mithilfe seines Brechungsindex  $n$  berücksichtigt werden [113]:

$$|\vec{d}_{\text{abs}}^{\text{vac}}| = \sqrt{n} \cdot |\vec{d}_{\text{abs}}^{\text{solv}}| \quad (2.8)$$

Die Fläche, die dem Molekül für die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung zur Verfügung steht, ist durch den molekularen Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\tilde{\nu})$  definiert:

$$\sigma(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot \ln(10)}{N_A} \quad (2.9)$$

Hier ist  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient bei der Anregungsenergie  $\tilde{\nu}$  und  $N_A$  die Avogadro-Konstante.

Der Prozess der spontanen Emission aus dem ersten angeregten in den Singulett-Zustand



gehört einem einfach exponentiellen Zerfall mit der Zerfallskonstante  $k_{\text{fl}}$  [114]:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-k_{\text{fl}} \cdot t) \quad (2.11)$$

Aus Gl. 2.11 folgt, dass sich das Molekül bei einer Vielzahl von Anregungszyklen, im Mittel nach der Zeit  $\tau_{fl} = (k_{fl})^{-1}$  wieder im elektronischen Grundzustand befindet. Nur  $1/e$  der Durchläufe dauert länger.  $\tau_{fl}$  gibt somit die durchschnittliche Zeit an, die ein Farbstoffmolekül im angeregten  $S_1$  Zustand verweilt. Sie wird deshalb auch als Fluoreszenzlebensdauer bezeichnet. In ihr sind alle möglichen Desaktivierungsprozesse des elektronisch angeregten Zustands zusammengefasst:

$$\tau_{fl} = (k_{fl})^{-1} = (k_r + k_{nr})^{-1} \quad (2.12)$$

Neben den strahlenden Übergängen  $k_r$  (*radiative*) gehen also auch alle strahlungslosen Relaxationsprozesse ( $k_{nr}$ , *nonradiative*) wie IC, ISC sowie Fluoreszenzlöschung (*quenching*) durch Stöße und Energietransfer zu anderen Molekülen (Kapitel 2.3.4) ein. Ein Maß für die Effizienz des Fluoreszenzprozesses spiegelt die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  wider, die das Verhältnis von emittierten ( $N_{fl}$ ) zu absorbierten ( $N_{abs}$ ) Photonen angibt:

$$\phi_{fl} = \frac{N_{fl}}{N_{abs}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.13)$$

Aus Gl. 2.13 folgt, dass in Abwesenheit strahlungsloser Relaxationsprozesse ( $\phi_{fl} = 1$ ) die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fl}$  identisch mit der strahlenden Lebensdauer ist.

---

## 2.2 Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von in Festkörpern immobilisierten Farbstoffmolekülen im Temperaturbereich von 1.2 - 311 K spektroskopisch untersucht. Zum Verständnis des unter diesen Bedingungen gefundenen Verhaltens werden im Folgenden die Grundlagen der optischen Spektroskopie im Festkörper diskutiert.

### 2.2.1 Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden

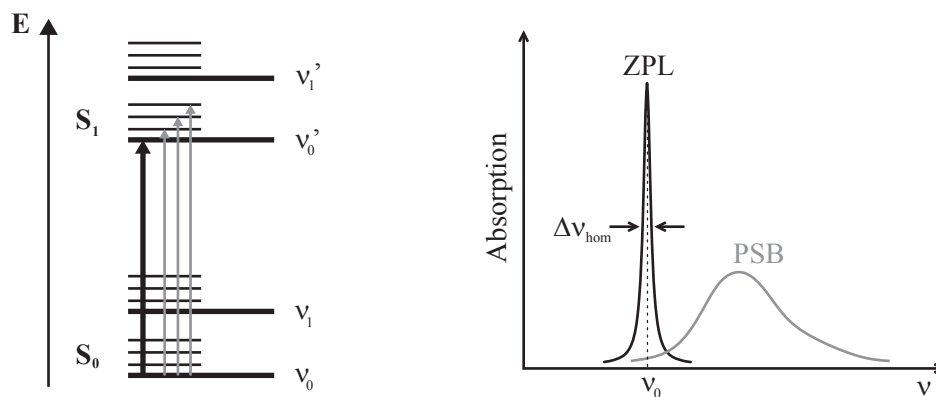


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Energieniveauschema und Absorptionsspektrum eines Farbstoffmoleküls in fester Matrix bei tiefen Temperaturen (nach [115]). Der rein elektronische Übergang (schwarz) führt zur ZPL, während Übergänge unter Beteiligung von Wirtphononen (grau) zur PSB führen.

In Abb. 2.2 sind die optischen Übergänge eines in einen Festkörper eingebetteten Farbstoffmoleküls anhand eines vereinfachten Energieniveauschemas dargestellt. Es zeigt den elektronischen Grundzustand  $S_0$  sowie den elektronisch angeregten Zustand  $S_1$ , die jeweils zwei Schwingungszustände  $v_0$  und  $v_1$  bzw.  $v_0'$  und  $v_1'$  beinhalten. Aufgrund der Einlagerung in eine feste Matrix, sind den Schwingungsniveaus jeweils noch eine Reihe weiterer Energiezustände überlagert, die von der Kopplung niederenergetischer Gitterschwingungen der Matrix (Phononen) an die elektronischen bzw. vibronischen Zustände herrühren [116–118]. Übergänge, die ohne Beteiligung von Wirtphononen erfolgen (schwarzer Pfeil), führen in den elektronischen Spektren zu Nullphononenlinien (*zero-phonon-lines*, ZPLs). Im Gegensatz dazu sind auch Übergänge möglich, die unter Erzeugung oder Vernichtung von Phononen verlaufen (graue Pfeile). Diese sind allerdings aufgrund der

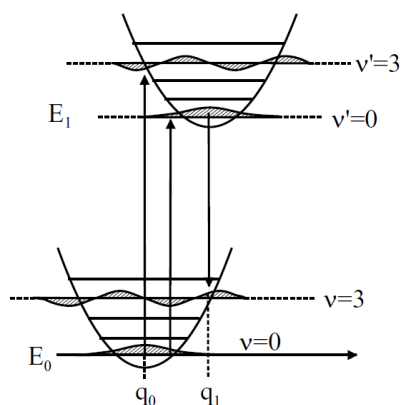


Abbildung 2.3: Potentialschema zur Erklärung des Auftretens der PSB im Rahmen des Konfigurationskoordinatenmodells (aus [119]).

sehr kurzen Lebensdauern der durch Elektron-Phonon-Kopplung hervorgerufenen Zustände so stark verbreitert, dass sie meistens nicht einzeln aufgelöst werden können. Vielmehr überlagern sie sich in den zugehörigen elektronischen Spektren zu einer einzigen, breiten Bande, der Phononenseitenbande (PSB). Bei sehr tiefen Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass weder vibronische noch phononische Zustände thermisch besetzt sind<sup>1</sup>. Der Absorptionsübergang erfolgt daher vom Schwingungsgrundzustand  $v_0$  des elektronischen Grundzustands  $S_0$ . Da Übergänge unter Beteiligung von Wirtsphononen eine höhere Energie erfordern als die rein elektronischen bzw. vibronischen (vgl. Abb. 2.2), sind in Absorptions- und Anregungsspektren die PSBn gegenüber den ZPLs zu höheren Frequenzen (kürzeren Wellenlängen) verschoben. Die Emissionsspektren weisen ein genau entgegengesetztes Verhalten auf.

Das Auftreten der PSB kann mithilfe eines Konfigurationskoordinatenmodells im Rahmen der linearen Elektron-Phonon-Kopplung erklärt werden [116, 117] (Abb. 2.3). Dabei wird angenommen, dass die Phononen unabhängig voneinander an die verschiedenen elektronischen und vibronischen Zustände des Farbstoffmoleküls ankoppeln ohne dabei die harmonische Potentialform zu stören. Übergänge aus der Gleichgewichtslage  $q_0$  des Grundzustandes finden als vertikale Übergänge statt, da elektronische Übergänge wesentlich schneller als die Bewegung der Atomkerne erfolgen (Franck-Condon-Prinzip [107, 108]). Die im Vergleich zum Grundzustand veränderte Ladungsverteilung führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage  $q_1$  des angeregten Zustands, woraus eine zunehmende Wahrscheinlich-

<sup>1</sup>Die Energieunterschiede der Schwingungsniveaus liegen in der Größenordnung von 100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , die der phononischen Zustände 10-200  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu beträgt die thermische Energie bei  $T = 1.2 \text{ K}$  nur ca. 1  $\text{cm}^{-1}$ .



keit der Anregung von Phononen, entsprechend der zugehörigen Franck-Condon-Faktoren (Gl. 2.2), resultiert. Für die Änderung der potentiellen Energie zwischen Grund- und angeregtem Zustand gilt [120, 121]:

$$\Delta V = \hbar\omega_0 + \sum_i a_i q_i + \frac{1}{2} \sum_i W_i q_i^2 \quad (2.14)$$

Hier entspricht der erste Term dem rein elektronischen Übergang (ZPL). Der zweite Term mit dem Kopplungsparameter  $a_i$  gibt die lineare Elektron-Phonon-Kopplung wieder und führt zu der oben diskutierten PSB. Der dritte Term mit dem Kopplungsparameter  $W_i$  berücksichtigt die quadratische Elektron-Phonon-Kopplung, die zu einer temperaturabhängigen Verbreiterung der ZPL durch Phasenrelaxationsprozesse führt (Kapitel 2.2.2).

Ein Maß für die Stärke der linearen Elektron-Phonon-Kopplung ist der Debye-Waller-Faktor  $\alpha_D$ , der das Verhältnis der Intensitäten von ZPL und zugehöriger PSB angibt [116]:

$$\alpha_D = \frac{I_{\text{ZPL}}}{I_{\text{ZPL}} + I_{\text{PSB}}} \quad (2.15)$$

Der Faktor  $\alpha_D$  kann folglich Werte zwischen 1 und 0 annehmen. Darüber hinaus ist  $\alpha_D$  auch von der Temperatur abhängig [117, 118]:

$$\alpha_D(T) = e^{-S \sum_i \coth\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)} \quad (2.16)$$

Hier ist  $\omega_i$  die Frequenz des an den Übergang koppelnden Phonons,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $S$  der Huang-Rhys-Faktor, der ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Phononen ist. Für den Fall, dass nur eine einzige Gittermode an den optischen Übergang ankoppelt, ist  $S$  eine anschauliche Größe, nämlich die Anzahl angeregter Phononen im Maximum der PSB. Für eine definierte lineare Elektron-Phonon-Kopplung kommt es folglich mit steigender Temperatur zu einer Übertragung der Intensität von ZPL auf PSB, die zu einer Abnahme des Debye-Waller-Faktors führt. Damit verbunden ist eine Veränderung der Linienform der PSB von Poisson- zu Gauß-förmig [116]. Diese Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_D$  ist neben der Verbreiterung (Kapitel 2.2.2) die Hauptursache für die Abwesenheit von ZPLs in den elektronischen Spektren bei höheren Temperaturen. Hier sind eine Vielzahl von Matrixphononen im Grundzustand thermisch aktiviert, so dass die ZPL unter der breiten PSB verschwindet (vgl. Abb. 2.4).

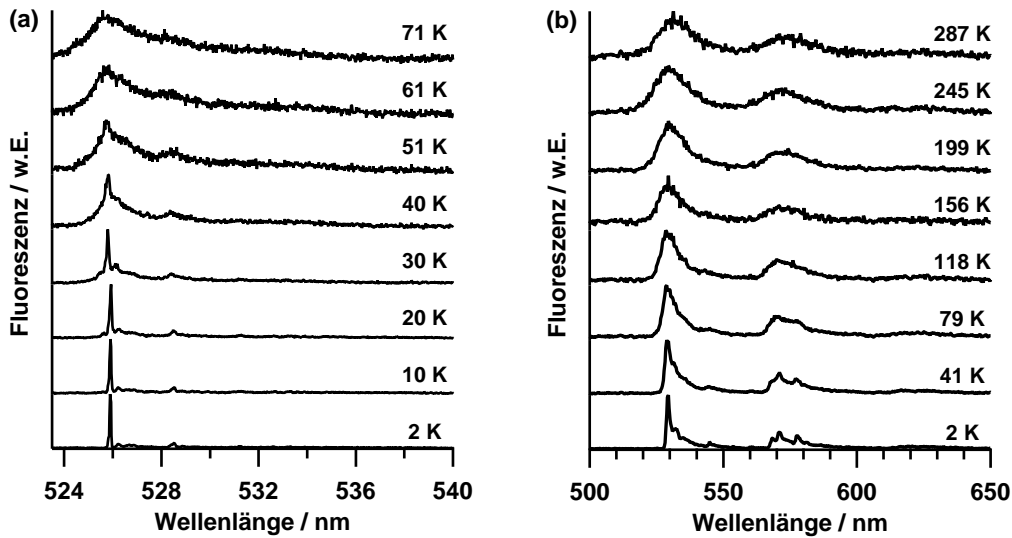


Abbildung 2.4: Serien von Fluoreszenzemissionsspektren identischer Farbstoffmoleküle (Perylendiimid in PMMA) in verschiedenen spektralen Auflösungen und Temperaturbereichen: (a) Hochofflösung ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ),  $T = 2 - 71 \text{ K}$ ; (b) Niedrigauflösung ( $20 \text{ cm}^{-1}$ ),  $T = 2 - 287 \text{ K}$  (aus [101]).

### 2.2.2 Die homogene Linienform

Die Linienbreite eines optischen Dipolübergangs ist aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation nicht beliebig klein, sondern durch die endliche Lebensdauer  $T_1$  des angeregten Zustandes bestimmt [106]. Dies führt in der Frequenzdomäne zu einer Lorentz-förmigen Verteilungsfunktion  $I(\nu)$ :

$$I(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_{\text{hom}}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_{\text{hom}}}{2}\right)^2} \quad (2.17)$$

Dabei ist  $\nu$  die Frequenz des anregenden Lichtfeldes,  $\nu_0$  die Frequenz des optischen Übergangs und  $\Delta\nu_{\text{hom}}$  seine volle Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM). Nach dem Heisenberg-Limit ist die minimale Halbwertsbreite durch die mittlere Lebensdauer  $T_1$  des angeregten Zustandes (longitudinale Relaxationszeit) gegeben:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi T_1} \quad (2.18)$$

Dabei sind in  $T_1$  alle Kanäle zusammengefasst, die zu einer spontanen Populationsrelaxation vom elektronisch angeregten in den Grundzustand führen. Dazu zählen in erster Linie die spontane Emission sowie alle strahlungslosen Relaxationsprozesse, aber auch Fluoreszenzlöschung und Energietransfer. Die bisher beschriebene, alleine durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmte, homogene Linienbreite ist allerdings nur für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  gültig. Bei endlichen Temperaturen

( $T > 0$  K) ist die Linie aufgrund von quasi-elastischer Streuung niederfrequenter Matrix-Phononen zusätzlich verbreitert (quadratische Elektron-Phonon-Kopplung) [117, 118]. Die Lorentz-förmige Verbreiterung wird durch eine zweite Zeitkonstante  $T_2^*$  beschrieben:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.19)$$

Der Zusammenstoß zwischen Phonon und Molekül bewirkt eine abrupte Phasenänderung der Wellenfunktion des angeregten Zustandes, weshalb  $T_2^*$  auch Phasenrelaxationszeit (transversale Relaxationszeit) genannt wird. Da diese Beiträge im zeitlichen Mittel für alle Moleküle gleich sind, bezeichnet man die Linie immer noch als homogen.  $T_2^*$  ist im Gegensatz zu  $T_1$ , infolge der nach der Bose-Einstein-Statistik mit steigender Temperatur rasch zunehmenden Phononenbesetzung, stark temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen ist jedoch die Dynamik der Wirtsmatrix oftmals soweit eingefroren, dass der Beitrag der reinen Phasenrelaxationszeit gegenüber der longitudinalen Relaxationszeit vernachlässigt werden kann ( $T_2^* \rightarrow \infty$ ). Die homogene Linienbreite ist in diesen Fällen in guter Näherung durch die Lebensdauer  $T_1$  des angeregten Zustandes (Gl. 2.18) bestimmt.

In elektronisch schwach gekoppelten multichromophoren Systemen (Kapitel 2.3.4) enthält die homogene Linienbreite bei tiefen Temperaturen zusätzliche Informationen über den Energietransferprozess von Donor- zu Akzeptor-Chromophoren. Der vom Energietransfer verursachte Depopulationskanal kann von den restlichen spontanen Relaxationsprozessen in  $T_1$  separiert werden und die homogene Linienbreite des Energiedonors ergibt sich damit zu:

$$\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{D}} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} + \frac{1}{2\pi \tau_{\text{EET}}} \quad (2.20)$$

$\tau_{\text{EET}}$  entspricht hierbei der Energietransferzeit von Donor zu Akzeptor. Ist der Energietransferprozess hinreichend effizient, ist also  $\tau_{\text{EET}}$  deutlich schneller als die verbleibenden Depopulationsprozesse in  $T_1$  und die zugehörige Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$ , dominiert der dritte Term aus Gl. 2.20. In diesen Fällen gilt in guter Näherung für die homogene Linienbreite des Energiedonors [73, 74, 76, 122]:

$$\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{D}} = \frac{1}{2\pi \tau_{\text{EET}}} \quad (2.21)$$

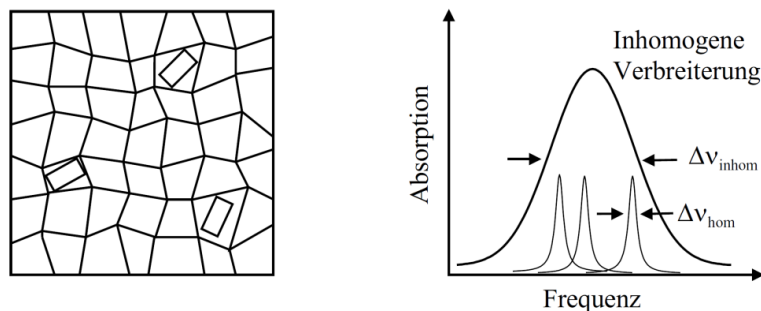


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der in realen Festkörpern vorliegenden inhomogenen Verteilungen/Verteilungen (aus [119]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die zugehörigen PSBn weggelassen.

### 2.2.3 Die inhomogene Verbreiterung

Bei Einlagerung in eine feste Matrix beeinflussen neben dynamischen Effekten statische Wechselwirkungen (elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionskräfte und mechanische Verspannungen) die optischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle. Diese sind nicht notwendigerweise homogen verteilt, woraus unterschiedliche Umgebungen für die Moleküle resultieren. Die Folge sind unterschiedliche Lösungsmittelverschiebungen (*solvent shift*) der optischen Übergänge [117].

Im Falle eines idealen Kristalls (perfektes Gitter) besitzen alle Gastmoleküle eine identische Umgebung und erfahren somit die gleiche Wechselwirkung. Sie besitzen folglich alle die gleiche Lösungsmittelverschiebung und ihre optischen Übergänge fallen zusammen. Die resultierende Linienbreite enthält nur homogene Beiträge und entspricht der Linienbreite eines einzelnen Chromophors  $\Delta\nu_{\text{hom}}$ . In der Realität existieren allerdings keine idealen Kristalle. Sie besitzen immer verschiedene Kristallbaufehler, weshalb die eingelagerten Moleküle unterschiedliche lokale Umgebungen besitzen. Darüber hinaus sind amorphe Festkörper wie Polymere und Gläser durch das Fehlen einer Fernordnung und dem daraus resultierenden Nichtgleichgewichtszustand definiert. Die Folge im Vergleich zum perfekten Gitter ist eine statistische Streuung der Übergangsfrequenzen um einen Mittelwert  $\nu_0$  mit Standardabweichung  $\sigma$  (Abb. 2.5). Ihre Verteilung wird in der Regel als Gaußförmig angenommen

$$P(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.22)$$

und die zugehörige Halbwertsbreite FWHM als inhomogene Linienbreite  $\Delta\nu_{\text{inhom}}$  bezeichnet:

$$\Delta\nu_{\text{inhom}} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma \quad (2.23)$$

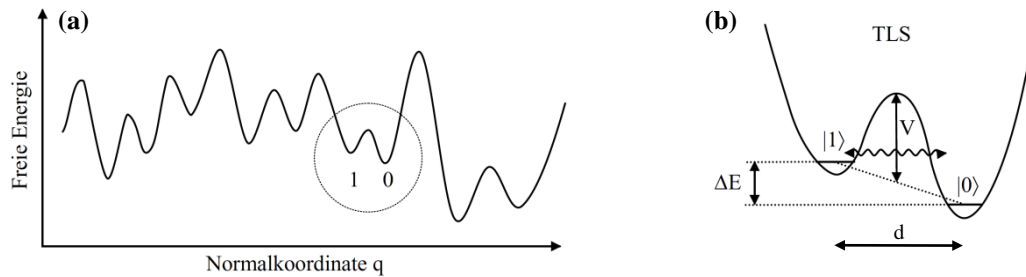


Abbildung 2.6: Das TLS-Modell (aus [119]). (a) Schnitt durch die unregelmäßige Potentialhyperfläche eines amorphen Festkörpers. Zur theoretischen Beschreibung werden die lokalen Minima paarweise zu TLS zusammengefasst. (b) Bestimmungsgrößen eines TLS (siehe Text).

Im Ensembleexperiment resultiert hieraus eine zusätzlich zur homogenen Linienform verbreiterte Spektrallinie. In Abhängigkeit der Wirtsmaterialien werden inhomogene Linienbreiten von einigen 10 GHz (reale Kristalle) bis zu über 10000 GHz (Polymere, Gläser) beobachtet [118]. Bei Raumtemperatur liegt im Allgemeinen die inhomogene Linienbreite  $\Delta v_{\text{inhom}}$  in der gleichen Größenordnung wie die durch lineare Elektron-Phonon-Kopplung verursachte homogene Linienbreite  $\Delta v_{\text{hom}}$  (vgl. Kapitel 2.2.2).

## 2.2.4 Spektrale Diffusion

Die im vorangegangenen Kapitel 2.2.3 beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Farbstoffmolekül und lokaler Umgebung sind nicht zwangsläufig zeitlich konstant. Die Folge ist eine sich mit der Zeit verändernde Übergangsfrequenz, die sog. spektrale Diffusion. In amorphen Festkörpern, wie den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Polymermatrizen, ist dieses Phänomen besonders ausgeprägt. Die theoretische Beschreibung erfolgt mithilfe des Modells der Zwei-Niveau-Systeme (*two-level-system*, TLS), das von Anderson [123] und Phillips [124] unabhängig voneinander vorgeschlagen wurde.

Aufgrund der fehlenden Fernordnung in amorphen Festkörpern besitzen viele Atome und Atomgruppen keine eindeutige Gleichgewichtslage. Die entsprechend komplizierte Potentialhyperfläche ist durch eine unregelmäßige Struktur mit vielen lokalen Minima charakterisiert. Ein Schnitt durch eine solche Potentialhyperfläche ist in Abb. 2.6 (a) gezeigt. Im TLS-Modell wird die komplexe Potentialhyperfläche durch einen Satz von Doppelmuldenpotentialen modelliert, die ihrerseits durch zwei gekoppelte harmonische Potentiale unterschiedlicher Tiefe beschrieben wer-

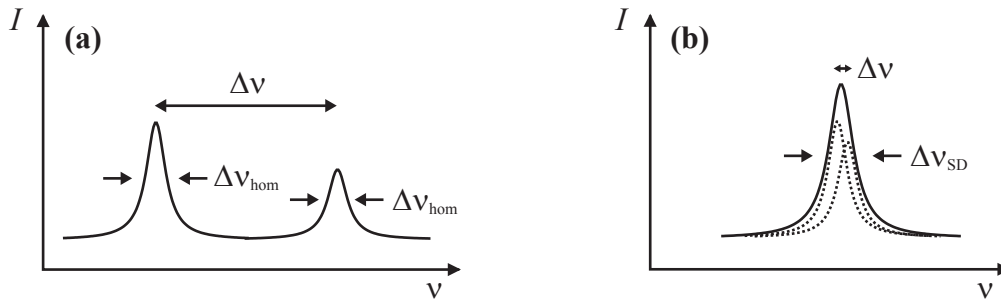


Abbildung 2.7: Mögliche Auswirkungen von schneller spektraler Diffusion ( $k_{\text{TLS}} > t_{\text{int}}$ ) auf das Spektrum (nach [119]): (a) Linienaufspaltung bei großer Frequenzverschiebung  $\Delta\nu > \Delta\nu_{\text{hom}}$ , (b) Linienverbreiterung bei kleiner Frequenzverschiebung  $\Delta\nu < \Delta\nu_{\text{hom}}$ .

den. Jedes dieser TLS ist durch eine Energieasymmetrie  $\Delta E$ , die Barrierehöhe  $V$  und den Abstand  $d$  entlang der Normalkoordinate  $q$  gekennzeichnet (Abb. 2.6 (b)). Die amorphe Natur des Festkörpers wird durch eine möglichst breite Verteilung der Parameter  $\Delta E$  und  $V$  berücksichtigt. Bei tiefen Temperaturen reicht im Allgemeinen die thermische Energie nicht aus, um die Potentialbarriere zu überwinden. Hier spielen Tunnelprozesse unter Beteiligung von Phononen (*phonon-assisted tunneling*, PAT) die entscheidende Rolle.

Der Übergang zwischen den verschiedenen Zuständen eines TLS kann eine Änderung des lokalen elektrischen Feldes am Ort des Farbstoffmoleküls hervorrufen, was wiederum eine Änderung der Übergangsfrequenz zur Folge hat. Wechselwirken viele TLS mit dem Gastmolekül, kommt es zu einer diffusionsartigen Bewegung der Absorptions- bzw. Emissionslinie. Die Stärke dieses Effektes ist von dem Verhältnis der TLS-Übergangsrates  $k_{\text{TLS}}$  zur inversen Aufnahmezeit des Spektrums  $t_{\text{int}}$  und von dem Ausmaß der Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  abhängig. Findet der TLS-Übergang im Vergleich zur Aufnahmezeit langsam statt ( $k_{\text{TLS}} < \frac{1}{t_{\text{int}}}$ ), ist bei der Aufnahme eines einzelnen Spektrums keine spektrale Diffusion sichtbar. Ist die durch den TLS-Übergang induzierte Frequenzverschiebung groß gegenüber der homogenen Linienbreite  $\Delta\nu_{\text{hom}}$ , können in aufeinanderfolgenden Spektren spektrale Sprünge beobachtet werden. Findet der TLS-Übergang im Vergleich zur Aufnahmezeit schnell statt ( $k_{\text{TLS}} > t_{\text{int}}$ ), werden über die verschiedenen TLS-Zustände gemittelte Spektren beobachtet. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden (Abb. 2.7). Ist die spektrale Verschiebung  $\Delta\nu$  gegenüber der Linienbreite groß, treten mehrere Linien im Spektrum auf, wogegen bei kleiner spektraler Verschiebung die einzelnen Positionen nicht mehr aufgelöst werden können, woraus eine effektiv verbreiterte Linie resultiert.

---

## 2.3 Elektronische Wechselwirkung in bichromophoren Systemen

Der Großteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den photophysikalischen Eigenschaften von multichromophoren Systemen. Die für das Verständnis der experimentellen Beobachtungen benötigten theoretischen Grundlagen werden im Folgenden ausführlich diskutiert. Dabei wird sich auf die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren beschränkt.

### 2.3.1 Elektronische Kopplung

Unter elektronischer Kopplung  $V$  soll allgemein die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei atomaren oder molekularen Systemen verstanden werden. Im weiteren Verlauf wird ausschließlich der Fall betrachtet, dass sich das eine System im elektronisch angeregten Zustand  $A^*$  und das andere im elektronischen Grundzustand  $B$  befindet bzw. umgekehrt. Die Wechselwirkung findet dann zwischen ihren Übergangsmomenten statt und kann konzeptionell als klassische Kopplung zweier Oszillatoren (z.B. über eine Feder) interpretiert werden [85, 125]. Das zugehörige Kopplungspotential wird quantenmechanisch durch folgendes Matrixelement beschrieben, wobei  $\hat{H}_{el}^{AB}$  dem Hamilton-Operator der elektronischen Schrödinger-Gleichung entspricht [64, 125, 126]:

$$V = \langle \Psi^{A^*B} | \hat{H}_{el}^{AB} | \Psi^{AB^*} \rangle \quad (2.24)$$

Die elektronische Kopplung setzt sich aus zwei sehr unterschiedlichen Anteilen zusammen, einer langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung  $V^{coul}$  und einer auf dem Pauli-Prinzip beruhenden Austauschwechselwirkung  $V^{exc}$ :

$$V = V^{coul} + V^{exc} \quad (2.25)$$

Letztere besitzt, aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des mit ihr verbundenen Überlapps der Wellenfunktionen, nur eine sehr kurze Reichweite. Die Auswirkungen der elektronischen Kopplung sind mitunter sehr unterschiedlich. Von einem allgemeinen Standpunkt aus betrachtet, werden durch sie Transportprozesse induziert. Hierbei können sowohl Anregungsenergien als auch Elektronen transportiert werden. Welcher Prozess dominiert, wird dabei von der Coulomb- bzw. Austauschwechselwirkung bestimmt. Singulett-Energietransfer

wird hauptsächlich von  $V^{\text{coul}}$  verursacht<sup>2</sup> [85, 125], während Elektronentransfer und Triplett-Energietransfer ihren Ursprung in  $V^{\text{exc}}$  haben [128–130].

Für die in dieser Arbeit relevanten Chromophorabstände (1.3 - 6.8 nm, siehe Kapitel 4.1) ist der Einfluss von  $V^{\text{exc}}$  vernachlässigbar [75]. Wenn im weiteren Verlauf von elektronischer Kopplung gesprochen wird, ist ausschließlich der Anteil der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung gemeint:

$$V \approx V^{\text{coul}} \quad (2.26)$$

Zur theoretischen Beschreibung der Auswirkungen der elektronischen Kopplung existieren verschiedene Modelle, deren Ausgangspunkt das Kopplungsmatrixelement aus Gl. 2.24 bildet. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Theorien gehen zurück auf die Wahl der Gesamtwellenfunktionen  $\Psi_{\text{tot}}$  ( $\Psi^{A^*B}$  bzw.  $\Psi^{AB^*}$ ) und den mit den Kopplungspotentialen  $V^{\text{coul}}$  verbundenen Näherungen. Neben dem einfachsten Fall der Kopplung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen (Kapitel 2.3.2) wird im Folgenden das elektronische Kopplungsverhalten im Rahmen eines vibronischen Kopplungsmodells (Kapitel 2.3.3) näher erläutert.

### 2.3.2 Die Kopplung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen

Der einfachste Fall einer elektronischen Wechselwirkung ist die Kopplung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen (Abb. 2.8). Dabei handelt es sich um ein allgemeines und weit verbreitetes Konzept, das z.B. bei Spin 1/2 Systemen Anwendung findet [131].

Für die Kopplung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen muss folgendes Eigenwertproblem gelöst werden:

$$\begin{pmatrix} E_A & V \\ V & E_B \end{pmatrix} \cdot \vec{x} = E \cdot \vec{x} \quad (2.27)$$

Die Einträge  $E_A$  und  $E_B$  auf der Hauptdiagonale repräsentieren dabei die Energie-

---

<sup>2</sup>Signifikante Beiträge von  $V^{\text{exc}}$  sind auf kleine Systemabstände ( $\ll 1$  nm) beschränkt (Dexter-Transfer) [127].



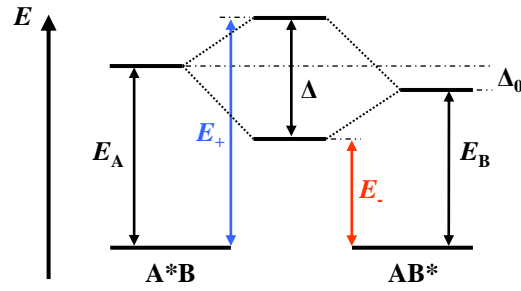


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Kopplungseinflusses im Falle der elektronischen Wechselwirkung von zwei optischen Zwei-Niveau-Systemen.  $E_A$  und  $E_B$  repräsentieren hierin jeweils die Energieeigenwerte der ungekoppelten Systeme  $A^*B$  und  $AB^*$ , während  $E_+$  und  $E_-$  die Energieeigenwerte der beiden gekoppelten Zwei-Niveau-Systeme darstellen.

eigenwerte der jeweils ungekoppelten Systeme  $A^*B$  und  $AB^*$

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\text{AB}} |\Psi^{A^*B}\rangle = E_A \cdot |\Psi^{A^*B}\rangle \quad (2.28)$$

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\text{AB}} |\Psi^{AB^*}\rangle = E_B \cdot |\Psi^{AB^*}\rangle \quad (2.29)$$

während auf der Nebendiagonale die elektronische Kopplungsstärke  $V$  (Gl. 2.24) steht. Für die anschließende Bestimmung der zugehörigen Eigenvektoren erweist es sich als vorteilhaft, den Energienullpunkt des betrachteten Problems neu zu definieren. Er wird so gewählt, dass er genau zwischen den Energieeigenwerten  $E_A$  und  $E_B$  der ungekoppelten Systeme liegt (Abb. 2.8):

$$\begin{pmatrix} E_A & V \\ V & E_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(E_A + E_B) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(E_A + E_B) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\frac{\Delta_0}{2} & V \\ V & +\frac{\Delta_0}{2} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

$$\Delta_0 = E_B - E_A \quad (2.31)$$

Da eine zur Einheitsmatrix proportionale Diagonalmatrix gegenüber dem Wechsel einer orthonormierten Basis invariant ist, muss im Folgenden nur die rechte Matrix aus Gl. 2.30 diagonalisiert werden:

$$\left| \begin{pmatrix} -\frac{\Delta_0}{2} - E & V \\ V & +\frac{\Delta_0}{2} - E \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (2.32)$$

Man findet für die beiden gekoppelten optischen Zwei-Niveau-Systeme

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\text{AB}} |\Psi_+\rangle = E_+ \cdot |\Psi_+\rangle \quad (2.33)$$

$$\hat{H}_{\text{el}}^{\text{AB}} |\Psi_-\rangle = E_- \cdot |\Psi_-\rangle \quad (2.34)$$

die Energieeigenwerte:

$$E_{+/-} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + 4V^2} \quad (2.35)$$

Der zugehörige energetische Abstand  $\Delta$  beträgt gerade:

$$\Delta = |E_+ - E_-| = \sqrt{\Delta_0^2 + 4V^2} \quad (2.36)$$

Die Bestimmung der zu den Eigenwerten gehörenden Eigenvektoren  $\vec{x}_+$  und  $\vec{x}_-$  gelingt nach vorheriger Variablentransformation:

$$\begin{pmatrix} -\frac{\Delta_0}{2} & V \\ V & +\frac{\Delta_0}{2} \end{pmatrix} = \varepsilon \cdot \begin{pmatrix} -\cos \theta & \sin \theta \\ \sin \theta & +\cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Hierbei nutzt man aus, dass jede symmetrische spurlose Matrix in eine 2x2-Drehmatrix überführt werden kann. Diese besitzt den Vorteil, dass aufgrund der mit ihr verbundenen Winkelbeziehungen die Additionstheoreme in den verschiedenen Rechenschritten angewendet werden können und auf diese Weise unnötig komplizierte Ausdrücke vermieden werden. Man findet für die Eigenvektoren:

$$\vec{x}_+ = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{x}_- = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

Für die zu den Energieeigenwerten  $E_{+/-}$  (Gl. 2.35) gehörenden Eigenzustände  $|\Psi_+\rangle$  und  $|\Psi_-\rangle$  folgt daraus:

$$|\Psi_+\rangle = \cos \frac{\theta}{2} \cdot |\Psi^{A^*B}\rangle + \sin \frac{\theta}{2} \cdot |\Psi^{AB^*}\rangle \quad (2.39)$$

$$|\Psi_-\rangle = -\sin \frac{\theta}{2} \cdot |\Psi^{A^*B}\rangle + \cos \frac{\theta}{2} \cdot |\Psi^{AB^*}\rangle \quad (2.40)$$

Der Winkel  $\theta$  ( $0 < \theta < \pi/2$ ) ist dabei direkt mit der elektronischen Kopplungsstärke  $V$  (Gl. 2.24) und dem Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Eigenwerten der ungekoppelten Systeme (Gl. 2.31) verknüpft:

$$\tan \theta = \frac{2V}{\Delta_0} \quad (2.41)$$

Daraus folgt, dass für  $V \ll \Delta_0$  ( $\theta \rightarrow 0$ ) die gekoppelten Zustände  $|\Psi_{+/-}\rangle$  durch die jeweils ungekoppelten Systeme  $|\Psi^{A^*B}\rangle$  bzw.  $|\Psi^{AB^*}\rangle$  beschrieben werden können, während im Grenzfall  $V \gg \Delta_0$  ( $\theta \rightarrow \pi/2$ ) eine Linearkombination der ungekoppelten Zustände vorliegt.

### 2.3.3 Das vibronische Kopplungsmodell

In den vorangegangenen Betrachtungen wurde vernachlässigt, dass molekulare im Gegensatz zu atomaren Systemen keine optischen Zwei-Niveau-Systeme darstellen. Sie besitzen neben dem rein elektronischen (0,0)-Übergang eine Vielzahl an vibronischen Zuständen (Abb. 2.1), die Einfluss auf die Gleichgewichtsgeometrien des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes besitzen. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die Klasse der Ryleneimid-Farbstoffe beim Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  eine nicht zu vernachlässigende Geometrieänderung aufweist [44]. Die damit verbundenen Auswirkungen auf das elektronische Kopplungsverhalten können im Rahmen eines vibronischen Kopplungsmodells berücksichtigt werden. Darin bestimmt die Stärke der elektronischen Kopplung  $V$  die im Experiment beobachteten photophysikalischen Eigenschaften. Die in dieser Arbeit verwendete Einteilung basierte ursprünglich auf phänomenologischen Gesichtspunkten und wurde bereits im Jahr 1965 von T. Förster vorgeschlagen [132]. Er unterteilte „starke“ und „schwache“ Kopplung anhand des Delokalisierungsgrades der elektronischen Wellenfunktion. Zusätzlich unterschied er zwischen verschiedenen Energietransferprozessen als Folge von „schwacher“ und „sehr schwacher“ Kopplung. Seit jener Zeit hat sich die allgemeine Terminologie auf diesem Gebiet leicht verschoben [68, 79, 83, 125, 133]. Dieser Tatsache wird durch die hier gewählte Klassifizierung Rechnung getragen. Ihre Grundlage bildet das im Ensembleexperiment beobachtete Absorptionsverhalten:

#### - „sehr starke“ elektronische Kopplung

Das gekoppelte System besitzt im Vergleich zu den einzelnen Komponenten eine vollständig andere vibronische Struktur. Die optischen Übergänge sind in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der Chromophore mitunter stark rot- bzw. blauverschoben. Die Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften werden hierbei auf eine vollständige Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_{el}$  zurückgeführt. Beispiele für ein solches Verhalten stellen konzentrierte Farbstofflösungen der Thionine und Rhodamine [132] sowie die Sandwich-Dimere des Biphenyls und Naphthalins dar [134].

#### - „starke“ elektronische Kopplung

Das gekoppelte System besitzt im Vergleich zu den einzelnen Komponenten eine ähnliche vibronische Struktur. Allerdings sind die optischen Übergänge in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der Chromophore entweder rot- oder blauverschoben. Für eine große Zahl an wechselwirkenden Spezies bildet

sich bei Ersterem ein J- [135] bei Letzterem ein H-Aggregat [136]. Die Delokalisierung der Anregungsenergie wird in diesen Fällen nicht vom elektronischen, sondern vom vibratorischen Anteil der Gesamtwellenfunktion bestimmt. Dabei bleibt die Phaseninformation (Kohärenz) zwischen den lokalen Anregungen erhalten.

- „schwache“ elektronische Kopplung

Das Absorptionsspektrum des gekoppelten Systems entspricht dem Summenspektrum der einzelnen Komponenten. Sowohl die vibronische Struktur als auch die Energien der optischen Übergänge bleiben erhalten. In diesen Fällen wird inkohärenter Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren diskutiert. Die Raten der beteiligten Prozesse können dabei im Rahmen von Fermi's Goldener Regel behandelt werden [125].

Die theoretische Beschreibung geht zurück auf Fulton und Gouterman [137, 138], deren Arbeiten von qualitativen Diskussionen über die Auswirkungen der elektronischen Kopplung in molekularen Dimeren inspiriert wurden [139–141]. Es werden chemisch identische Chromophor-Einheiten (A, B) angenommen, die sich bis auf einen zeitunabhängigen Energieunterschied  $\Delta_0$  der angeregten Zustände nicht unterscheiden. Die vollständige Schrödinger-Gleichung wird im Rahmen der Born-Oppenheimer-(BO)-Näherung gelöst [107, 108]:

$$\left( (\hat{H}_{\text{el}}^{\text{AB}}(\vec{r}; \vec{R}) + \hat{T}_{\text{K}}(\vec{R})) \right) \Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot}}(\vec{R}) \cdot \Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.42)$$

Dafür wird die Elektronen- von der Kernbewegung separiert und die System-Zustandswellenfunktion mittels eines Produktansatzes genähert:

$$\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R}) \approx \psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \chi(\vec{R}) \quad (2.43)$$

Hier ist  $\psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R})$  die rein elektronische Wellenfunktion, die parametrisch von der Position der Kerne abhängt und  $\chi(\vec{R})$  die entsprechende Wellenfunktion der Kernbewegung. In der einfachsten Näherung wird das Potential der Kernbewegung als harmonisch angenommen.

In Abb. 2.9 (a) ist die mit dem optischen Übergang verbundene Geometrieänderung für ein einzelnes Chromophor gezeigt. Die Verschiebung der Gleichgewichtslagen von Grund- und angeregtem Zustand ( $Q^0, Q^*$ ) ist dabei direkt mit den zugehörigen Relaxationsenergien ( $\lambda^0, \lambda^*$ ) verknüpft. Im Falle des Dimers werden die elektronischen Zustände der Chromophore ebenfalls im Rahmen des Modells

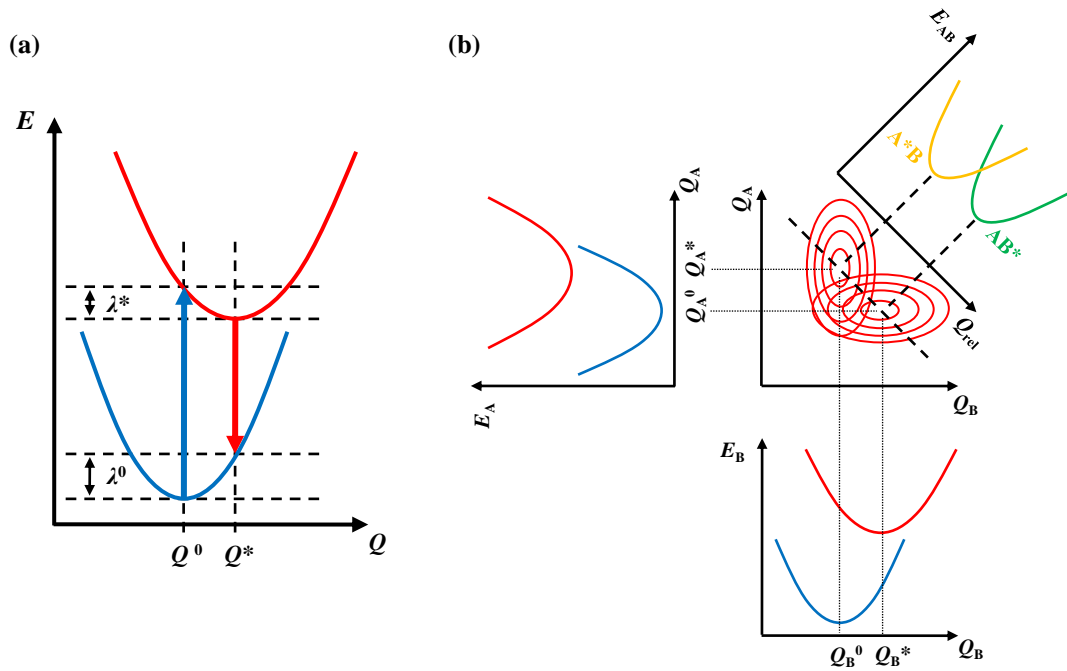


Abbildung 2.9: (a) Schematische Darstellung der mit dem optischen Übergang eines Chromophors verbundenen Geometrieänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand in Abhängigkeit der Kernkoordinate  $Q$ . Zusätzlich sind die beim Übergang in die Gleichgewichtspositionen gewonnenen Relaxationsenergien ( $\lambda^0$ ,  $\lambda^*$ ) eingezeichnet. (b) Potentialenergieflächen der beiden Chromophore eines Dimers im vibronischen Kopplungsmodell in Abwesenheit elektronischer Kopplung ( $V = 0$ ). Die eindimensionale Projektion der Relaxationskoordinate  $\vec{Q}_{rel}$  beschreibt den Übergang zwischen den Minima der Zustände  $\psi_{el}^{A^*B}$  und  $\psi_{el}^{AB^*}$ .

der verschobenen harmonischen Oszillatoren (*displaced harmonic oscillator model*) betrachtet. In Abwesenheit jeglicher Kopplung ( $V = 0$ ) können dabei folgende einfach angeregten Zustände eingenommen werden: Chromophor  $A^*$  ist angeregt, während sich  $B$  im Grundzustand befindet und umgekehrt. Diese Zustände entsprechen dann gerade den antisymmetrisierten Produkten der jeweiligen Monomer-Wellenfunktionen ( $\psi_{el}^{A^{(*)}}$ ,  $\psi_{el}^{B^{(*)}}$ ):

$$\psi_{el}^{A^*B} = \psi_{el}^{A^*} \psi_{el}^B \quad \text{und} \quad \psi_{el}^{AB^*} = \psi_{el}^A \psi_{el}^{B^*} \quad (2.44)$$

Die resultierenden Potentialenergieflächen sind in Abb. 2.9 (b) gezeigt. Darüber hinaus ist die eindimensionale Projektion entlang der Relaxationskoordinate  $\vec{Q}_{rel}$  gegeben, die den Übergang zwischen den Minima der Zustände  $\psi_{el}^{A^*B}$  und  $\psi_{el}^{AB^*}$  beschreibt:

$$\vec{Q}_{rel} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{Q}_A - \vec{Q}_B) \quad (2.45)$$

Die zugehörigen Potentialkurven sind durch die Reorganisationsenergie  $\lambda$  charakterisiert (Abb. 2.10 (a)). Sie entspricht dem vertikalen Energieunterschied der

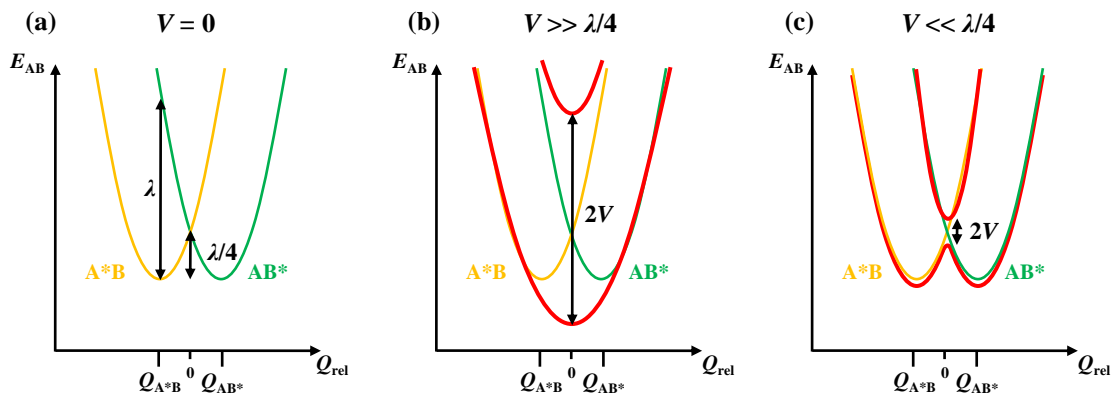


Abbildung 2.10: (a) Kenngrößen der Potentialkurven im vibronischen Kopplungsmodell in Abwesenheit elektronischer Kopplung ( $V = 0$ ).  $\lambda$  entspricht der Reorganisationsenergie und ist ein Maß für die strukturellen Änderungen der Chromophor-Einheiten beim Übergang von Grund- in angeregten Zustand und umgekehrt. (b), (c): Einfluss der Reorganisationsenergie auf die adiabatische Potentialform. In (b) ist die elektronische Wellenfunktion vollständig delokalisiert, während in (c) ein Doppelminimum-Potential für den unteren adiabatischen Zustand erhalten wird.

Potentiale am BO-Minimum und ist somit ein Maß für die strukturellen Änderungen der Chromophor-Einheiten beim Übergang von Grund- in angeregten Zustand (und umgekehrt). Es gilt:

$$\lambda = \lambda^0 + \lambda^* \quad (2.46)$$

Der Schnittpunkt der Potentialkurven entlang der Relaxationskoordinate  $\vec{Q}_{rel}$  liegt gerade bei  $\lambda/4$ . Für den Fall einer Wechselwirkung zwischen den Chromophoren dienen die elektronischen Zustände  $\psi_{el}^{A^*B}$  und  $\psi_{el}^{AB^*}$  (Gl. 2.44) als diabatische Basis (vgl. Anhang A.5.1). Die elektronische Kopplung  $V$  (Gl. 2.24) kann unter diesen Umständen in guter Näherung als konstant bezüglich der Relaxationskoordinate  $\vec{Q}_{rel}$  angenommen werden. Die Diagonalisierung des elektronischen Hamilton-Operators  $\hat{H}_{el}^{AB}(\vec{r}; \vec{R})$  in jedem Punkt liefert ein adiabatisches Potential, das für  $\vec{Q}_{rel} = 0$  eine vermiedene Überschneidung (*avoided crossing*) mit Energieaufspaltung  $2V$  besitzt (Abb. 2.10 (b), (c)). In diesem Punkt wären die diabatischen Zustände entartet. Die Gesamtform des adiabatischen Potentials ist vom Verhältnis der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  zur Reorganisationsenergie  $\lambda$  abhängig.

### 2.3.3.1 Einfluss der Reorganisationsenergie

Für den Fall  $V \gg \lambda/4$  erhält man ein einzelnes Minimum sowohl für den unteren als auch den oberen adiabatischen Zustand (Abb. 2.10 (b)). Der untere Zustand ist dabei gegenüber den diabatischen Potentialen eindeutig zu niedrigeren Energien verschoben und besitzt eine vollständig andere Kraftkonstante für die Bewegung der Kerne. Das daraus resultierende Absorptionsverhalten (Rotverschiebung, Verlust der vibronischen Struktur gegenüber dem Monomer) ist charakteristisch für eine „sehr starke“ elektronische Kopplung. Hier mischen die diabatischen Zustände  $\psi_{\text{el}}^{\text{A}^*\text{B}}$  und  $\psi_{\text{el}}^{\text{AB}^*}$  für fast alle Werte von  $\vec{Q}_{\text{rel}}$  und die elektronische Wellenfunktion  $\psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R})$  ist vollständig delokalisiert.

Anders verhält es sich für  $V \ll \lambda/4$ , wofür ein Doppelminimum-Potential für den unteren adiabatischen Zustand erhalten wird (Abb. 2.10 (c)). In der unmittelbaren Umgebung der Minima unterscheidet sich das adiabatische nur unmerklich vom diabatischen Potential und die Beimischung des zweiten diabatischen Zustandes ist vernachlässigbar. Die diabatischen Zustände mischen ausschließlich in der Nähe des Entartungspunktes. Da jedoch die optischen Eigenschaften ausschließlich vom BO-Minimum bestimmt werden, kann in guter Näherung angenommen werden, dass der Charakter der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R})$  dem einer vollständig auf einem Chromophor lokalisierten Anregung entspricht.

### 2.3.3.2 Kopplung der elektronischen (0,0)-Übergänge

In den vorangegangenen Betrachtungen wurden ausschließlich die Potentialkurven der Kernbewegung für die Beschreibung der elektronischen Kopplung verwendet, die entsprechenden Schwingungszustände wurden vernachlässigt. Letztere sind aber für das Verständnis eines „starken“ und „schwachen“ Kopplungsverhaltens und der zugehörigen spektroskopischen Eigenschaften unerlässlich.

Im Grenzfall  $V \ll \lambda/4$  ist jeder Schwingungszustand separat aufgespalten (Abb. 2.11). Da das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf Einzelmolekülexperimenten bei tiefen Temperaturen lag und in diesem Zusammenhang nur die elektronische Kopplung zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen abgefragt wurde, wird sich in den nachfolgenden Ausführungen einzig auf diese Wechselwirkung beschränkt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen effektiv wirksame Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  im Vergleich zur vollen Kopplungsstärke  $V$  noch um den zugehörigen Franck-

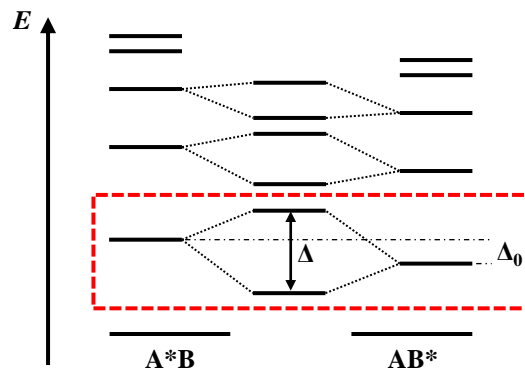


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der vibronischen Struktur molekularer Dimere. Im Grenzfall  $V \ll \lambda/4$  ist jeder Schwingungszustand durch die elektronische Kopplung separat aufgespalten. Da in den Einzelmolekülexperimenten bei tiefen Temperaturen nur die elektronische Kopplung zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen abgefragt wurde, kann sich auf ihre gegenseitige Wechselwirkung untereinander beschränkt werden (roter Kasten).

Condon-Faktor  $F_{0,0}$  (Gl. 2.2) reduziert werden muss [75]:

$$\tilde{V} = V \cdot F_{0,0} \quad (2.47)$$

Die Folge ist, verglichen mit der Kopplung von zwei reinen Zwei-Niveau-Systemen (Gl. 2.36), eine kleinere Energieaufspaltung  $\Delta$  der beteiligten Zustände:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 + 4\tilde{V}^2} \quad (2.48)$$

### 2.3.3.3 Einfluss der statischen Unordnung

In Abb. 2.12 ist der Grenzfall  $V \ll \lambda/4$  für die Kopplung der rein elektronischen (0,0)-Übergänge gezeigt. Im Gegensatz zum Grenzfall „sehr starker“ elektronischer Kopplung ( $V \gg \lambda/4$ , Abb. 2.10 (b)) wird hier die Delokalisierung der Anregungsenergie nicht vom elektronischen, sondern vom vibratorischen Anteil der Wellenfunktion bestimmt. Die Stärke der Delokalisierung ist dabei direkt mit dem Energieunterschied  $\Delta_0$  der diabatischen Potentialkurven verknüpft, der in realen Systemen aus unterschiedlichen Wechselwirkungen der Chromophore mit ihrer unmittelbaren Umgebung resultiert (vgl. Kapitel 2.2.3).

Besitzen die Chromophor-Einheiten identische Energien ( $\Delta_0 = 0$ ), sind die Schwingungsfunktionen des ersten elektronisch angeregten Zustandes gerade die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der Schwingungswellenfunktio-



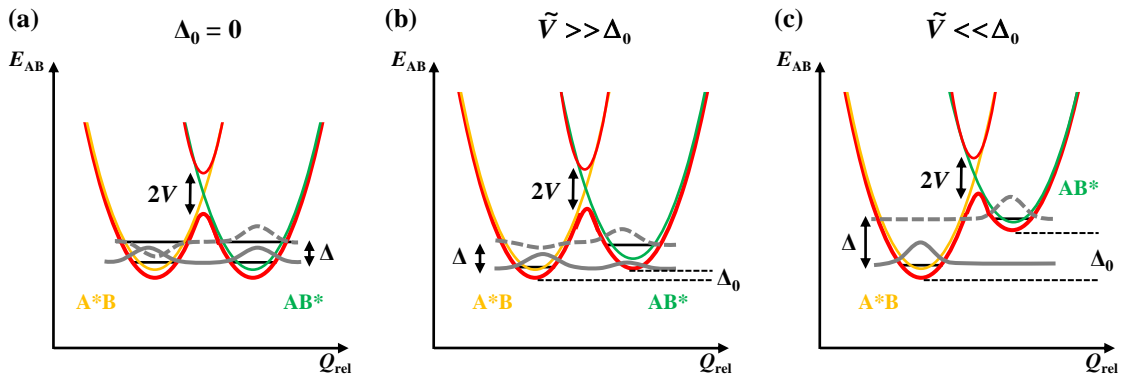


Abbildung 2.12: Einfluss des von der statischen Unordnung induzierten Energieunterschieds  $\Delta_0$  auf den Lokalisierungsgrad der Schwingungswellenfunktionen (grau): (a)  $\Delta_0 = 0$ , (b)  $\tilde{V} \gg \Delta_0$ ; (c)  $\tilde{V} \ll \Delta_0$ . Ein zunehmender Energieunterschied  $\Delta_0$  führt bei einer konstanten reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  zu einer immer stärkeren Lokalisierung der Schwingungswellenfunktionen an den einzelnen Chromophor-Einheiten.

nen der diabatischen Zustände (Abb. 2.12 (a)). Beide elektronischen Zustände ( $\psi_{el}^{A^*B}$ ,  $\psi_{el}^{AB^*}$ ) tragen folglich zur Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{tot}^D$  bei. Die Anregung ist demnach delokalisiert, aber nur im Sinne eines delokalisierten vibratorischen Beitrags. Wie zuvor diskutiert, ist der elektronische Anteil der Wellenfunktion nur in unmittelbarer Nähe von  $\vec{Q}_{rel} = 0$  delokalisiert. Allerdings besitzen beide Schwingungsfunktionen eine verschwindend kleine Amplitude für diesen Wert, so dass  $\Psi_{tot}^D$  an diesem Punkt gleich Null wird. Welche der Schwingungsfunktionen die niedrigere Energie besitzt, hängt von der geometrischen Anordnung der Übergangsdipole ab. Gezeigt ist jeweils der in den untersuchten Molekülen vorliegende Fall einer kollinearen Anordnung (Kapitel 4.1). Die Energieaufspaltung  $\Delta$  der beiden Zustände beträgt für diesen Fall gerade  $2\tilde{V}$  (vgl. Gl. 2.48).

Besitzen die Chromophor-Einheiten unterschiedliche Energien ( $E_A \neq E_B$ ), entscheidet die Größe des Unterschieds  $\Delta_0$  im Vergleich zur reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  über den Delokalisierungsgrad der Schwingungsfunktionen. Für den Grenzfall eines kleinen Energieunterschieds ( $\tilde{V} \gg \Delta_0$ ) sind die Schwingungszustände immer noch delokalisiert und man erhält eine zu  $\vec{Q}_{rel} = 0$  symmetrische bzw. antisymmetrische Wellenfunktion (Abb. 2.12 (b)). Die Phaseninformation (Kohärenz) bleibt zwischen den lokalen Anregungen erhalten, was einer „starken“ elektronischen Kopplung zwischen den Chromophoren entspricht.

Ein zunehmender Energieunterschied  $\Delta_0$  führt bei einer konstanten reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  zu einer immer stärkeren Lokalisierung der Schwingungswellenfunktionen an den einzelnen Chromophor-Einheiten. Die Lo-

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der verschiedenen Grenzfälle elektronischer Kopplung im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R})$  wird vollständig durch das Wechselspiel von der Reorganisationsenergie  $\lambda$  zur vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  und vom Verhältnis des Energieunterschiedes  $\Delta_0$  zur reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  bestimmt.

Kopplung	Kriterium	$\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R}) \approx \psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \chi(\vec{R})$
„sehr stark“	$V \gg \lambda/4$	$\psi_{\text{el}}^{\text{D}}$ delokalisiert
„stark“	$V \ll \lambda/4 \quad \tilde{V} \gg \Delta_0$	$\psi_{\text{el}}^{\text{D}}$ lokalisiert, $\chi$ delokalisiert
„schwach“	$V \ll \lambda/4 \quad \tilde{V} \ll \Delta_0$	$\psi_{\text{el}}^{\text{D}}$ lokalisiert, $\chi$ lokalisiert

kalisierungswahrscheinlichkeit  $P_A$  ist gegeben durch (siehe Anhang A.5.2):

$$P_A = |c_A|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{\tilde{V}}{\Delta_0} \right)^2}} \right) \quad (2.49)$$

Folglich werden im Falle eines großen Energieunterschiedes ( $\tilde{V} \ll \Delta_0$ ) lokalisierte Schwingungszustände erhalten (Abb. 2.12 (c)). Die daraus resultierende Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}$  enthält entweder den einen ( $\psi_{\text{el}}^{\text{A}^*\text{B}}$ ) oder anderen ( $\psi_{\text{el}}^{\text{AB}^*}$ ) elektronischen Zustand und ist demnach vollständig an einem Chromophor lokalisiert. Die Phaseninformation zwischen den Zuständen ist vollständig verloren gegangen (Inkohärenz). Dieses Verhalten wird im Folgenden als charakteristisch für das Vorliegen von „schwacher“ elektronischer Kopplung angesehen.

### 2.3.4 Auswirkungen der elektronischen Kopplung

Im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells wird das elektronische Kopplungsverhalten vollständig durch das Wechselspiel von der Reorganisationsenergie  $\lambda$  zur vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  und vom Verhältnis des Energieunterschiedes  $\Delta_0$  zur reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  bestimmt (Tab. 2.1). Im Falle „sehr starker“ elektronischer Kopplung ( $V \gg \lambda/4$ ) ist die elektronische Wellenfunktion  $\psi_{\text{el}}^{\text{D}}(\vec{r}; \vec{R})$  vollständig über das Dimer delokalisiert, was einen Verlust der vibronischen Struktur im Vergleich zum Monomer zur Folge hat. Im Gegensatz dazu ist für  $V \ll \lambda/4$  die elektronische Wellenfunktion vollständig an den das Dimer aufbauenden Chromophoren lokalisiert. Die Delokalisierung der Anregungsenergie bzw. das Vorliegen „starker“ ( $\tilde{V} \gg \Delta_0$ ) und „schwacher“ ( $\tilde{V} \ll \Delta_0$ ) elektronischer Kopplung wird hier ausschließlich vom Delokalisierungsgrad des vibratorischen Anteils  $\chi(\vec{R})$  der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}(\vec{r}, \vec{R})$  verursacht.

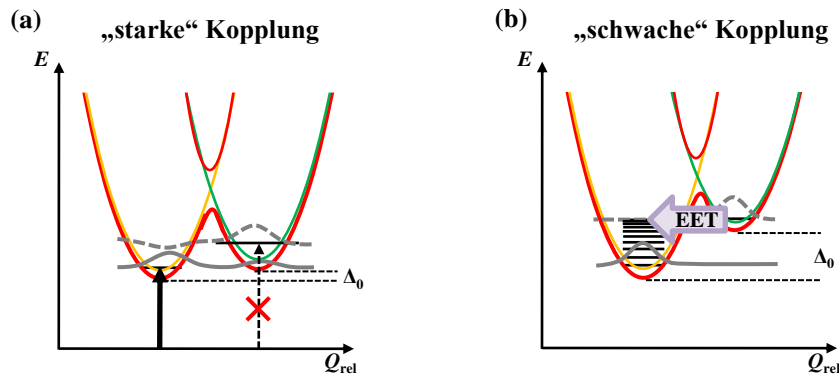


Abbildung 2.13: Die Auswirkungen der verschiedenen Kopplungsstärken auf das spektroskopische Verhalten von molekularen Dimeren: (a) kollektive optische Antwort infolge „starker“ Kopplung, (b) elektronischer Energietransfer induziert durch „schwache“ Kopplung.

Die Auswirkungen der elektronischen Kopplung auf das spektroskopische Verhalten sind infolge der Eigenschaften der Gesamtwellenfunktionen  $\Psi_{\text{tot}}^{\text{D}}$  (Tab. 2.1) stark unterschiedlich. Da für alle der in dieser Arbeit untersuchten bichromophoren Systeme der Grenzfall  $V \ll \lambda/4$  realisiert ist (siehe Kapitel 4), wird auf eine ausführliche Diskussion der optischen Eigenschaften im Rahmen „sehr starker“ elektronischer Kopplung verzichtet. Eine qualitative Beschreibung diesbezüglich findet sich in Kapitel 2.3.3, für Details wird auf die Literatur verwiesen [142, 143]. Hier werden nur die für die vorliegende Arbeit wichtigen Fälle der „starken“ und „schwachen“ elektronischen Kopplung behandelt (Abb. 2.13).

### 2.3.4.1 Kollektive optische Antwort – Grenzfall „starker“ Kopplung

Im Grenzfall „starker“ elektronischer Kopplung ist für gleich große und kollineare Übergangsdipolmomente der Monomer-Einheiten der optische Übergang in den antisymmetrischen Zustand dipol-verboden [132]. In den untersuchten Dimeren (Kapitel 4.2) ist demnach der energetisch höhere Zustand dunkel (Abb. 2.13 (a)). Daraus resultiert, verglichen mit den spektroskopischen Eigenschaften der Monomer-Einheiten, eine rotverschobene Absorption bzw. Emission. Damit einher geht eine signifikante Erhöhung der Oszillatorstärke des optisch erlaubten (0,0)-Übergangs in der Fluoreszenz, während die Oszillatorstärke der Übergänge in die Schwingungsniveaus erhalten bleibt [144, 145]:

$$I_{0,0}^{\text{D}}/I_{\text{tot}}^{\text{D}} > I_{0,0}^{\text{M}}/I_{\text{tot}}^{\text{M}} \quad (2.50)$$

Da der Charakter der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_{\text{el}}^{\text{D}}$  in diesem Fall einer vollständig auf einem Chromophor lokalisierten Anregung entspricht (Kapitel 2.3.3), sind neben der Verstärkung des rein elektronischen (0,0)-Übergangs und der Rotverschiebung keine weiteren Veränderungen bezüglich der vibronischen Struktur des Dimers zu erwarten.

Zusätzlich zur spektralen Lage und Form hat die explizite Berücksichtigung der Molekülschwingungen auch Auswirkungen auf die Fluoreszenzraten der elektronisch „stark“ gekoppelten Dimere [146]. Die ausführliche Herleitung der nachfolgenden Zusammenhänge ist in Anhang A.5.3 gegeben. Hierin findet man, dass das Phänomen der Superradianz nur für den rein elektronischen (0,0)-Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$  erwartet wird:

$$k_{0,0}^{\text{D}} = 2k_{0,0}^{\text{M}} \quad (2.51)$$

Die Emissionsprozesse in die höheren Schwingungszustände  $\nu_k$  des Grundzustandes besitzen weiterhin die gleichen Übergangsraten wie im Monomer:

$$k_{0,\nu_k}^{\text{D}} = k_{0,\nu_k}^{\text{M}} \quad (2.52)$$

Diese Tatsache steht in Einklang mit der Erhöhung der Oszillatorstärke (Gl. 2.50), die ebenfalls nur für den rein elektronischen (0,0)-Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$  vorhergesagt wird. Die Kohärenz existiert demnach nur für die beiden gekoppelten (0,0)-Übergänge des Dimers. Für die vibronischen Übergänge spielt sie keine Rolle, da sie durch die schnelle Schwingungsrelaxation zerstört wird. Die Folge des zuvor beschriebenen Verhaltens ist eine Erhöhung der absoluten Fluoreszenzrate  $k_{\text{fl}}^{\text{D}}$  im Vergleich zur Monomer-Einheit, allerdings nicht wie in Gl. 2.51 um einen Faktor 2, sondern maximal um den Anteil des zum (0,0)-Übergang gehörenden Franck-Condon-Faktors:

$$k_{\text{fl}}^{\text{D}} = k_{\text{fl}}^{\text{M}}(1 + F_{0,0}) \quad (2.53)$$

### 2.3.4.2 Elektronischer Energietransfer – Grenzfall „schwacher“ Kopplung

Im Grenzfall „schwacher“ elektronischer Kopplung ist die Gesamtwellenfunktion vollständig lokalisiert und enthält entweder den einen ( $\psi_{\text{el}}^{\text{A}^*\text{B}}$ ) oder anderen ( $\psi_{\text{el}}^{\text{AB}^*}$ ) elektronischen Zustand (Kapitel 2.3.3). Die Übergangsenergien des Dimers sind demnach nicht gegenüber den Monomer-Einheiten spektral verschoben und es werden keine Veränderungen in Bezug auf die Oszillatorstärke des rein elektro-

nischen (0,0)-Übergangs [145] bzw. der absoluten Fluoreszenzraten (vgl. Anhang A.5.3, [146]) erwartet:

$$I_{0,0}^D/I_{\text{tot}}^D = I_{0,0}^M/I_{\text{tot}}^M \quad (2.54)$$

$$k_{\text{fl}}^D = k_{\text{fl}}^M \quad (2.55)$$

Das spektrale Verhalten des „schwach“ gekoppelten Dimers entspricht somit dem der einzelnen Komponenten.

Diese Aussage gilt streng genommen nur für den energetisch niedrigeren Zustand  $\psi_{\text{el}}^{A^*B}$ . Der energetisch höhere Zustand  $\psi_{\text{el}}^{AB^*}$  kann sich in Resonanz mit höheren Schwingungsniveaus des energetisch niedrigeren Zustands bzw. phononischen Zuständen der Matrix befinden (Abb. 2.13 (b)). Schnelle Schwingungsrelaxation in energetisch niedrigere Zustände von  $\psi_{\text{el}}^{A^*B}$  verhindert die Rückkehr in  $\psi_{\text{el}}^{AB^*}$ , so dass die Bildung delokalierter Zustände unterdrückt wird. In diesem Fall induziert die elektronische Kopplung  $V$  einen inkohärenten Energietransferprozess (EET) mit einer Ratenkonstanten  $k_{\text{EET}}$  vom Donor- zum Akzeptor-Chromophor:



Unter Verwendung der Parameter und Näherungen des vibronischen Kopplungsmodells, insbesondere der Annahme, dass die elektronische Kopplung  $V$  unabhängig von der Relaxationskoordinate  $\vec{Q}_{\text{rel}}$  ist, erhält man die bekannte Ratengleichung nach Fermi's Goldener Regel:

$$k_{\text{EET}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \sum_{\mu\nu} F_{0\mu}^{AA^*} F_{0\nu}^{B^*B} \delta(\omega_{0\mu}^{AA^*} - \omega_{0\nu}^{B^*B}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 J_{\text{FGR}} \quad (2.57)$$

Hier bezeichnet  $\omega_{0y}^{XX^*}$  die vibronische Übergangsfrequenz,  $F_{0y}^{XX^*}$  den zugehörigen Franck-Condon-Faktor ( $X = A, B; y = \mu, \nu$ ) für den formalen Prozess der Absorption des Akzeptors ( $A \rightarrow A^*$ ) bzw. der Fluoreszenz des Donors ( $D^* \rightarrow D$ ) und  $V$  die volle Coulomb-Kopplung ( $V^{\text{coul}}$ ). Die vibronischen Terme in Gl. 2.57 können zum spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  der flächennormierten Linienformfunktionen von Donor-Fluoreszenz  $f_D(\tilde{\nu})$  ( $\int f_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ ) und Akzeptor-Absorption  $a_A(\tilde{\nu})$  ( $\int a_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ ) zusammengefasst werden:

$$J_{\text{FGR}} = \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) a_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.58)$$

Im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung ( $V^{\text{coul}} \approx V^{\text{dd}}$ ) geht Gl. 2.58 direkt in die

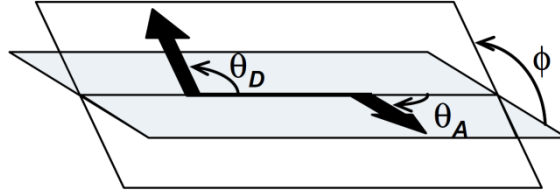


Abbildung 2.14: Relative Anordnung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor zur Berechnung des Orientierungsfaktors  $\kappa$  nach Gleichung 2.60 (aus [147]).

bekannte Förster-Formel [77] über, die die Energietransferrate  $k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  direkt mit experimentell leicht zugänglichen Größen verknüpft [85, 125, 126, 128, 130]:

$$k_{\text{EET}}^{\text{dd}} = \frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 N_A} \cdot \frac{\phi_{\text{fl}}^{\text{D}} \kappa^2}{\tau_{\text{fl}}^{\text{D}} n^4 R^6} \cdot \int_0^{\infty} \frac{f_{\text{D}}(\tilde{\nu}) \varepsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (2.59)$$

Hier ist  $\phi_{\text{fl}}^{\text{D}}$  die Fluoreszenzquantenausbeute und  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}}$  die Fluoreszenzlebensdauer des Donors in Abwesenheit des Akzeptors,  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $R$  der geometrische Abstand zwischen Donor und Akzeptor und  $\kappa$  der Orientierungsfaktor, der die relative Anordnung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor beschreibt [125] (Abb. 2.14):

$$\kappa = 2 \cos(\theta_{\text{D}}) \cos(\theta_{\text{A}}) + \sin(\theta_{\text{D}}) \sin(\theta_{\text{A}}) \cos(\phi) \quad (2.60)$$

Das Integral beschreibt den spektralen Überlapp zwischen flächennormierter Donor-Fluoreszenz  $f_{\text{D}}(\tilde{\nu})$  und absoluter Akzeptor-Absorption  $\varepsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu})$  [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] in Abhängigkeit der inversen Wellenzahl zur vierten Potenz. Es wird oft auch als Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  bezeichnet und gibt die Resonanzbedingungen für den EET wieder. Die elektronische Kopplung  $V^{\text{dd}}$  zwischen den Chromophoren wird hier implizit durch  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}}$  und  $\varepsilon_{\text{A}}$  verkörpert. Der Brechungsindex  $n$  wurde nachträglich von Förster eingeführt, um die elektronische Abschirmung der Übergangsdipole durch die Umgebung zu berücksichtigen [112]. Unter Annahme eines festen Wertes für  $\kappa$  kann Gl. 2.59 durch Zusammenfassung aller Konstanten im Förster-Radius  $R_0$ , mit Ausnahme von  $R$  und  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}}$ , umgeschrieben werden:

$$k_{\text{EET}}^{\text{dd}} = \frac{1}{\tau_{\text{fl}}^{\text{D}}} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.61)$$

Danach ist das Verhältnis  $R_0/R$  ein direktes Maß für die Effizienz des EET in der Punkt-Dipol-Näherung. Für  $R < R_0$  überwiegt der EET von Donor auf Akzeptor, während für  $R > R_0$  die spontane Fluoreszenz des Donors überwiegt. Im Grenzfall

$R = R_0$  besitzen die beiden Konkurrenzprozesse die gleiche Effizienz (50%) und jeweils die Hälfte aller absorbierten Photonen wird vom Donor emittiert bzw. via EET auf den Akzeptor übertragen.

Die Förster-Theorie stellt im Rahmen der „schwachen“ elektronischen Kopplung das am häufigsten verwendete Konzept zur Beschreibung von EET-Prozessen dar. Ihr großer Erfolg beruht auf der relativ leichten Anwendbarkeit infolge des direkten Zusammenhangs zwischen der EET-Rate  $k_{\text{EET}}$ , dem zugrunde liegenden Donor-Akzeptor-Abstand  $R$  und experimentell einfach zugänglicher spektroskopischer Größen. So konnten z.B. mithilfe der Förster-Theorie die Struktureigenschaften und -dynamiken großer Moleküle (DNA, Proteine, Polymere) auf der Nanometerskala erfolgreich untersucht werden, wobei auch der Begriff des „spektroskopischen Lineals“ (*spectroscopic ruler*) geprägt wurde [148]. Allerdings handelt es sich dabei immer noch um das einfachste nur denkbare Modell mit der maximalen Zahl an Einschränkungen. Eine Zusammenfassung über die entsprechenden Näherungen und eine Übersicht der daraus resultierenden Schwierigkeiten bzw. über den Gültigkeitsbereich des Förster-Modells finden sich in der Literatur [125, 126, 130, 149, 150].

## 2.4 Einzelmolekülspektroskopie

Nach einer kurzen Einführung über die Vorteile der Untersuchung einzelner Moleküle im Vergleich zu herkömmlichen Ensemblemessungen, werden die Anforderungen an das jeweilige Probensystem und die Messmethode im Allgemeinen diskutiert. Abschließend wird die experimentelle Realisierung der Einzelmolekülspektroskopie im Detail besprochen.

### 2.4.1 Eigenschaften

Im Gegensatz zu Messungen im Ensemble besitzt die Einzelmolekülspektroskopie eine Reihe von Vorteilen [26–33]:

- Die Einzelmolekülspektroskopie liefert vollständige Verteilungen physikalischer Größen, die im Vergleich zu ihren aus Ensemblemessungen erhaltenen Momenten (z.B. Mittelwert) deutlich mehr Informationen beinhalten. Sie erlaubt Aussagen über die Homo- bzw. Heterogenität einer Probe in Bezug auf die untersuchten Parameter. Neben der Streuung der Observablen um den Mittelwert kann sie Aufschluss über die Art (mono- bzw. multimodal) der jeweiligen Verteilung geben.
- Sind die experimentellen Parameter von der lokalen Umgebung der untersuchten Moleküle abhängig, erlauben sie (eventuell) Rückschlüsse auf eben diese. Die Moleküle können somit als lokale Sonden angesehen werden.
- Etwaige Korrelationen verschiedener experimenteller Parameter sind im Einzelmolekülexperiment einfacher zu erkennen.
- Die Untersuchung zeitabhängiger Prozesse erfordert keine Synchronisation der verschiedenen Mitglieder eines Ensembles, da sich ein einzelnes Molekül zu einem gegebenen Zeitpunkt nur in einem bestimmten quantenphysikalischen Zustand befinden kann. Der vom Molekül durchlaufene Photozyklus ist somit direkt zugänglich.
- Die Beobachtung neuer, auf Ensembleebene nicht oder nur schwer zugänglicher Effekte wird ermöglicht. Beispiele hierfür sind die direkte Beobachtung von Fluoreszenzblinken [9, 47, 151] und Photobleichen [152, 153].



## 2.4.2 Anforderungen

Für die erfolgreiche Durchführung einzelmolekülspektroskopischer Untersuchungen gibt es an das jeweilige Probensystem und die verwendete Methode eine Reihe von Anforderungen, die im Folgenden kurz skizziert werden.

### 2.4.2.1 Einzelmolekülselektion

Es muss sichergestellt sein, dass sich lediglich ein Molekül in Resonanz mit dem anregenden Laser befindet. Dies kann prinzipiell auf zwei unterschiedliche Arten realisiert werden: Zum einen besteht die Möglichkeit der spektralen Isolierung einzelner Moleküle bei tiefen Temperaturen [6, 154]. Voraussetzung ist das Vorhandensein schmaler Nullphononenlinien für das untersuchte Probensystem unter den gewählten Bedingungen. Für eine hinreichend kleine Zahl an Molekülen im Probenvolumen können bei Verwendung schmalbandiger Anregungslichtquellen einzelne Moleküle anhand ihrer durch die lokale Umgebung definierten Übergangsfrequenz selektiv adressiert werden. Die Anzahl  $N$  der spektral selektierbaren Moleküle im Anregungsvolumen ist bei dieser Methode durch das Verhältnis von inhomogener zu homogener Linienbreite nach oben begrenzt ( $N < \frac{\Delta\nu_{\text{inhom}}}{\Delta\nu_{\text{hom}}}$ ). Alternativ besteht die Möglichkeit der räumlichen Isolierung einzelner Moleküle. Hier werden im Gegensatz zu der spektralen Selektion die Moleküle im Realraum separiert. Dies erfordert eine Anpassung der Probenkonzentration, so dass sich im Mittel nur noch ein Molekül im Anregungsvolumen befindet. Der räumliche Abstand der Moleküle muss folglich deutlich größer sein als das räumliche Auflösungsvermögen des Mikroskops. Diese Methode stellt keine weiteren speziellen Anforderungen an das Molekül. Insbesondere erfordert sie keine schmalen Absorptionslinien und ist deshalb auch bei Temperaturen noch durchführbar, wenn die spektrale Selektion aufgrund der Verbreiterung der Absorptionslinien versagt (vgl. Kapitel 2.2.1). Folglich repräsentiert die räumliche Isolierung die einzige Möglichkeit, einzelne Moleküle bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Alle die in dieser Arbeit durchgeführten Einzelmolekülexperimente wurden mithilfe dieser Technik durchgeführt.

### 2.4.2.2 Signal-Rausch-Verhältnis

Die fundamentale Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung von optischen Einzelmolekülexperimenten ist wegen der geringen Zahl der an den Prozessen be-

teiligten Photonen ein hinreichend gutes Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR). Das Anregungslicht kann durch geeignete optische Filter oder dichroitische Strahlteiler sehr effektiv vom langwelligeren Fluoreszenzlicht abgetrennt werden [29]. Absorptionsmethoden haben trotz ihrer historischen Bedeutung [5] bis vor kurzem [60–63] keine Rolle in der optischen Einzelmolekülspektroskopie gespielt. Die Ursache dafür liegt in dem schlechten SNR begründet, dass durch den kleinen molekularen Absorptionsquerschnitt und dem mit der Methode unweigerlich verbundenen hohen Streuuntergrund hervorgerufen wird.

Das mittels Fluoreszenzmethoden erzielbare SNR kann durch Gleichung 2.62 angenähert werden [154, 155] und gibt an, wie stark sich das Signal vom Schrotrauschen abhebt:

$$\text{SNR} = \frac{N_s}{\sqrt{N_s + (C_b P_0 + N_d)\Delta t}} \quad (2.62)$$

Hierbei repräsentiert  $N_s$  die Zahl der detektierten Fluoreszenzphotonen,  $C_b$  den durch Rayleigh- und Raman-Streuung hervorgerufenen Streulichtuntergrund,  $P_0$  die eingestrahlte Laserleistung,  $N_d$  die Dunkelzählrate des verwendeten Detektors und  $\Delta t$  die Dauer des Experimentes.  $N_s$  ist unter Berücksichtigung der Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{\text{fl}}$  und der Detektionseffizienz  $\eta_D$  durch die Anzahl der durchlaufenen Anregungszyklen im Messintervall bestimmt<sup>3</sup>:

$$N_s = \frac{P_0 \Delta t}{h\nu_0} \cdot \frac{\sigma}{A} \cdot \phi_{\text{fl}} \cdot \eta_D \quad (2.63)$$

Aus den Gleichungen 2.62 und 2.63 können die Anforderungen an Mikroskop und Probensystem für ein bestmögliches SNR im Einzelmolekülexperiment extrahiert werden. Neben der effektiven Abtrennung des Streulichtuntergrundes muss sichergestellt sein, dass möglichst viele Fluoreszenzphotonen detektiert werden. Dies gelingt durch die Verwendung eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur, das Photonen über einen großen Raumwinkel einsammelt. Zusätzlich werden Detektoren verwendet, die möglichst hohe Quantenausbeuten und geringe Dunkelströme besitzen. Verluste auf dem Weg von der Einsammeloptik zu den Detektoren können durch spezielle Antireflexbeschichtungen auf Linsen, Filtern und optischen Fenstern minimiert werden. Neben den technischen Anforderungen an das Mikroskop müssen auch die untersuchten Probensysteme spezielle Eigenschaften besitzen.

Um ein einzelnes Molekül anhand seiner Fluoreszenz zu detektieren, sollte es einen möglichst großen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und eine hohe Fluoreszenzquan-

---

<sup>3</sup> $P_0 \Delta t$ : eingestrahlte Energie,  $h\nu_0$ : Anregungsenergie,  $\frac{\sigma}{A}$ : Bruchteil der tatsächlich vom Molekül absorbierten Energie

tenausbeute besitzen. Die Ratekonstanten für Übergänge in Dunkelzustände sollten möglichst klein, die Entvölkerungsrate dieser Zustände möglichst groß sein. Des Weiteren sollte das Molekül eine hinreichend hohe Photostabilität aufweisen, um möglichst viele Anregungszyklen zu gewährleisten. Darüber hinaus sollten für die Herstellung der Probensysteme transparente Matrixmaterialien hoher optischer Qualität verwendet werden, um den Streuuntergrund zu minimieren. Bei der Wahl der Anregungsleistung  $P_0$  muss berücksichtigt werden, dass die Zahl der detektierten Fluoreszenzphotonen  $N_s$  aufgrund der Sättigung des optischen Übergangs nicht beliebig zunimmt, während der Streulichtuntergrund  $C_b$  linear mit der Anregungsleistung wächst [156]. Folglich existiert ein  $P_0$  für den das SNR bei einem gegebenen System den maximalen Wert erreicht.

### 2.4.3 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

In vielen Bereichen der Wissenschaft hat sich die konfokale Fluoreszenzmikroskopie als Standardmethode für die Untersuchung einzelner Moleküle etabliert. Im Vergleich zu anderen Methoden, die auch im optischen Fernfeld arbeiten, besitzt sie ein hohes axiales und laterales Auflösungsvermögen sowie ein sehr gutes SNR [29, 33, 155]. Da in der vorliegenden Arbeit ein entsprechendes konfokales Fluoreszenzmikroskop verwendet wurde, wird sein Prinzip im Folgenden kurz skizziert. Eine detailliertere Diskussion findet sich in der Literatur [157].

#### 2.4.3.1 Prinzip

Das verwendete Abbildungsprinzip ist schematisch in Abb. 2.15 gezeigt. Zur Beleuchtung der Probe wird eine punktförmige Lichtquelle, z.B. ein auf eine Lochblende fokussierter Laserstrahl, verwendet<sup>4</sup>. Das Anregungslicht wird mithilfe eines Objektivs hoher numerischer Apertur beugungslimitiert auf die Probe fokussiert, wodurch sich die Anregungswahrscheinlichkeit auf den kleinen Bereich der Strahltaile konzentriert. Sowohl das Fluoreszenzlicht des sich im Fokus befindenden Moleküls als auch das Streulicht aus dem beleuchteten Volumen wird im Anschluss vom gleichen Objektiv wieder eingesammelt und in Richtung des Detektionssystems weitergeleitet (Epifluoreszenz-Geometrie). Das Licht passiert dabei einen Strahlteiler, der zuvor schon das Anregungslicht in das Objektiv reflektiert hat. Dabei kann es sich um einen dichroitischen Strahlteiler handeln, der das rot-

<sup>4</sup>Im Experiment wird dies mittels einer Glasfaser realisiert.

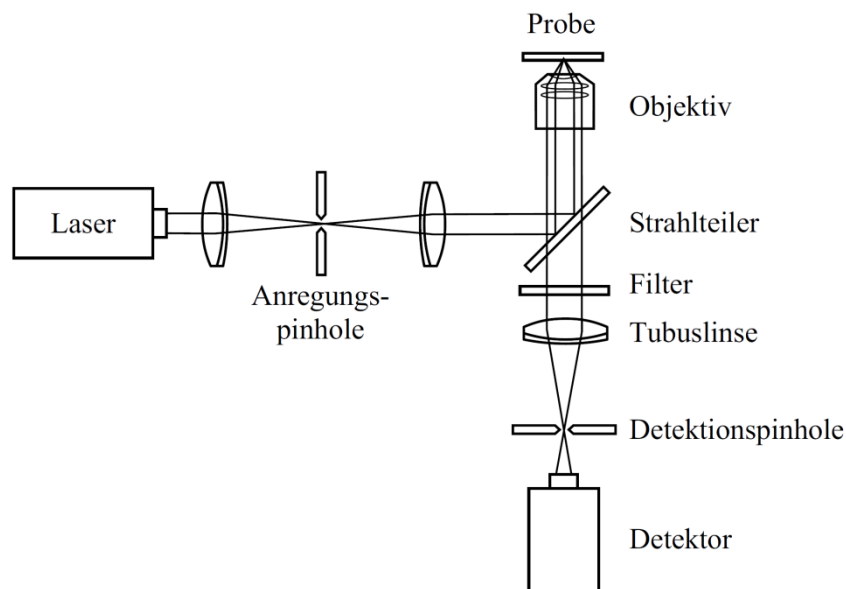


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops mit  $\infty$ -Optik (aus [158]).

verschobene Fluoreszenzlicht transmittiert und dadurch von dem von der Probe reflektierten oder gestreuten Anregungslicht separiert. Eine effektive Abtrennung ist entscheidend für das erzielte SNR in den Einzelmolekülexperimenten (vgl. Kapitel 2.4.2). Im vorliegenden Fall wurde zugunsten einer flexibleren Anwendung ein neutraler Strahlteiler verwendet. Die Trennung von Fluoreszenz- und Anregungslicht erfolgte hier im Anschluss durch geeignete Filter hoher optischer Dichte. Eine Tubuslinse fokussiert das verbleibende Fluoreszenzlicht auf eine zweite, sich in der Zwischenbildebene befindende Lochblende (Abb. 2.16). Nur Fluoreszenzlicht, das direkt aus dem Fokusbereich des Objektivs stammt, kann die Lochblende ungehindert passieren. Fluoreszenzlicht axial (entlang der optischen Achse) versetzter Objekte wird auf diese Weise stark abgeschwächt, während Fluoreszenzlicht lateral verschobener Moleküle oder Verunreinigungen vollständig geblockt wird. Neben der spektralen Filterung ist diese räumliche Filterung die Ursache für das in der Konfokalmikroskopie erzielte Auflösungsvermögen und SNR. Um ein zweidimensionales Fluoreszenzbild zu erhalten, muss der Laserfokus relativ zur Probe bewegt werden. Das Abrastern der Probe kann entweder durch Bewegung des Laserstrahls über die ortsfeste Probe oder durch Verschiebung der Probe durch den ortsfesten Anregungsfokus geschehen. Sind die Positionen der Moleküle dann bekannt, können diese einzeln im Fokus positioniert und anschließend spektroskopisch untersucht werden.

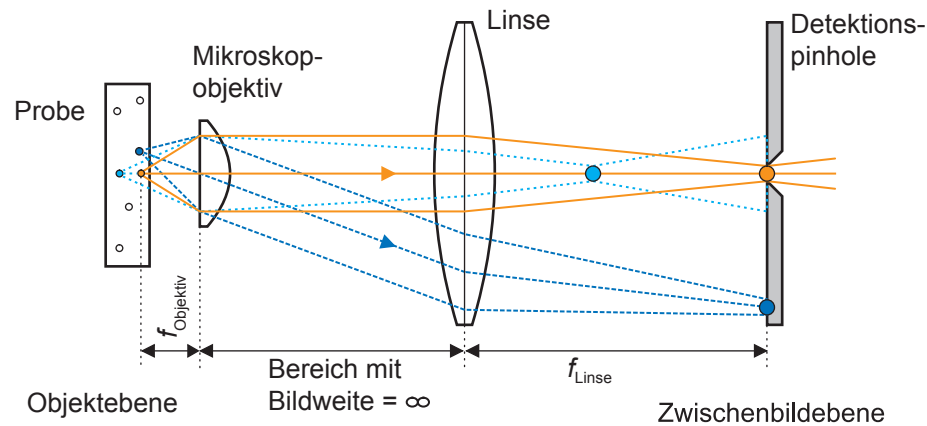


Abbildung 2.16: Axiales und laterales Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops: Fluoreszenz, die nicht aus dem Fokusbereich des Objektivs stammt (blau), wird durch die Lochblende in der Zwischenbildebene effektiv abgetrennt (aus [87]).

### 2.4.3.2 Auflösungsvermögen

Da die Moleküle wesentlich kleiner als der fokussierte Laserstrahl sind, wird beim Abrastern der Probe nicht ihre Größe, sondern die Intensitätsverteilung des Anregungslichtes im Fokus ausgemessen. Somit spiegeln die Fluoreszenzspots einzelner Moleküle das Auflösungsvermögen des Mikroskops wider.

Wird eine ebene Welle mittels einer Linse fokussiert, erhält man in der Brennebene eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung mit einem Airy-Muster [159]. Da die in ihr enthaltene Bessel-Funktion keine analytische Darstellung besitzt, ist es praktikabel, die Airy-Funktion durch eine Gauß-Funktion zu ersetzen. Der Fehler dieser Näherung ist vernachlässigbar [158]. Die radiale Intensitätsverteilung  $I(r)$  in Abhängigkeit des Abstandes vom Mittelpunkt  $r$  ist dann gegeben durch:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-4 \ln(2) \frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.64)$$

$I_0$  bezeichnet hier die maximale Intensität im Zentrum ( $r = 0$ ) der Verteilung. Die Halbwertsbreite  $\omega$  besitzt ihr Minimum  $\omega_0$  in der Fokalebene. Aus dem Gauß-Fit an die Airy-Funktion kann gezeigt werden, dass hierfür gilt:

$$\omega_0 = 0.496 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.65)$$

Im Gegensatz dazu ist die Intensitätsverteilung entlang der optischen Achse weniger stark auf den Bereich der Strahlentaille lokalisiert [160]. Daraus resultiert das im Vergleich zur axialen Richtung wesentlich bessere laterale Auflösungsvermögen der konfokalen Mikroskopie.

Nach dem Rayleigh-Kriterium ist die Grenze des Auflösungsvermögens zweier Lichtpunkte dann erreicht, wenn das Maximum des einen Airy-Musters im ersten Minimum des zweiten liegt. Daraus folgt für den kleinsten noch aufzulösenden lateralen Abstand  $\Delta r_{\min}$  der beiden Intensitätsmaxima [157]:

$$\Delta r_{\min} = 1.22\omega_0 = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.66)$$

Durch die sich in der Detektion befindliche Lochblende wird die Auflösung noch weiter erhöht. Wählt man ihre Größe so, dass sie dem Zentralmaximum des Airy-Musters in der Zwischenbildebene entspricht, wird die Punktabbildungsfunktion (*point spread function*, PSF) des Mikroskops schmaler. Dadurch erhöht sich das laterale Auflösungsvermögen um den Faktor  $\sqrt{2}$ , so dass gilt [157]:

$$\Delta r_{\text{konf}} = \frac{1}{\sqrt{2}} r_{\min} = 0.43 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.67)$$

Weil das Zentralmaximum des Airy-Musters nur ca. 84% der Gesamtintensität umfasst, geht mit der erhöhten konfokalen Auflösung  $\Delta r_{\text{konf}}$  ein Signalverlust von 16% einher. Eine Betrachtung in axialer Richtung erübrigt sich, da die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit einer Dicke von ca. 100 nm (siehe Kapitel 3.4) deutlich unterhalb des axialen Auflösungsvermögens von ca. 1.5  $\mu\text{m}$  liegen [158].

# 3

## **Experimenteller Aufbau und Probenpräparation**

In diesem Kapitel werden die verschiedenen experimentellen Aufbauten zur photo-physikalischen Charakterisierung der untersuchten Farbstoffmoleküle eingeführt. Den Anfang bilden dabei die verwendeten Anregungslichtquellen, die speziell für die Messungen gewählt wurden (Kapitel 3.1). Anschließend wird das für die Einzelmoleküluntersuchungen eingesetzte konfokale Fluoreszenzmikroskop sowie die Realisierung der verschiedenen Experimente besprochen (Kapitel 3.2). Darauf folgt die Diskussion der für die Ensembleuntersuchungen benutzten Spektrometer (Kapitel 3.3) bevor abschließend die verschiedenen Arten der Probenpräparation erläutert werden (Kapitel 3.4).

## 3.1 Anregungslichtquellen

Tabelle 3.1: Übersicht der Eigenschaften der verwendeten Anregungslichtquellen (cw: Dauerstrich-Modus; p: gepulst). Es sind die in den Experimenten benutzten Wellenlängen  $\lambda$  gegeben.

$\lambda$ / nm	Modus	Typ	Bezeichnung ( <i>Hersteller</i> )
488	cw	Gas	Sabre Innova R DBW15 ( <i>Coherent</i> )
505-700	cw	Farbstoff	899-01 ( <i>Coherent</i> )
486 <sup>a</sup>	p	Festkörper	Mira 900-D ( <i>Coherent</i> )
488	p	Faser	SC400-PP-AOTF ( <i>Fianium</i> )

<sup>a</sup>nach Frequenzverdopplung von 972 nm

Die erfolgreiche Durchführung der Experimente erforderte die Verwendung geeigneter Anregungslichtquellen, die im Nachfolgenden kurz vorgestellt werden. Eine Übersicht über die Charakteristika der verschiedenen Lasersysteme, wie Anregungswellenlänge  $\lambda$  und Dauerstrich- (*continuous wave*, cw) oder gepulster Betriebsmodus, ist in Tab. 3.1 gegeben.

### 3.1.1 Argon-Ionen-Laser

Als cw-Anregungslichtquelle bei 488 nm und zum Pumpen des Ring-Farbstofflasers (siehe Kapitel 3.1.2) wurde ein Argon-Ionen-Laser (*Coherent Sabre Innova R DBW15*) eingesetzt [161]. Im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums besitzt er bis zu zehn diskrete Laserlinien, die durch Drehen eines Prismas im Inneren des Laserresonators selektiert werden können. Die Laseremissionen bei 488 nm und 514.5 nm besitzen hierbei die größten Ausgangsleistungen<sup>1</sup>. Der Laser ist mit einer Leistungsstabilisierung (*power track*) ausgerüstet und wurde standardmäßig im Lichtregelungsmodus (*light mode*) betrieben. Hier wird die Intensität des ausgekoppelten Laserlichts über eine Feedback-Schleife überwacht und Leistungsschwankungen durch Nachregelung eines der hochreflektierenden Resonatorspiegel korrigiert, was eine konstante Ausgangsleistung garantiert.

<sup>1</sup>> 10 W bei maximalem Strom und offener Apertur



Tabelle 3.2: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Laserfarbstoffe mit zugehörigen Spiegelsätzen und erzielten Durchstimmbereichen  $\lambda_{em}$  (C: Cumarin; P: Pyromethen; Rh: Rhodamin; DCM\*: DCM-Spezial). Zusätzlich sind die verwendete Pumpwellenlänge  $\lambda_{pump}$ , Pumpleistung  $P_{pump}$  und maximal erzielte Ausgangsleistung  $P_{out}$  gegeben. Die Angaben  $\lambda_{em}$  und  $P_{out}$  beziehen sich jeweils auf frische Farbstofflösungen.

Farbstoff	Spiegelsatz	$\lambda_{pump}$ / nm	$P_{pump}$ / W	$\lambda_{em}$ / nm	$P_{out}$ / W
C334	C6	476.5	3.1	505-550	0.45
P546	Rh110	488.0	6.0	522-550	1.20
Rh6G	Rh6G	514.5	6.0	565-620	1.25
DCM*	DCM*	514.5	6.0	620-700	0.75

### 3.1.2 Ring-Farbstofflaser

Als verstimmbare cw-Anregungslichtquelle diente ein Ring-Farbstofflaser (*Coherent* 899-01), der im Breitband-Modus betrieben wurde [162]. Der zugängliche Wellenlängenbereich wird von dem jeweiligen Laserfarbstoff in Kombination mit den Reflektoreigenschaften des eingebauten Spiegelsatzes bestimmt. Eine Übersicht der verwendeten Laserfarbstoffe mit zugehörigen Spiegelsätzen und erzielten Durchstimmbereichen ist in Tab. 3.2 gegeben.

Die Farbstofflösung wird mit ca. 2.75 bar (40 psi) durch eine im Brewster-Winkel gegen die Resonatorachse verkippte Präzisionsdüse gepumpt. Der resultierende, laminar strömende Farbstoffstrahl wird im Resonator vom Strahl des Pumplasers (*Coherent* Sabre Innova R DBW15) getroffen, wodurch die Besetzungsinversion im aktiven Medium erzeugt wird. Durch das ständige Umpumpen der Farbstofflösung wird sowohl einem übermäßigen Photobleichen der Farbstoffmoleküle als auch einer nennenswerten Populierung ihrer Triplett-Zustände vorgebeugt. Die ringförmige Anordnung des Resonators hat gegenüber einer linearen den Vorteil, dass mittels einer optischen Diode eine der Ausbreitungsrichtungen des Laserlichtes unterdrückt werden kann. Dies geschieht durch Drehung der Polarisation einer der Ausbreitungsrichtungen infolge des Faraday-Effektes, was zu Reflexionsverlusten an den Brewster-Flächen im Resonator führt. Das Licht der anderen Ausbreitungsrichtung erfährt beim Passieren der optischen Diode keine Veränderung der Polarisation. Seine Verluste sind geringer und es schwingen nur Moden dieser Ausbreitungsrichtung an. Die Folge ist die Abwesenheit von stehenden Wellen im Resonator, was wiederum den Effekt des räumlichen Lochbrennens (*spatial hole burning*) verhindert. Die Auswahl einiger weniger der ca. 5000 Resonatormoden innerhalb des Verstärkungsprofils geschieht durch die Drehung eines Drei-Platten-Lyotfilters senkrecht zur Eintrittsfläche des Lichtes, was eine wellenlängenabhängige Veränderung der Resonatorgüte bewirkt. Die Folge ist eine kontinuierliche

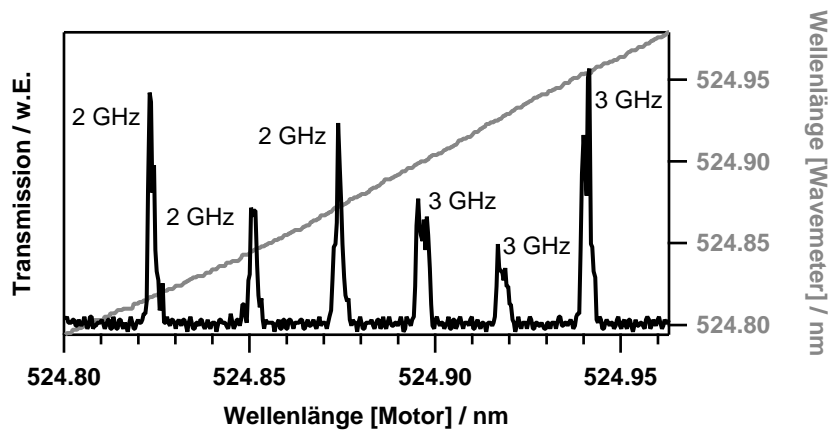


Abbildung 3.1: Transmissionssignal des Spektrumanalysators bei kontinuierlicher Verstimmung der Laserwellenlänge im Breitbandbetrieb mit P546 als Laserfarbstoff (schwarz). Die Halbwertsbreiten der verschiedenen Transmissionsmaxima spiegeln die aktuelle Laserlinienbreite wider. Zusätzlich ist das parallel aufgezeichnete Signal des Wellenlängenmessgerätes gegeben (grau). Im gezeigten Fall liegen keine Diskontinuitäten im Spektrumanalysator- bzw. Wellenlängenmessgerätesignal vor. Die Transmissionsabstände sind regelmäßig (ca. 30 GHz) und die Wellenlängenänderung verläuft linear.

Änderung der Laserwellenlänge. Die zugehörige Emissionsbandbreite wird durch den Lyotfilter (Freier Spektralbereich (FSR): 83 THz, Bandpass (BP): 1.7 THz) auf ca. 2 GHz beschränkt.

Der Farbstofflaser kann in zwei verschiedene Betriebsarten eingesetzt werden, als konstante (stehender Lyotfilter) oder kontinuierlich verstimbare (drehender Lyotfilter) Anregungslichtquelle. Das Verhalten der Laseremission in den einzelnen Modi wird mithilfe des Spektrumanalysators (*Coherent Spectrum Analyzer Model 240*) und des Wellenlängenmessgerätes (*wavemeter, High Finesse WS5/512*) überwacht. Eine ausführliche Beschreibung ihrer Funktionsweise, der Verwendung als Kontrollgeräte und den daraus gewonnenen Erkenntnissen findet sich in [115]. An dieser Stelle werden nur kurz die wichtigsten Ergebnisse in Bezug auf das Laserverhalten bei Einsatz als kontinuierlich verstimbare Anregungslichtquelle zusammengefasst. Hier werden unabhängig vom verwendeten Laserfarbstoff Linienbreiten entsprechend der Herstellerspezifikationen gefunden (ca. 2-3 GHz, Abb. 3.1). In diesem Betriebsmodus können etwaige Diskontinuitäten in der Wellenlängenentwicklung des Farbstofflasers direkt anhand des Transmissionssignals des Spektrumanalysators (Linienform und spektraler Abstand) bzw. Unregelmäßigkeiten im Wellenlängensignal (Unstetigkeitsstellen) identifiziert und in den nachfolgenden Analysen berücksichtigt werden [115].

### 3.1.3 Ti:Saphir-Laser

Für einen Teil der zeitaufgelösten Untersuchungen wurde das frequenzverdoppelte Licht eines gepulsten Ti:Saphir-Lasers (*Coherent Mira 900-D*) verwendet, der im Pikosekunden-Modus kurze Laserpulse der Länge  $\tau_p \approx 2$  ps im nahen Infrarotbereich (700-1000 nm) mit einer Wiederholrate  $\nu_{\text{rep}}$  von 76 MHz liefert [163]. Eine ausführliche Beschreibung des Lasersystems findet sich in [164]. An dieser Stelle wird nur kurz seine Funktionsweise skizziert.

Als Pumpquelle diente ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser (*Coherent Verdi V10*), der kontinuierliches Licht der Wellenlänge 532 nm mit einer maximalen Ausgangsleistung von 10.5 W zur Verfügung stellt. Nach Fokussierung auf den temperaturstabilisierten Ti:Saphir-Kristall wird, ähnlich dem zuvor vorgestellten Ring-Farbstofflaser (Kapitel 3.1.2), mittels eines doppelbrechenden Lyotfilters der für die Experimente benötigte Wellenlängenbereich (972 nm) aus dem Verstärkungsprofil ausgewählt. Die Erzeugung der kurzen Laserpulse beruht auf dem Prinzip der Modenkopplung [165], die passiv durch einen Kerr-Linseneffekt des Ti:Saphir-Kristalls erzielt wird. Das gepulste Laserlicht wird anschließend durch einen nichtlinearen optischen Effekt an einem doppelbrechenden BBO( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\beta$ -Bariumborat)-Kristall frequenzverdoppelt<sup>2</sup> (486 nm).

Für eine erfolgreiche Messung von Fluoreszenzlebensdauern ist es erforderlich, dass die Pulsabstände des Anregungslasers groß genug sind, um ein vollständiges Abklingen der Fluoreszenz innerhalb einer Anregungsperiode zu ermöglichen. Dies ist für einen einfach exponentiellen Zerfall bei einem zeitlichen Abstand zweier Pulse ( $\tau_{\text{rep}} = 1/\nu_{\text{rep}}$ ) in der Größenordnung der fünffachen Fluoreszenzlebensdauer gewährleistet. Allerdings handelt es sich bei der Wiederholrate des Ti:Saphir-Lasers (76 MHz) um eine Gerätekonstante, die keine direkte Variation erlaubt. Die Verlängerung des Pulsabstandes (Verkleinerung der Wiederholrate) kann apparativ mithilfe eines Einzelpulselektors (*APE PulseSelect*) erzielt werden. Das Laserlicht trifft dabei auf einen akustooptischen Modulator-Kristall (AOM), der durch Anlegen eines hochfrequenten Schallsignals mittels eines Piezoelementes kurzzeitig seine Dichte verändert und somit ein räumliches optisches Gitter erzeugt. Durch gezieltes Ein- und Ausschalten des Schallsignals können so einzelne Pulse durch die erzeugte Brechungsindexmodulation abgelenkt und räumlich von den anderen Pulsen getrennt werden. Die Verwendung des Piezoeffektes zur Erzeugung der Schallwellen erlaubt dabei ein variables Teilungsverhältnis zwischen den Pulsen. Allerdings funktioniert der Einzelpulselektor nicht perfekt und

<sup>2</sup>mit Bauteilen aus einem kommerziellen Frequenzverdoppler (*APE, SHG*), abgewandelt durch G. Schlegel [166]

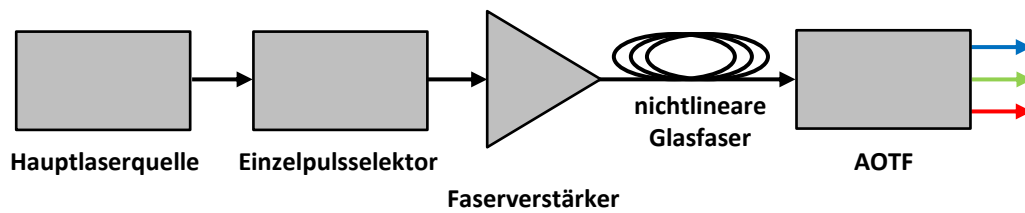


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Funktionseinheiten des Weißlicht-Faserlasers (*Fianium SC400-PP-AOTF*, nach [167]).

schwächt die nicht-selektierten Pulse lediglich auf ca. 1-10% ihrer ursprünglichen Intensität ab.

#### 3.1.4 Weißlicht-Faserlaser

Für einen Großteil der zeitaufgelösten Messungen wurde das gepulste Anregungslicht mittels eines Weißlicht-Faserlasers (*Fianium SC400-PP-AOTF*) generiert, der Laserpulse der Länge  $\tau_p \approx 90$  ps im Wellenlängenbereich von 400-1750 nm liefert. Das Lasersystem besteht aus fünf Funktionseinheiten (Abb. 3.2), die im Folgenden kurz erläutert werden [167].

Die Hauptlaserquelle stellt ein passiv modengekoppelter Faserlaser dar, dessen aktives Medium der Yb-dotierte Kern einer Glasfaser bildet. Seine Wiederholrate  $\nu_{rep}$  beträgt 20 MHz. Daran schließt sich ein eingebauter Einzelpulsselektor an, der Wiederholraten von 20 MHz, 10 MHz, 5 MHz, 2 MHz und 1 MHz liefern kann. Der pulsselektierten Hauptlaserquelle ist ein Faserverstärker nachgeschaltet. Dabei handelt es sich um eine polarisationserhaltende Yb-dotierte Doppelmantelfaser, gepumpt von einer Multi-Emitter-Laserdiode. Hier wird das optische Signal verstärkt, ohne zuvor in ein elektrisches Signal umgewandelt worden zu sein. Dies geschieht durch stimulierte Emission der Dotierungsionen, ausgelöst vom zu verstärkenden Signal. Die Trennung in Hauptlaserquelle und Nachverstärkung hat den Vorteil, dass sich die Lasertätigkeit besser steuern lässt. Das verstärkte Laserlicht wird im letzten Schritt in ein Superkontinuum (weißes Laserlicht) mittels einer stark nichtlinearen Glasfaser überführt. Aufgrund der hohen Lichtintensitäten erfährt der Laserpuls infolge nichtlinearer Effekte eine starke spektrale Verbreiterung innerhalb der Faser. Die Auswahl des Wellenlängenbereiches erfolgt durch einen akustooptischen Filter (*acousto-optic tunable filter*, AOTF). Ähnlich dem zuvor vorgestellten AOM (vgl. Kapitel 3.1.3) werden hier die optischen Eigenschaften eines doppelbrechenden Kristalls durch Anlegen eines Schallsignals gezielt verändert, so dass er als optischer Wellenlängenfilter fungiert. Der in dieser Arbeit verwendete AOTF ermöglicht die Wellenlängenselektion im sichtbaren

Bereich des optischen Spektrums (400-700 nm) und erlaubt zeitgleich die Filtrierung von acht verschiedenen Frequenzen in separaten Kanälen.

Die Vorteile dieses Lasersystems liegen in seiner Kompaktheit und seiner sehr einfachen Bedienung begründet. Die Ausmaße und das Gewicht des Weißlicht-Faserlasers betragen 30 cm x 25 cm x 20 cm (LxBxH) und weniger als 15 kg, womit ein schneller räumlicher Transport zwischen verschiedenen Experimenten möglich ist. Die Auswahl der Ausgangsleistung, der Wiederholrate und des gewünschten Wellenlängenbereiches erfolgt mithilfe einer Computer-Software über USB-Anschluss.

## 3.2 Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop

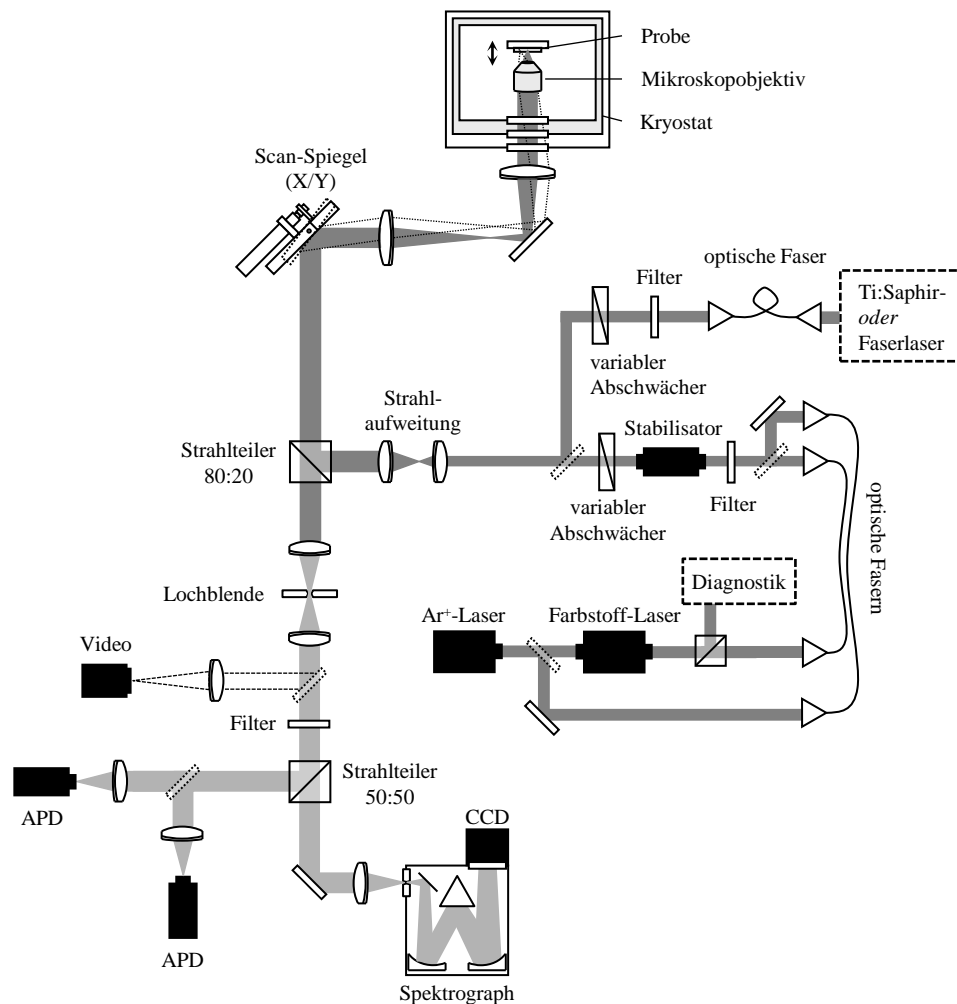


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Tieftemperatur-Konfokalmikroskops (nach [115]).

Eine schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Tieftemperatur-Konfokalmikroskops ist in Abb. 3.3 gegeben. In seiner Form wurde es von F. Kulzer [158] aufgebaut, von T. Christ [153] abgewandelt und von F. A. Feist [115] für eine größere Flexibilität im Emissionsstrahlengang erweitert. Es soll an dieser Stelle kurz vorgestellt werden. Ausführliche Erläuterungen über die Funktionsweisen der verschiedenen optischen Elemente und Apparaturen finden sich in der Literatur [33, 114, 159, 165].

### 3.2.1 Anregungsstrahlengang

Das Anregungslicht (vgl. Kapitel 3.1) wird mittels einer polarisationserhaltenden Einmoden-Glasfaser zum Experiment geleitet. Dies dient neben einer größeren Flexibilität im experimentellen Aufbau der räumlichen Konditionierung des Laserstrahls. Potentieller Strahlversatz, der durch die Bewegung optischer Elemente im Resonator entsteht, wird so kompensiert. Abweichungen von einem idealen Laserstrahlprofil werden dadurch ebenfalls ausgeglichen. Die Wahl der verwendeten Glasfaser (Dotierung) war dabei von dem zu transmittierenden Wellenlängenbereich abhängig. Nach Austritt des Laserlichtes passiert es zunächst einen Anregungsfilter (Laserlinie, Bandpass oder Kurzpass), der der Unterdrückung von unerwünschtem, in der Glasfaser erzeugtem Licht („Faserfluoreszenz“) dient. Die für die verschiedenen Experimente verwendeten Filter sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Etwaige Intensitätsschwankungen der Laserleistung werden mithilfe eines elektrooptischen Intensitätsstabilisators (*Cambridge Research & Instruments* LS-100-VIS) beseitigt. Hier wird die eingehende Laserleistung über eine Photodiode detektiert und bei Schwankungen von einer Pockelszelle mit nachgeschaltetem Polarisator reguliert. Die im Experiment benötigte Anregungsleistung wird durch einen stufenlos-variablen Keilabschwächer (*Newport* M-925B) unter Verwendung eines Leistungsmessgerätes (*Melles Griot* 13PDC001) eingestellt. Um eine ausreichende Ausleuchtung des Mikroskopobjektivs und damit ein maximales laterales Auflösungsvermögen zu gewährleisten, wird der Laserstrahl durch eine Konstruktion aus zwei Objektiven unterschiedlicher Brennweite anschließend aufgeweitet ( $\approx 7$  mm). Danach trifft das Anregungslicht auf einen neutralen Strahlteilerwürfel (*Linos* Typ 746908), der 80% der Lichtleistung transmittiert (Verlust) und 20% auf den Scanspiegel reflektiert, von dem es in Richtung des Mikroskopobjektives weitergeleitet wird. Durch leichtes Verkippen des Scanspiegels, wobei der Drehpunkt der Bewegung genau in das Mikroskopobjektiv abgebildet wird, kann der Anregungsstrahl über die Probe bewegt werden und so dieselbige punktweise abrastern (laserscannendes Konfokalmikroskop). Die Bewegung des Scanspiegels geschieht mithilfe zweier Schrittmotoren (x-/y-Richtung), die von einem Motorkontroller (*Newton* ESP 300) über die LabView-Software „ScanUniversal“ gesteuert werden. Das Kollektiv aus Scanspiegel, der zur Abbildung des Drehpunktes von der Spiegeloberfläche benötigten Linsen und Mikroskopobjektiv bezeichnet man als telezentrisches System.

Das Mikroskopobjektiv (*Melles Griot* 01F/OAS017, 60x, NA = 0.85,  $f = 2.9$  mm, Arbeitsabstand 0.45 mm) ist ortsfest am Probenhalter montiert, wobei seine Position in z-Richtung durch das telezentrische System festgelegt ist. Obwohl es laut

Hersteller nicht speziell für den Einsatz bei tiefen Temperaturen ausgelegt ist, hat es sich dennoch über viele Jahre bewährt. Zur Fokussierung des Anregungslichtes auf die Probe wird der Abstand zwischen derselbigen und dem Mikroskopobjektiv mittels einer am oberen Ende des Probenhalters angebrachten Schraube stufenlos variiert. Der Probenhalter samt Mikroskopobjektiv und Probe wird in einen optischen Kryostaten (*Janis Research Company SVT-10CNDT*) eingebaut. Für einen Großteil der vorliegenden Arbeit wurde dieser im Badbetrieb verwendet. Die Probenkammer ist dabei mit flüssigem Helium geflutet, welches durch Verringerung des Druckes über der Flüssigkeit<sup>3</sup> eine Temperatur von 1.2 K besitzt. Die Probe und das Mikroskopobjektiv sind dabei vollständig von flüssigem Helium umgeben. Im Gegensatz dazu wurden die temperaturabhängigen Experimente im Temperaturbereich zwischen 209 und 311 K in einer Heliumgas-Atmosphäre durchgeführt. Dazu wird gasförmiges Helium aus einer Vorratsflasche in die Probenkammer eingeleitet ( $p \approx 500$  mbar). Die Einstellung der gewünschten Temperatur gelingt mithilfe eines Heizelementes am Boden der Probenkammer, welches über ein externes Kontrollgerät (*Lakeshore Temperature Controller Model 330*) gesteuert wird. Dabei wird die Temperatur am Boden der Probenkammer und an der Probe von zwei Siliziumdioden (*Lakeshore DT-470-CU-13*) gemessen und die Heizleistung über einen PID-Regelkreis so angepasst, dass die Zieltemperatur stabil ist. Details für die Einstellung der Regelparameter in den verschiedenen Temperaturbereichen finden sich in [101].

Die Anregungsleistung des Laserlichtes wird nach dem elektrooptischen Intensitätsstabilisator vor Eintritt in die Strahlaufweitung mithilfe des stufenlos-variablen Keilabschwächers eingestellt. Die entsprechende Anregungsintensität am Ort des Moleküls  $I_0$  kann unter Berücksichtigung aller Verluste durch optische Elemente bis zur Probe berechnet werden [158]:

$$I_0 = \frac{4 \ln 2}{\pi} \frac{P}{\omega^2} T_{\text{opt}} R_{\text{bs}} T_{\text{cryo}} T_{\text{obj}} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $P$  die eingestellte Leistung,  $\omega$  die Fokus-Halbwertsbreite des Anregungsstrahls,  $R_{\text{bs}}$  die Reflektivität des Strahlteilers und  $T_{\text{cryo}}$ ,  $T_{\text{obj}}$  die Transmission von Kryostatenfenstern bzw. Mikroskopobjektiv. In  $T_{\text{opt}}$  sind alle weiteren Verluste durch optische Elemente im Strahlengang (Transmissionen von Linsen und Objektiven sowie Reflektivitäten von Spiegeln) zusammengefasst. Da die Intensitätsverteilung des Laserstrahls auf der Probe radialsymmetrisch ist (Airy-Muster), kann die Fokusgröße  $\omega$  durch Anpassung einer Gaußfunktion an das Fluoreszenz-

---

<sup>3</sup>Anlegen eines Vakuums



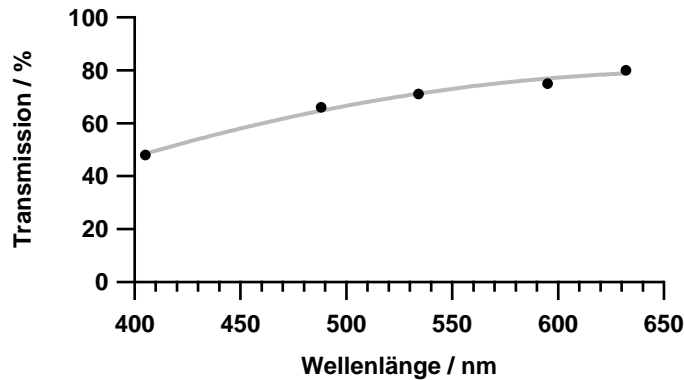


Abbildung 3.4: Transmission des Mikroskopobjektivs bei verschiedenen Wellenlängen (nach [115]).

signal einzelner Moleküle auf den Fluoreszenzbildern (siehe Abb. 3.5) bestimmt werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die so erhaltenen Werte mit  $\sqrt{2}$  zu multiplizieren sind, da die verwendete Detektionsanordnung mit Lochblende das räumliche Auflösungsvermögen um eben diesen Faktor erhöht (siehe Kapitel 2.4.3). Die Faktoren  $T_{\text{opt}}R_{\text{bs}}T_{\text{cryo}}$  wurden aus praktischen Gründen zusammen bestimmt. Es wurde ein Wert von 9% gemessen. Die Transmission des Mikroskopobjektivs  $T_{\text{obj}}$  wurde für verschiedene Wellenlängen im Bereich von 405-633 nm gemessen. Die gefundene Wellenlängenabhängigkeit ist in Abb. 3.4 gezeigt und lässt sich näherungsweise mit einem Polynom 2. Ordnung beschreiben [115]:

$$T_{\text{obj}} = -116.6 + 0.5829 \cdot \lambda \frac{1}{\text{nm}} - 0.0004 \cdot \lambda^2 \frac{1}{\text{nm}^2} \quad (3.2)$$

### 3.2.2 Detektionsstrahlengang

Der Detektionsstrahlengang stimmt gemäß dem konfokalen Prinzip (vgl. Kapitel 2.4.3) im Bereich zwischen Probe und Strahlteilerwürfel mit dem Anregungsstrahlengang überein. 80% des eingesammelten Fluoreszenzlichtes werden von Letzterem transmittiert und mithilfe einer achromatischen Linse ( $f = 175 \text{ mm}$ ) auf eine Lochblende<sup>4</sup> (*pinhole*, 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser) fokussiert. Im Anschluss befindet sich eine weitere Linse gleicher Brennweite, die den (divergenten) Detektionsstrahl wieder parallelisiert. Zur Fokussierung des Mikroskopobjektivs und zur optimalen Ausrichtung der Lochblende wird ein Klappspiegel verwendet, der das von der Probenoberfläche reflektierte Licht über eine achromatische Linse ( $f = 250 \text{ mm}$ )

<sup>4</sup>räumliche Filterung

### 3.2 Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop

Tabelle 3.3: Übersicht der verwendeten Anregungswellenlängen  $\lambda_{exc}$  (p: gepulst) mit zugehörigen Anregungs- und Detektionsfiltern in Abhängigkeit des durchgeführten Experimentes und des angeregten Chromophors (LLF: Laserlinienfilter, BP: Bandpassfilter, LP: Langpassfilter, SP: Kurzpassfilter (*short pass*)).

$\lambda_{exc}$ / nm	Anregungsfilter	Detektionsfilter	Experiment	Chromophor
486 (p)	SP490	LP500	TCSPC	
488 (p)	LLF488/10	LP500		
488	LLF488	LP488	Emission	PDI
505-550	BP532/70	LP568	Anregung	
522-550	BP536/40	LP568		
530	BP520/25	LP535+LP545	Emission	
594	BP594/10	BP550/49+BP565/24	Anti-Stokes	Terrylen
565-620	SP633	LP633	Anregung	
633	LLF633	LP633	Emission	TDI
633-690	LP615+SP700	LP720	Anregung	

auf eine Videokamera (*IPPI YC05*) leitet. Das durch Streuung und Reflexion verbleibende Anregungslicht wird von einem geeigneten Langpassfilter abgetrennt (Tab. 3.3). Das Fluoreszenzlicht wird anschließend durch einen neutralen Strahlteilerwürfel (50:50) in zwei gleiche Teile aufgeteilt und mithilfe geeigneter Linsen sowohl auf eine Lawinenphotodiode (*avalanche photodiode*, APD) als auch auf den Eingangsspalt eines Spektrographen fokussiert. Die Brennweiten der zur Fokussierung verwendeten Linsen richten sich dabei nach der Größe der aktiven APD-Fläche ( $f = 100$  mm: *Laser Components SPCM-AQR-14*,  $f = 50$  mm: *MPD PDM-50*) bzw. nach der bestmöglichen Ausleuchtung der Spektrographengitter ( $f = 50$  mm).

#### 3.2.3 Realisierung der Experimente

Die Wahl der Anregungswellenlänge und der zugehörigen Anregungs- bzw. Detektionsfilter richtet sich nach dem zu untersuchenden System und dem jeweils durchgeführten Experiment. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Parameter ist in Tab. 3.3 gegeben. Die allgemeine Vorgehensweise war dabei wie folgt:

Obwohl das verwendete Mikroskopobjektiv chromatisch korrigiert ist, musste zur Gewährleistung eines optimalen Anregungs-/Detektionsfokus, aufgrund seiner nicht perfekten Achromatizität, auf eine Mittenwellenlänge  $\lambda_{foc}$  zwischen den Anre-

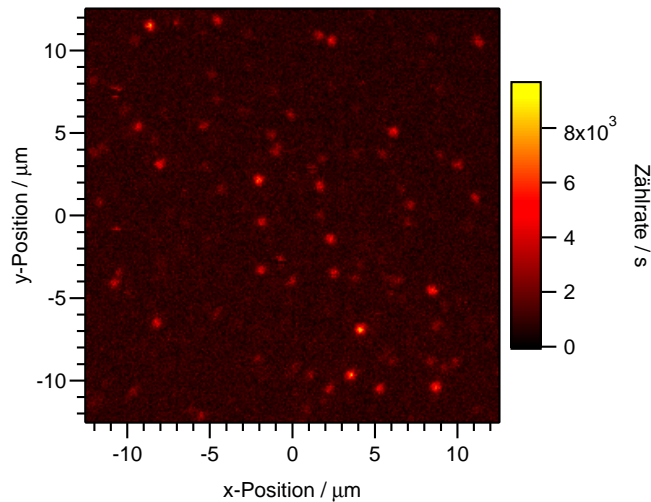


Abbildung 3.5: Zweidimensionales Fluoreszenzbild einer PDI-Probe in PMMA ( $T = 1.2$  K,  $\lambda_{\text{foc}} = 520$  nm,  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm,  $I_{\text{exc}} = 3.5$  kW/cm<sup>2</sup>,  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ ,  $256 \times 256$  Pixel,  $t/\text{Pixel} = 10$  ms).

gungsextrema in den Fluoreszenzemissions- und Anregungsexperimenten fokussiert werden. Anschließend wurden im ersten Schritt zweidimensionale Fluoreszenzbilder zur räumlichen Lokalisierung der einzelnen Moleküle in der Probe aufgenommen. Dabei wird das von der APD detektierte Fluoreszenzsignal<sup>5</sup> (Photonenzählrate) in Abhängigkeit von der Position des Laserstrahls auf der Probe (Motorstellung des Scanspiegels) mithilfe der LabView-Software „ScanUniversal“ aufgezeichnet. Ein Beispiel ist in Abb. 3.5 gezeigt. Die darauf erhaltenen hellen Punkte (*spots*) wurden im nächsten Schritt mittels Emissionsspektroskopie als Farbstoffmoleküle identifiziert. In Abhängigkeit vom Experiment wurden anschließend hochaufgelöste Emissionsspektren, Anregungsspektren und Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen.

### 3.2.3.1 Emissionsspektroskopie

Zur Aufnahme der Fluoreszenzemissionsspektren wird das Fluoreszenzlicht in einem Spektrographen (*Acton Research Corporation Spectra Pro 500i*) mittels eines Gitters (150 Furchen pro mm (G150), spektrale Auflösung ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$ ; 1800 Furchen pro mm (G1800), spektrale Auflösung ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) dispergiert und auf den pixelierten Chip einer CCD-Kamera (*Princeton Instruments LN1100PB*,  $330 \times 1100$

<sup>5</sup>Die von der APD ausgegebenen TTL-Pulse werden mithilfe eines Vorverstärkers verlängert und durch ein ADWIN-Gold-System (*Jäger*) verarbeitet. Dabei werden alle Signale in einem bestimmten Zeitintervall von einer internen Software gezählt und die Gesamtzählrate pro Zeitintervall anschließend an die Software zur Experimentsteuerung weitergegeben.

Pixel, 24  $\mu\text{m}$  x 24  $\mu\text{m}$ , Flüssigstickstoff gekühlt; *Andor Technology* Newton EM-CCD DU970-BV, 200x1600 Pixel, 16  $\mu\text{m}$  x 16  $\mu\text{m}$ , thermoelektrisch gekühlt) abgebildet. Für die Eingangsspaltbreite des Spektrographen wurde im Allgemeinen 150  $\mu\text{m}$  gewählt. Spektrograph und CCD-Kamera wurden mit der Software „WinSpec/32“ (*Roper Scientific*) bzw. „Andor Solis“ (*Andor Technology*) angesteuert. Aufgrund einer höheren Quanteneffizienz und diversen Signalverstärkungsmöglichkeiten (Vorverstärker, Elektronenvervielfachung) liefert die EM-CCD- im Vergleich zur Flüssigstickstoff gekühlten CCD-Kamera ein wesentlich besseres SNR (> Faktor 4), was wiederum die Wahl deutlich geringerer Anregungsleistungen bzw. kürzerer Aufnahmezeiten ermöglichte.

Während der Aufnahme eines Emissionsspektrums wurde zeitgleich der zugehörige Fluoreszenzintensitätsverlauf (Fluoreszenzzeitspur, Photonenzählrate gegen die Zeitdauer des Experiments) über die APD detektiert und mithilfe der LabView-Software „ScanUniversal“ aufgezeichnet. Dieser erlaubt Aussagen über eventuelle Dunkelzustände und potentiell Photobleichen der untersuchten Moleküle während der Aufnahmezeit.

#### 3.2.3.2 Anregungsspektroskopie

Für die Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren muss das Fluoreszenzsignal als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert werden. Als kontinuierlich verstimmbare Anregungsquelle dient dabei der Ring-Farbstofflaser (vgl. Kapitel 3.1.2). Die gezielte Änderung der Anregungswellenlänge wird mit einer am Lyotfilter befestigten, motorgetriebenen Schraube (*Newport* CMA-25) erreicht, die über ein Motorkontrollgerät (*Newton* ESP 300) von der LabView-Software „Broadband“ gesteuert wird. Die Übersetzung der Motorstellung des Lyotfilters in eine bestimmte Laserwellenlänge geschieht auf Grundlage einer zuvor gemessenen Eichkurve (Abb. 3.6). Auf der Basis von Start- und Endwellenlänge sowie der Zahl an Datenpunkten und ihrer Integrationszeit errechnet die Software das erforderliche Geschwindigkeitsprofil der Motorbewegung, und speichert die auf der APD detektierte Fluoreszenzintensität als Funktion der jeweiligen Anregungswellenlänge.

Die Anregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen hat sich als eine wirkungsvolle Methode für die Untersuchung einzelner Chromophore in multichromophoren Systemen erwiesen [100, 122, 168, 169]. Hierbei macht man sich sowohl die Eigenschaften der räumlichen als auch spektralen Selektion zunutze (Kapitel 2.4.2): Der hohe Grad an Verdünnung der Probe garantiert, dass sich nur ein einzelnes Molekül im Anregungsfokus befindet. Dieses besteht wiederum aus meh-

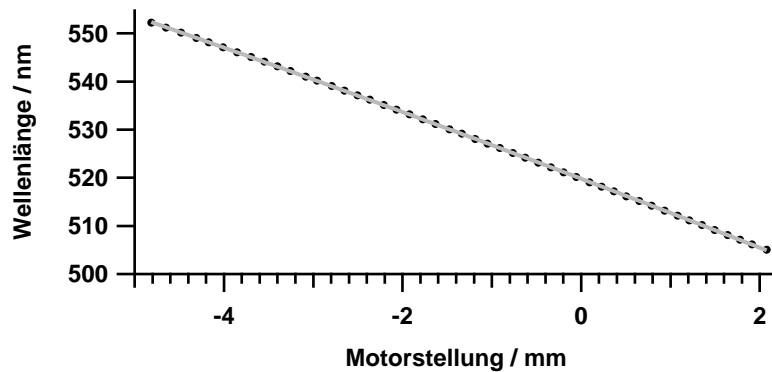


Abbildung 3.6: Zur Übersetzung der Motorstellung des Lyotfilters in eine bestimmte Laserwellenlänge aufgenommene Eichkurve am Beispiel von C334:

$$y = 519.8 \text{ nm} - 7.046 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} \cdot x - 0.059 \frac{\text{nm}}{\text{mm}^2} \cdot x^2$$

renen Chromophoren, die infolge unterschiedlicher lokaler Umgebungen unterschiedliche Übergangsfrequenzen besitzen (Kapitel 2.2.3). Die frequenzselektive Adressierung der verschiedenen Chromophore gelingt mithilfe des kontinuierlich verstimmbaren Ring-Farbstofflasers.

### 3.2.3.3 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) erlaubt die Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von einigen ps bis mehreren hundert ns [114]. Sie basiert auf der wiederholten Detektion einzelner Fluoreszenzphotonen und der Aufzeichnung ihrer Ankunftszeiten in einem Start-Stopp-Experiment. Hierbei wird zwischen der Ankunftszeit relativ zum Startsignal (Mikrozeit) und relativ zum Start des Experiments (Makrozeit) unterschieden. Die anschließende Histogrammisierung der verschiedenen Zeitdifferenzen liefert im Falle der Mikrozeit die Fluoreszenzabklingkurve und im Falle der Makrozeit die für ein Einzelmolekülexperiment typische Fluoreszenzzeitspur.

Im Experiment werden die verschiedenen Ankunftszeiten von einem TCSPC-Modul (*PicoQuant PicoHarp 300*, Kanalbreite 32 ps) aufgezeichnet. Als Startsignal dient dabei der Laserpuls, als Stoppsignal die Ankunft eines Fluoreszenzphotons auf der APD (*MPD PDM-50*, Zeitauflösung 50 ps). Die Daten wurden im sog. TTTR (*time-tagged time-resolved*)-T3-Modus aufgenommen. Dieser besitzt den Vorteil, dass während der Messung keine Daten verloren gehen und im Nachhinein die Fluoreszenzabklingkurven für verschiedene Abschnitte der Fluoreszenzzeitspur rekonstruiert werden können. Zeitgleich zum Fluoreszenzzerfall werden Fluoreszenz-

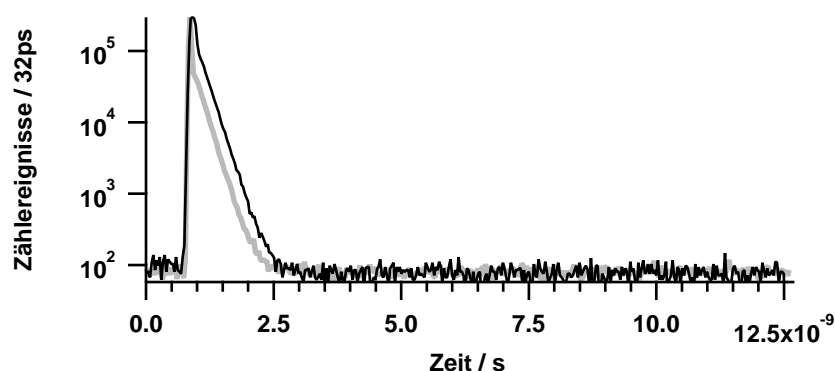


Abbildung 3.7: Instrumentenfunktion des TCSPC-Experimentes in Abhängigkeit der verwendeten Anregungslichtquelle. Grau: Ti:Saphir-Laser ( $\lambda = 486 \text{ nm}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 76 \text{ MHz}$ , Zeitauflösung 60 ps), schwarz: Weißlicht-Faserlasers ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 20 \text{ MHz}$ , Zeitauflösung 100 ps). Die Zeitauflösung wurde jeweils durch die Anpassung einer Gaußfunktion bestimmt.

emissionsspektren über Spektrograph und CCD-Kamera aufgenommen. Diese erlauben die Untersuchung der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit potentieller Dynamiken bzgl. der spektralen Position und Form. Die Anregung der Moleküle erfolgte entweder mithilfe des frequenzverdoppelten Ti:Saphir- (Kapitel 3.1.3) oder des Weißlicht-Faserlasers (Kapitel 3.1.4). Im Falle des Ti:Saphir-Lasers ( $\nu_{\text{rep}} = 76 \text{ MHz}$ ,  $\tau_p \approx 2 \text{ ps}$ ) musste auf die Verwendung des Einzelpulsselektors aufgrund einer zu geringen Anregungsleistung verzichtet werden<sup>6</sup>. Die Zeitauflösung des Experimentes wurde unter diesen Bedingungen anhand der Instrumentenfunktion (*instrumental response function*, IRF) durch die Anpassung einer Gaußfunktion zu 60 ps bestimmt (Abb. 3.7) und ist demnach durch die Zeitauflösung der verwendeten APD bedingt. Beim Einsatz des Weißlicht-Faserlasers ( $\nu_{\text{rep}} = 20 \text{ MHz}$ ,  $\tau_p \approx 90 \text{ ps}$ ) wurde ebenfalls auf die Verwendung des eingebauten Einzelpulsselektors verzichtet. Die Zeitauflösung des Experimentes beträgt hierfür 100 ps und wird größtenteils von der Pulsbreite des Faserlasers bestimmt.

#### 3.2.3.4 Temperaturabhängige Messungen

Ziel der temperaturabhängigen Messungen ist die spektroskopische Untersuchung identischer Farbstoffmoleküle über einen möglichst großen Temperaturbereich. Die Identifizierung der Moleküle gelingt anhand der Muster der Fluoreszenzspots

<sup>6</sup>Aufgrund der nicht perfekten Funktionsweise des Einzelpulsselektors muss zur Vermeidung von Mehrfachanregungen im entsprechenden Beobachtungszeitraum die Frequenzverdopplung im Anschluss an die Einzelpulsselektion erfolgen (Ausnutzung der Nichtlinearität). Dies reduziert die unerwünschten Pulse auf ca. 0.01-0.1% der ursprünglichen Intensität, wirkt sich allerdings auch nachteilig auf die erzielbare Anregungsleistung aus.

auf den bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Fluoreszenzbildern (vgl. Abb. 5.5). Dabei gilt es die folgenden Dinge zu beachten:

- Aufgrund einer gezielter durchzuführenden Temperatureinstellung wird von niedrigen zu hohen Temperaturen gemessen. Bei dieser Vorgehensweise wird mithilfe des Heizelementes am Boden des Kryostaten gegen die Flüssigstickstoffkühlung gearbeitet. Die angegebenen Temperaturen entsprechen jeweils den an der Probe gemessenen Temperaturen. Da die Temperatur infolge des zur Einstellung verwendeten Regelkreises zeitlichen Schwankungen unterliegt, sind in den Analysen die entsprechenden Mittelwerte gegeben. Die Größe der Schwankungen im jeweiligen Beobachtungszeitraum hängt dabei von der Schrittgröße zwischen den einzelnen Temperaturen, der zur Einstellung verstrichenen Wartezeit und der Experimentdauer ab. Hier gilt es einen Kompromiss zwischen Temperaturstabilität und Wartezeit zu finden. In den durchgeführten temperaturabhängigen Messungen betragen die Schwankungen der Zieltemperatur im jeweiligen Beobachtungszeitraum weniger als 1%.
- Die Fokuseinstellung des Mikroskops mithilfe der am Probenhalter angebrachten Schraube ist nur für kleine Temperaturintervalle ( $\Delta T \approx 1$  K) stabil, woraus im Verlauf einer Messung, selbst für eine definierte Zieltemperatur, sich verändernde Anregungsbedingungen resultieren. Darüber hinaus sind größere Fokuskorrekturen zwischen den verschiedenen Zieltemperaturen unabdingbar. Beide Tatsachen haben zur Folge, dass die absoluten Fluoreszenzintensitäten, sowohl für eine gegebene als auch in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Temperatur, geringe Aussagekraft besitzen.
- Mit steigender Temperatur kommt es zu einer thermischen Verschiebung der Probe. Zur Untersuchung identischer Farbstoffmoleküle über einen möglichst großen Temperaturbereich muss diese manuell, durch Anpassung des Aufpunktes der Fluoreszenzbilder, korrigiert werden.

## 3.3 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Im ersten Schritt eines jeden Experimentes wurden die spektralen Eigenschaften der jeweiligen Farbstoffmoleküle mithilfe verschiedener kommerzieller Ensemblepektrometer untersucht. Die entsprechende Vorgehensweisen werden im Folgenden kurz skizziert.

### 3.3.1 Absorptionsspektrometer

Die Absorptionmessungen wurden an einem handelsüblichen Zweistrahl-UV-Absorptionsspektrometer (*Bruins Instruments Omega 20*) durchgeführt. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen lagen standardmäßig in der Größenordnung von ca.  $10^{-6}$  mol/l. Die Monochromatorsplattbreite wurde zu 0.3 mm bei einem Inkrement von 0.5 nm gewählt. Im Falle der Farbstoff/Polymerfilme wurde für die Aufnahme von Spektren hoher Qualität über 20 Einzelmessungen akkumuliert. Die Absorption der Farbstofflösungen bzw. -/Polymerfilme wurde jeweils gegen die Eigenschaften von reinem Lösungsmittel bzw. Polymerfilm korrigiert.

### 3.3.2 Fluoreszenzspektrometer

Die Fluoreszenzmessungen wurden an einem handelsüblichen Fluoreszenzspektrometer (*Jobin Yvon FluoroMax-2*) durchgeführt. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen betragen standardmäßig ca.  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mol/l. Die Farbstoff/Polymerfilme wurden jeweils in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Anregungsstrahl vermessen. Die Spaltbreiten von Eingangs- und Ausgangsspalt der Monochromatoren wurden so gewählt, dass das jeweilige SNR und Auflösungsvermögen Fluoreszenzspektren hoher Qualität ermöglichte (Emission: 5 nm / 1 nm; Anregung: 1 nm / 5 nm). Typische Integrationszeiten waren 0.5 s bei einem Inkrement von 0.5 nm. Die Emission der Farbstofflösungen bzw. -/Polymerfilme wurde gegen die Eigenschaften von reinem Lösungsmittel bzw. Polymerfilm bereinigt. Des Weiteren wurden die Spektren jeweils mit der entsprechenden Korrekturkurve von Spektrographengitter und Photomultiplier sowie dem Lampenspektrum korrigiert.



### 3.3.3 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die Fluoreszenzlebensdauern wurden mittels TCSPC-Messungen an einem in der Detektion erweiterten Fluoreszenzspektrometer (*Jobin Yvon FluoroLog-3*) gemessen. Zur Anregung wurde der Weißlicht-Faserlaser ( $\nu_{\text{rep}} = 20 \text{ MHz}$ ,  $\tau_p \approx 90 \text{ ps}$ , vgl. Kapitel 3.1.4) verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einer APD (*MPD PDM-50*, Zeitauflösung 50 ps), die an den Ausgangsspalt des Emissionsmonochromators gekoppelt ist, detektiert. Die Ankunftszeiten der Fluoreszenzphotonen wurden mit einem TCSPC-Modul (*PicoQuant PicoHarp 300*, Kanalbreite 8 ps) aufgenommen. Die Zeitauflösung des Experimentes wurde unter diesen Bedingungen zu 100 ps bestimmt und wird größtenteils von der Pulsbreite des Faserlasers bedingt. Analog zu den stationären Fluoreszenzmessungen (Kapitel 3.3.2) wurden die Farbstoff/Polymerfilme in einem Winkel von  $45^\circ$  zum Anregungsstrahl ins Spektrometer eingebaut. Die Abklingkurven der Farbstofflösungen bzw. -/polymerfilme wurden gegen die Eigenschaften von reinem Lösungsmittel bzw. Polymerfilm korrigiert.

## 3.4 Probenpräparation

Für die spektroskopischen Untersuchungen auf Einzelmolekül- und Ensembleebene ist eine sorgfältige Probenpräparation für das Gelingen der Experimente von zentraler Bedeutung. Diese variiert in Abhängigkeit von der verwendeten Wirtsmatrix (Polymer, Einkristall, Lösung) und wird für die verschiedenen Systeme im Folgenden kurz vorgestellt.

### 3.4.1 Einzelmolekülspektroskopie

Der Großteil der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen wurde an dünnen, Farbstoff-dotierten Polymerfilmen aus Polymethylmethacrylat (PMMA, *Good Fellow*) durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist seit Jahren in unserer Arbeitsgruppe etabliert und liefert transparente Proben hoher optischer Qualität (geringer Streuuntergrund) mit einem geringen Grad an fluoreszierenden Verunreinigungen. Des Weiteren besitzen sie den Vorteil, dass viele Farbstoffmoleküle unabhängig von ihrer chemischen Struktur und Größe ohne Probleme eingelagert werden können. Allerdings steigt mit der sehr einfachen Handhabbarkeit und großen Flexibilität auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von spektraler Diffusion ([40], vgl. Kapitel 2.2.4), was für einen Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente von Nachteil war. In diesen Fällen wurde eine kristalline *p*-Terphenyl-Wirtsmatrix verwendet, deren Herstellung ungleich aufwendiger und auf bestimmte molekulare Größen der zu untersuchenden Farbstoffe beschränkt ist. Die Strukturformeln der verschiedenen Matrixbildner sind in Abb. 3.8 gezeigt.

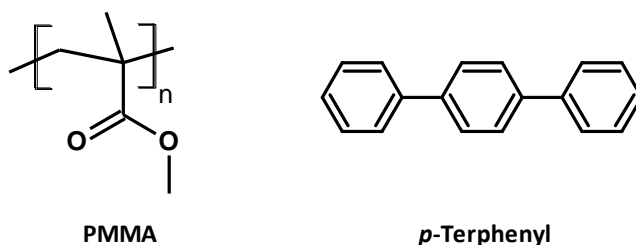


Abbildung 3.8: Strukturformeln, der für die Einzelmolekülproben verwendeten Matrixbildner. PMMA liefert dünne Polymerfilme, *p*-Terphenyl einkristalline Plättchen.

### 3.4.1.1 PMMA-Filme

Die dünnen Farbstoff-dotierten PMMA-Filme wurden mittels des Spin-Coating Verfahrens auf kleinen Deckgläschen präpariert. Dafür wurde zunächst eine stark verdünnte Lösung des entsprechenden Farbstoffs in Toluol bzw. Chloroform hergestellt ( $c \approx 10^{-8}$  mol/l). Anschließend wurde die Farbstofflösung im Volumenverhältnis von 1:100 mit einer PMMA/Toluol-Lösung ( $c = 20$  g/l) versetzt. Im letzten Schritt wurden 30  $\mu$ l der Proben/Matrix-Lösung mithilfe einer Eppendorf-Pipette auf ein schnell rotierendes (4000 U/min, 120 s) Deckgläschen ( $\varnothing = 20$  mm, Dicke ca. 0.2 mm) aufgetropft, welches zuvor mit einer Reinigungslösung (*Hellma Hellmanex II*) behandelt und für mehrere Stunden bei 530 °C ausgeheizt worden war. Mit dem beschriebenen Verfahren wurden Filmdicken von ca. 70-100 nm erhalten [109].

### 3.4.1.2 *p*-Terphenyl-Einkristalle

Die Herstellung der mit Farbstoff dotierten *p*-Terphenyl Kristalle gelingt durch Sublimation einer pulverisierten Mischung beider Komponenten unter reduziertem Druck in einer Inertgasatmosphäre. Es werden dünne, einkristalline Plättchen von ausgezeichneter optischer Qualität erhalten. Die Sublimationskristalle wachsen dabei immer so, dass die ausgedehnte Fläche parallel zu der kristallographischen (a,b)-Ebene verläuft (vgl. Kapitel 5.1, [170]). Die genaue Vorgehensweise der Probenpräparation ist detailliert in [158] beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden bereits vorhandene, aber noch nicht vermessene Kristalle aus dem Jahr 1998 verwendet. Diese wurden von M. Haase für die Verwendung im Tieftemperatur-Mikroskop mithilfe eines 2-Komponenten Epoxidharz-Klebers (*UHU plus sofortfest*) auf ein Deckgläschen ( $\varnothing = 10$  mm, Dicke ca. 0.2 mm) aufgeklebt. Dafür wurde der Kristall möglichst mittig auf dem Deckgläschen positioniert und durch zwei Klebepunkte an den Rändern fixiert. Der Einbau in den Probenhalter ( $\varnothing = 20$  mm) erfolgte mittels einer extra dafür angefertigten Konstruktion aus zwei Fixierscheiben ( $\varnothing = 20$  mm) inklusive 6 mm Aussparung ( $\varnothing$ ) in der Mitte und einem Spannring. Diese Vorgehensweise erlaubt eine mittige Positionierung im Mikroskop, auch bei nicht perfekt gewachsenen Einkristallen.

### 3.4.2 Ensemblespektroskopie

Der Großteil der ensemblespektroskopischen Untersuchungen wurde an Lösungen der jeweiligen Farbstoffe in Toluol bzw. Chloroform durchgeführt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Einzelmolekülexperimenten zu gewährleisten, wurden zusätzlich, sofern genügend Substanz vorhanden war, auch die spektralen Eigenschaften in PMMA-Filmen bestimmt.

#### 3.4.2.1 Farbstofflösungen

Im ersten Schritt wurden Stammlösungen ( $c \approx 10^{-6}$  mol/l) hergestellt, die für die Absorptionsmessungen verwendet wurden. Dafür wurde eine bestimmte Menge Farbstoff ( $m \approx 50-100$   $\mu\text{g}$ ) mittels einer Mikrowaage möglichst präzise abgewogen und mit einer definierten Menge Lösungsmittel versetzt. Die resultierenden Konzentrationen besitzen eine hohe Genauigkeit und bilden die Grundlage für die in den Absorptionsspektren angegebenen Extinktionskoeffizienten.

In einem weiteren Schritt wurden die Stammlösungen auf die für die in den Fluoreszenzmessungen benötigten Konzentrationen ( $c \approx 10^{-7}-10^{-8}$  mol/l) verdünnt.

#### 3.4.2.2 PMMA-Filme

Die hochdotierten Farbstoff/PMMA-Filme wurden von M. Wagner hergestellt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

3.3 ml einer konzentrierten PMMA/THF-Lösung (200 g/l) wurden mit 300  $\mu\text{l}$  der jeweiligen Stammlösung versetzt und auf einen gereinigten Objektträger aufgebracht und anschließend in einem mit THF-Dampf gesättigten Exsikkator überführt. Der Sättigungsdampfdruck bewirkte dabei das nachträgliche Aufquellen der PMMA-Filme, was glatte Oberflächen zur Folge hatte. Dieser Schritt dauerte ca. 24 Stunden. Anschließend wurde der Exsikkator von Zeit zu Zeit geöffnet wodurch das Lösungsmittel nach und nach verdampfte und die Filme auf ca. ein Viertel ihrer Dicke schrumpften. Die vollständige Trocknung wurde durch Einbringen des Glaträgers in einen Vakuumtrockenschrank, zuerst bei 50 °C und 800 mbar (24 h), anschließend bei 70 °C im Vakuum (72 h) erreicht. Die nach dem Abkühlen erhaltenen Farbstoff/PMMA-Filme sind transparent, schwach eingefärbt und besitzen eine Konzentration von ca.  $10^{-5}$  mol/l bei einer Dicke von ca. 0.3 mm.

# 4

## Untersuchung multichromophorer Systeme

Das folgende Kapitel behandelt die spektroskopischen Untersuchungen von multichromophoren Systemen. Im ersten Teil werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften der Chromophore sowie die chemischen Strukturen und Molekülgeometrien der einzelnen Verbindungen diskutiert (Kapitel 4.1). Anschließend folgt eine ausführliche Beschreibung des für eine homologe Reihe von Farbstoffdimeren gefundenen elektronischen Kopplungsverhaltens, wobei neben dem Übergang zwischen einer „starken“ und „schwachen“ Wechselwirkung innerhalb der Moleküle das Augenmerk auf dem elektronischen Energietransfer zwischen den Chromophoren und einer potentiellen spektralen Korrelation ihrer Übergangsenergien liegt (Kapitel 4.2). Zum Abschluss wird ein weiteres System, eine sogenannte Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung, untersucht, in der in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungswellenlänge zwei verschiedene Energietransferprozesse beobachtet werden (Kapitel 4.3).

## 4.1 Die multichromophoren Systeme

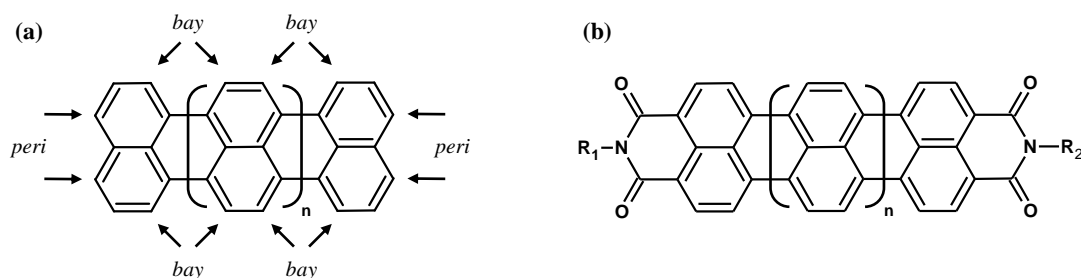


Abbildung 4.1: Chemische Strukturformeln und Nomenklatur der Klasse der Rylene-Farbstoffe. (a) Grundkörper, (b) Rylendiimid.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten multichromophoren Systeme wurden größtenteils eigenhändig in Zusammenarbeit mit A. Duymaz und M. Wagner hergestellt (siehe Anhang A.1). Die Akzeptor-Donor-Akzeptor-(ADA)-Verbindung wurde in der Arbeitsgruppe (AG) von Prof. K. Müllen am Max-Planck-Institut (MPI) für Polymerforschung in Mainz synthetisiert.

Die die jeweiligen Modellsysteme aufbauenden Chromophore gehören dabei zur Klasse der Rylene, deren Grundkörper aus in *peri*-Positionen kondensierten Naphthalin-Einheiten besteht (Abb. 4.1 (a)). Zwei dieser Einheiten bilden das Perylen, drei Einheiten das Terrylen. Mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems verschieben sich die Absorptions- und Emissionseigenschaften bathochrom [171, 172]. Die Funktionalisierung mit Imid-Gruppen in den *peri*-Positionen führt zu den Rylentetracarboxyldiimiden (kurz: Rylendiimide) (Abb. 4.1 (b)). Neben der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol wird dadurch ihre Photostabilität deutlich erhöht [42, 109]. Die Löslichkeit ist dabei stark von den gewählten Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> am Imid-Stickstoffatom abhängig [173, 174]. Im Gegensatz dazu sind die spektroskopischen Eigenschaften aufgrund der am Imid-Stickstoffatom vorliegenden Orbitalknoten in HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) weitestgehend unabhängig von den jeweiligen Resten, weshalb sie auch als „abgeschlossene Chromophore“ (*closed chromophore*) bezeichnet werden [44, 174]. Demnach stellen die Imid-Stickstoffatome die idealen Positionen zur Verknüpfung zu multichromophoren Systemen dar. Unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren (und den verbrückenden Einheiten) aufgrund von  $\pi$ -Konjugation können somit vernachlässigt werden. Die spektralen Eigenschaften der multichromophoren Systeme werden folglich einzig von der elektronischen Kopplung zwischen den Chromophoren und der Wechselwirkung

mit der unmittelbaren Molekülumgebung bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.1).

Anders verhält es sich bei Einführung von Resten in den *bay*-Positionen, die eine Verdrillung des sonst starren Grundkörpers bewirken [175, 176]. Die Folgen sind veränderte spektroskopische Eigenschaften im Vergleich zum unsubstituierten Chromophor in Abhängigkeit der chemischen Struktur und Zahl an eingeführten Gruppen. Die Einführung konjugierter [175, 176] bzw. elektronenreicher (z.B. Halogenatome) [175] Gruppen bewirkt beispielsweise, trotz Abschwächung der Konjugation im Grundgerüst infolge der Verdrillung, eine zusätzliche Rotverschiebung. Darüber hinaus wird die Bildung kristalliner Pigmente erschwert und damit die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln signifikant erhöht [174].

Durch geeignete Kombination von  $\pi$ -Systemgröße und Substituenten eröffnen die Rylendiimide somit den Zugang zum gesamten sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums [171, 172, 176]. Daneben überzeugen sie durch hohe Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten, was sie neben ihrem großen technischen Anwendungspotential in der organischen Elektronik (Feldeffekttransistoren (*field-effect transistors*, FETs) [177, 178], Photovoltaik (*photovoltaics*, PV) [178–180]) zu idealen Modellsystemen für die Einzelmolekülspektroskopie macht (vgl. Kapitel 2.4.2). Im Folgenden werden die auf den Rylendiimiden basierenden multichromophoren Systeme im Detail vorgestellt.

#### 4.1.1 Oligo(*p*-Phenylene)-verbrückte PDI-Dimere (PDI-(Ph)<sub>x</sub>-PDI)

Das einfachste aller molekularen Aggregate besteht aus zwei identischen Chromophoren, die über eine starre Brücke kovalent miteinander verbunden sind. In diesem Fall sind die für die elektronische Kopplungsstärke entscheidenden Parameter, der Abstand und die relative Orientierung zwischen den einzelnen Chromophoren, wohldefiniert. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit des Rylengrundkörpers, und der damit verbundenen einfacheren Synthese (siehe Abb. A.1), wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (PDI) als das dem bichromophoren System zugrunde liegende Basischromophor gewählt [181–185]. Das Perylen-Grundgerüst ist günstig in großen Mengen als Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid erhältlich (siehe Anhang A.1)<sup>1</sup>. Der Abstand zwischen den Chromophoren wurde systematisch über kovalent am Imid-Stickstoffatom gebundene oligo(*p*-Phenylene)-Brücken unterschiedlicher Länge angepasst. In Abb. 4.2 sind die

<sup>1</sup>Im Gegensatz dazu muss der Terrylen-Grundkörper aus einer Perylen- und einer Naphthalin-Einheit mittels einer Kreuzkupplungsreaktion (z.B. nach Suzuki oder Stille) [186] und anschließender Cyclodehydrogenierung mit Base hergestellt werden [172, 177].

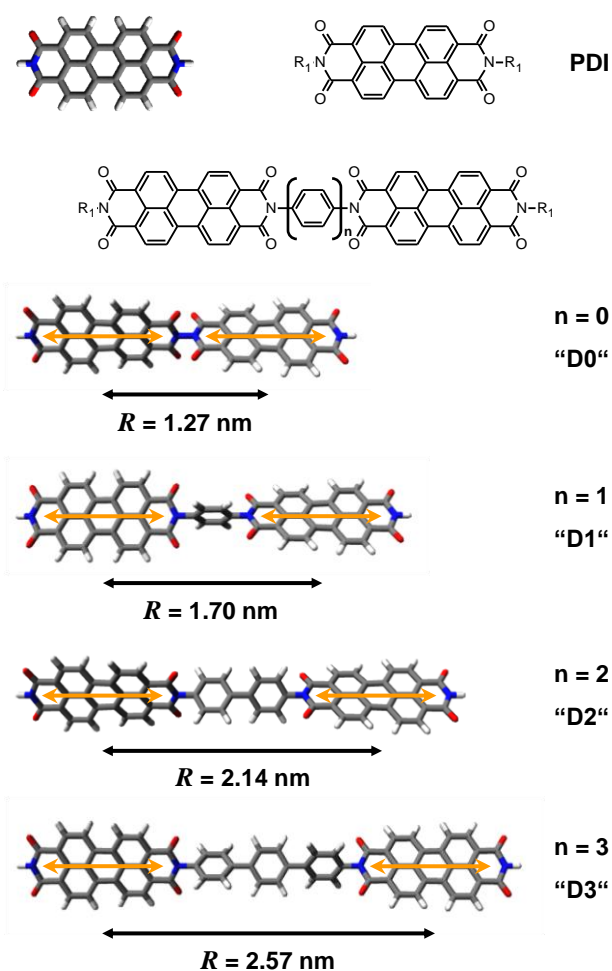


Abbildung 4.2: Strukturformeln mit zugehörigen Gleichgewichtsgeometrien der hier untersuchten PDI-Dimere PDI-(Ph)<sub>x</sub>-PDI. R<sub>1</sub> bezeichnet die Substituenten an den nicht-verbrückenden Imid-Stickstoffatomen, die für die Gewährleistung einer ausreichenden Löslichkeit eingeführt wurden (siehe Anhang A.1). Die orangen Pfeile spiegeln die Orientierung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Chromophore wider. Darüber hinaus sind die im weiteren Verlauf verwendeten Abkürzungen gegeben: PDI-PDI = D0, PDI-Ph-PDI = D1, PDI-(Ph)<sub>2</sub>-PDI = D2, PDI-(Ph)<sub>3</sub>-PDI = D3.

Strukturformeln mit zugehörigen Gleichgewichtsgeometrien<sup>2</sup> gezeigt. Die Entfernungen zwischen den Chromophoren variieren innerhalb der homologen Reihe von 1.27 nm für das direkt verbrückte (PDI-PDI, D0), über 1.70 nm und 2.14 nm für das Phenylen- (PDI-Ph-PDI, D1) bzw. Biphenylen-verbrückte (PDI-(Ph)<sub>2</sub>-PDI, D2), bis hin zu 2.57 nm für das *p*-Terphenylen-verbrückte (PDI-(Ph)<sub>3</sub>-PDI, D3) PDI-Dimer. Des Weiteren wird gefunden, dass benachbarte Bausteine (PDI oder Phenytring) jeweils fast senkrecht zueinander stehen. Daraus folgt, dass in D0 und D2 die Ebenen der PDI-Einheiten eine fast senkrechte Orientierung zueinander besitzen, während in D1 und D3 eine annähernd parallele Anordnung vorliegt. Da

<sup>2</sup>Berechnet von der AG Köhn der Universität Mainz mit dem Programmpaket TURBOMOLE im Rahmen der MP2-Methode in Verbindung mit dem SVP-Basissatz.



bei PDI das Übergangsdipolmoment von  $S_1 \leftarrow S_0$  entlang der molekularen Hauptachse verläuft [72], hat die relative Anordnung der Chromophor-Ebenen keinerlei Einfluss auf die Anordnung der Übergangsdipolmomente zueinander. Diese ist für alle hier untersuchten PDI-Dimere kollinear (Abb. 4.2).

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten streng genommen nur für absolut starre Moleküle. Frühere Untersuchungen in der AG Basché an oligo(*p*-Phenyl)-verbrückten Rylendiimid-Dimeren haben gezeigt, dass hier keine perfekt lineare Konformation vorliegt [70, 72, 87]. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in der Flexibilität der oligo(*p*-Phenyl)-Brücken begründet. Allgemein gilt, je größer die Zahl an Phenylringen, desto größer die Abweichung von einer perfekt kollinearen Anordnung. Für die längste in den PDI-Dimeren vorkommende molekulare Brücke (*p*-Terphenyl) findet man eine mittlere Abweichung von der Kollinearität um ca. 20°, was eine Verkürzung des Chromophor-Chromophor-Abstandes um ca. 0.1-0.2 nm zur Folge hat. Quantenchemische Berechnungen der elektronischen Kopplung haben allerdings gezeigt, dass die Verkürzung von der gegenseitigen Verkipfung der Übergangsdipole kompensiert wird und annähernd identische Kopplungsstärken vorliegen [75, 87]. Aus diesem Grund wird in den folgenden Analysen die Flexibilität der oligo(*p*-Phenyl)-Brücken vernachlässigt und für alle PDI-Dimere eine kollineare Anordnung der Übergangsdipole angenommen.

#### 4.1.2 Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI)

Neben den oligo(*p*-Phenyl)-verbrückten PDI-Dimeren PDI-(Ph)<sub>x</sub>-PDI (Kapitel 4.1.1) wurde noch ein weiteres multichromophores System in der vorliegenden Arbeit untersucht. Im Gegensatz zu den vorherigen bichromophoren Systemen handelt es sich hierbei um ein Trichromophor, das aus einer zentralen PDI-Einheit und zwei peripheren Terrylendiimid-Einheiten (TDI) besteht (Abb. 4.3). Infolge der gewählten Syntheseroute [86] sind die einzelnen Chromophore hierbei nicht über reine oligo(*p*-Phenyl)-Brücken miteinander verbunden, die Brücken-Einheiten beinhalten zusätzlich noch jeweils eine Acetylen-Gruppe. Da die Verknüpfung der Chromophore untereinander wieder über die Imid-Stickstoffatome erfolgt, hat diese jedoch keinerlei Einfluss auf die spektralen Eigenschaften des trichromophoren Systems. Die Starrheit der oligo(*p*-Phenyl)-Brückenelemente wird durch die Acetylen-Gruppen nicht beeinflusst. Zusätzlich wurden die Brücken-Einheiten aus Gründen der Löslichkeit mit *n*-Oktyl-Gruppen versehen. Die Mittenentfernung der Chromophore beträgt im vorliegenden trichromophoren System 3.4 nm von PDI

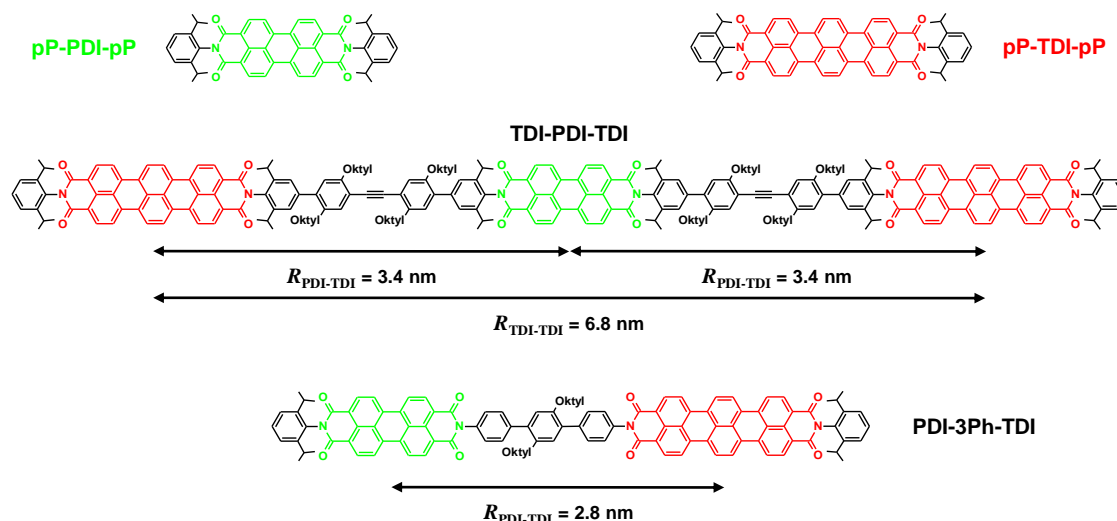


Abbildung 4.3: Strukturformel der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI) sowie der zugrunde liegenden Chromophore PDI (grün) und TDI (rot). Der geometrische Abstand wurde aus einer MM2-Kraftfeldrechnung erhalten [87]. Zusätzlich ist zum Vergleich die Strukturformel einer verwandten Donor-Akzeptor-Verbindung (PDI-3Ph-TDI) gegeben, die bereits in der Vergangenheit in der AG Basché untersucht worden ist [47, 70, 73–75].

zu TDI und 6.8 nm zwischen den beiden TDI-Einheiten. Das Übergangsdipolmoment von  $S_1 \leftarrow S_0$  für TDI liegt, analog zu PDI, ebenfalls entlang der molekularen Hauptachse [72].

Aufgrund des großen spektralen Energieunterschieds zwischen PDI und TDI ( $\Delta_0 \approx 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) [73, 88] und der für ihren geometrischen Abstand erwarteten elektronischen Kopplungsstärke ( $V < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) [75] ist für ihre Kombination immer der Grenzfall „schwacher“ elektronischer Kopplung realisiert (Kapitel 2.3.4). Demnach fungiert PDI im Sinne des Energietransfers als Energie-Donor und TDI als Energie-Akzeptor, weshalb es sich hierbei um eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI) handelt.

Für die spätere Diskussion bzgl. der EET-Mechanismen von TDI-PDI-TDI (Kapitel 4.3) ist zusätzlich die Strukturformel einer verwandten Donor-Akzeptor-Verbindung gegeben, deren spektroskopische Eigenschaften bereits in der Vergangenheit in der AG Basché untersucht worden ist [47, 70, 73–75]. Hierbei handelt es sich um ein System bestehend aus jeweils einem PDI-Donor und TDI-Akzeptor, die über eine *p*-Terphenylen-Brücke miteinander verknüpft sind (PDI-3Ph-TDI). Der Abstand der beiden Chromophore  $R_{\text{PDI-TDI}}$  beträgt hierfür nur ca. 2.8 nm.

---

## 4.2 Die homologe Reihe PDI-(Ph)<sub>x</sub>-PDI

Die detaillierte Untersuchung des elektronischen Kopplungsverhaltens und der für die Übergänge zwischen den beiden Grenzfällen verantwortlichen Mechanismen kann mithilfe einfacher Modellverbindungen erfolgen [47, 70–76, 122, 187–189]. Eines der einfachsten aller nur denkbaren Modellsysteme stellt in diesem Zusammenhang die homologe Reihe der PDI-Dimere aus Kapitel 4.1.1 dar. Neben der limitierten Zahl an wechselwirkenden Chromophoren (zwei) ist ihr geometrischer Abstand wohldefiniert, was eine quantitative Untersuchung der Abstandsabhängigkeit des elektronischen Kopplungsverhaltens erlaubt. Zur besseren Einordnung der physikalischen Gegebenheiten werden zunächst die Resultate quantenchemischer Berechnungen vorgestellt (Kapitel 4.2.1), bevor im Anschluss die experimentellen Ergebnisse vor diesem Hintergrund diskutiert werden. Den Anfang macht dabei die Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur, die bereits erste Erkenntnisse über das elektronische Kopplungsverhalten liefert (Kapitel 4.2.2). Ein tieferer Einblick in die Mechanismen bleibt allerdings aufgrund der Mittelung über viele Moleküle untersagt. Dieses Problem kann mittels einzelnmolekülspektroskopischer Methoden umgangen werden. Für die vorliegende Art von Modellsystem hat sich die Tieftemperatur-Einzelnmolekülspektroskopie als besonders geeignet erwiesen, da sie neben der Untersuchung einzelner Dimere auch die Adressierung der einzelnen Chromophore ermöglicht [100, 122, 168]. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Kapitel 4.2.3 vorgestellt und bilden die Grundlage für die im Anschluss durchgeführten Analysen bzgl. des elektronischen Kopplungsverhaltens und seiner Auswirkungen (Kapitel 4.2.4). Dabei wird explizit zwischen dem Einfluss der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  und der bei tiefen Temperaturen zwischen den (0,0)-Übergängen der Chromophore wirksamen reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  unterschieden. Im Anschluss wird das Augenmerk auf die EET-Dynamiken der untersuchten Verbindungen im Grenzfall „schwacher“ Kopplung mit Hinblick auf die Anwendbarkeit der Förster-Theorie gelegt (Kapitel 4.2.5). Darüber hinaus erlauben die durchgeführten Experimente der Frage nachzugehen, ob eine umgebungsinduzierte spektrale Korrelation der Übergangsenergien in den einzelnen PDI-Dimeren vorliegt (Kapitel 4.2.6). Zum Abschluss werden die Resultate vor dem Hintergrund der aktuellen Literatur diskutiert (Kapitel 4.2.7).

Tabelle 4.1: Aus den quantenchemischen Rechnungen für die homologe Reihe erhaltene Werte für die Reorganisationsenergie  $\lambda$  und die vollen elektronischen Kopplungsstärken  $V_{QC}$  unter Berücksichtigung der dielektrischen Abschirmung der Chromophore in einer PMMA-Matrix.

Parameter	PDI	D0	D1	D2	D3
$\lambda / \text{cm}^{-1}$	$\approx 2700$	-	-	-	-
$V_{QC} / \text{cm}^{-1}$	-	294	139	73	41
$V_{QC}/\lambda$	-	0.11	0.05	0.03	0.02

## 4.2.1 Quantenchemische Charakterisierung

Die quantenchemische Charakterisierung des Modellsystems wurde in der AG Köhn der Universität Mainz von C. Roos und B. Lunkenheimer mithilfe des Programmpaketes TURBOMOLE [190] durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden die für das elektronische Kopplungsverhalten wichtigen Parameter wie Reorganisationsenergie  $\lambda$  und volle elektronische Kopplungsstärke  $V_{QC}$  berechnet (vgl. Kapitel 2.3.3). Der Einfluss der Umgebung wurde anschließend in Form eines zeitunabhängigen Energieunterschieds  $\Delta_0$  berücksichtigt. Die Resultate liefern erste Erkenntnisse über die physikalische Natur der untersuchten Verbindungen. Hier werden nur die Ergebnisse zusammengefasst, Details zu den Rechnungen finden sich in der Literatur [191].

### 4.2.1.1 Reorganisationsenergie und elektronische Kopplungsstärke

Die quantenchemischen Rechnungen liefern für die Reorganisationsenergie  $\lambda$  (Gl. 2.46, Abb. 2.9 (a)) des mit Wasserstoffatomen (H) an den Imid-Stickstoffen substituierten Basischromophors (PDI) ca.  $2700 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4.1). Die Wahl der Substituenten hat dabei auf den Wert von  $\lambda$  annähernd keinen Einfluss. Verwendet man Phenylgruppen, liegt die Abweichung innerhalb von 5%.

Die vollen elektronischen Kopplungsstärken  $V_{QC}$  wurden aus der Aufspaltung der adiabatischen Potentiale ( $\vec{Q}_{rel} = 0$ ) extrahiert (vgl. Abb. 2.10 (b), (c)). Der Einfluss der Umgebung auf die elektronische Kopplung, genauer, die dielektrische Abschirmung der Chromophore infolge der Einlagerung in eine Polymermatrix (siehe Kapitel 3.4), wurde im Rahmen eines Kontinuummodells (*conductor-like screening model*, COSMO) berücksichtigt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Daraus folgt, dass für alle Dimere der homologen Reihe die Bedingung  $V \ll \lambda/4$  erfüllt ist und damit, nach den Überlegungen aus Kapitel 2.3.3, der Grenzfall „sehr starker“ elektronischer Kopplung im vorliegenden Fall

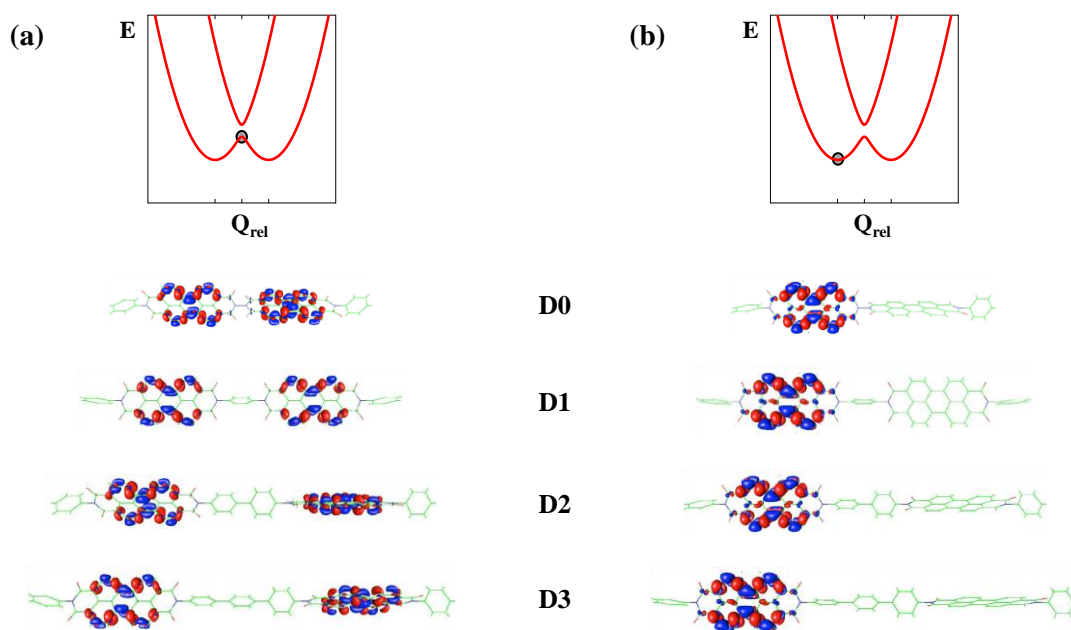


Abbildung 4.4: Graphische Darstellung der Elektronendichtedifferenzen  $\Delta\rho$  zwischen angeregter und Grundzustandsdichte für die homologe Reihe von PDI-Dimeren (blau:  $\Delta\rho > 0$ , rot:  $\Delta\rho < 0$ ). (a) Beide Chromophore besitzen Grundzustandsgeometrie ( $\vec{Q}_{rel} = 0$ ). Unmittelbar nach der Absorption eines Photons ist die elektronische Anregung über das gesamte Dimer delokalisiert. (b) Ein Chromophor besitzt Grundzustandsgeometrie, während das andere die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten  $S_1$ -Zustandes aufweist ( $\vec{Q}_{A^*B}$  bzw.  $\vec{Q}_{AB^*}$ ). Diese Situation spiegelt den Ausgangspunkt für die im Experiment beobachteten spektralen Eigenschaften wider (im BO-Minimum).

ausgeschlossen werden kann.

Diese Interpretation wird weiter bestätigt durch die Suche nach lokalen Minima auf der BO-Potentialhyperfläche des elektronisch angeregten Zustandes. Danach erhält man symmetriegebrochene Strukturen, in denen ein Chromophor die Gleichgewichtsgeometrie des Monomers im angeregten  $S_1$ -Zustandes besitzt, während das andere immer noch die Grundzustandsgeometrie ( $S_0$ ) aufweist. Die Auftragung der entsprechenden Elektronendichtedifferenzen  $\Delta\rho$  ist in Abb. 4.4 (b) dargestellt. Sie zeigt, dass für diese Strukturen die elektronische Wellenfunktion vollständig auf einem der Chromophore lokalisiert und nicht wie im Grenzfall „sehr starker“ Kopplung über das gesamte Dimer delokalisiert ist. Nur am Entartungspunkt der diabatischen Potentiale ( $\vec{Q}_{rel} = 0$ ), d.h. unmittelbar nach der Anregung der Dimere, liegt in den Differenzdichten des untersuchten Modellsystems eine vollständige Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktion vor (Abb. 4.4 (a)). Diese Tatsache ist aber nicht von Bedeutung, da die optischen Eigenschaften ausschließlich von den BO-Minima bestimmt werden. Die elektronische Wellenfunktion lokalisiert, mehr oder minder direkt nach der Anregung, an einem der

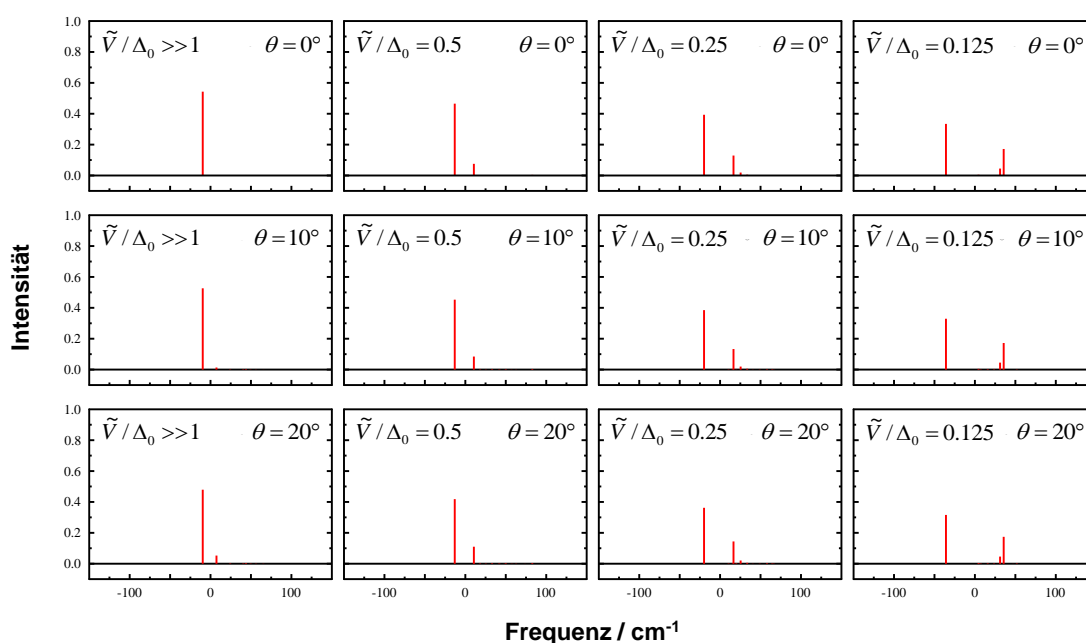


Abbildung 4.5: Einfluss der statischen Unordnung ( $\Delta_0$ ) und der Flexibilität der oligo(*p*-Phenylen)-Brücke  $\theta$  auf die Form des Dimer-Absorptionsspektrums am Beispiel von D3. Die elektronische Kopplungsstärke  $V$  entspricht dem experimentellen Mittelwert  $\langle V_{\text{exp}} \rangle$  von  $34 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Kapitel 4.2.4), woraus unter Annahme eines Franck-Condon-Faktors  $F_{0,0}$  von 0.25 für das Basischromophor [44] eine reduzierte Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  von  $8.5 \text{ cm}^{-1}$  zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen resultiert.  $\theta$  ist der Winkel des Übergangsdipols relativ zur Verbindungsachse der Chromophore.

beiden Chromophore, was Anlass für die im Experiment beobachteten spektralen Eigenschaften gibt. Wie in Kapitel 2.3.3 ausführlich diskutiert, entscheidet das Verhältnis von reduzierter Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  (Gl. 2.47) zu statischer Unordnung  $\Delta_0$  über das dem Modellsystem zugrunde liegende elektronische Kopplungsverhalten.

#### 4.2.1.2 Einfluss der statischen Unordnung

Der Einfluss des von der Umgebung induzierten Energieunterschieds  $\Delta_0$  kann durch Simulation der niedrigsten vibronischen Zustände in der Absorption am Beispiel von D3 quantifiziert werden (Abb. 4.5). Die für die Berechnungen gewählte volle elektronische Kopplungsstärke  $V$  entspricht dabei gerade dem experimentellen Mittelwert ( $\langle V_{\text{exp}} \rangle = 34 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Kapitel 4.2.4), was unter Annahme eines Franck-Condon-Faktors  $F_{0,0}$  von 0.25 für das Basischromophor [44] eine reduzierte Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  von  $8.5 \text{ cm}^{-1}$  zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen zur Folge hat (vgl. Gl. 2.47).

Wie aus Abb. 4.5 direkt ersichtlich ist, hat das Verhältnis  $\tilde{V}/\Delta_0$  einen großen Einfluss auf die Anzahl der sichtbaren Übergänge und deren relative Intensitäten. Für

den Fall „starker“ elektronischer Kopplung ( $\tilde{V} \gg \Delta_0$ ) findet man entsprechend der Erwartung für eine perfekt kollineare Anordnung der Übergangsdipole nur eine Linie im zugehörigen Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 2.13 (a)). Mit zunehmendem Energieunterschied  $\Delta_0$  erscheint eine zweite, zu höheren Energien verschobene Absorptionslinie in den Spektren, die, zusammen mit der Ersten, den rein elektronischen Übergängen der beiden Chromophore zugeschrieben wird. Ihr jeweiliger spektraler Abstand ist durch Gl. 2.48 bestimmt. Dabei fällt auf, dass die Intensität des zweiten, energiereicheren Übergangs erst für Verhältnisse  $\tilde{V}/\Delta_0 \ll 0.5$  signifikante Werte erreicht. Dieses Verhalten wird dem Grenzfall „schwacher“ Kopplung zugeschrieben, für den inkohärenter EET zwischen den Chromophoren diskutiert wird (vgl. Abb. 2.13 (b)). Demnach erlaubt die Form des Absorptionsspektrums Aussagen über das dem Modellsystem zugrunde liegende Kopplungsverhalten: Nur ein Übergang in der Absorption repräsentiert „starke“, wogegen zwei Übergänge „schwache“ elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren widerspiegeln. Bei genauerer Betrachtung findet man für  $\tilde{V}/\Delta_0 \ll 0.5$  noch weitere kleine Absorptionslinien in der Nähe des hochenergetischen Übergangs. Diese Satellitenpeaks resultieren aus Resonanzen mit weiteren vibronischen Zuständen des niederenergetischen Chromophors. Ihre relative Intensität im Vergleich zu den anderen Übergängen ist allerdings so gering, dass sie im weiteren Verlauf nicht weiter berücksichtigt werden.

Der mögliche Einfluss einer Abweichung von der perfekt kollinearen Anordnung der Übergangsdipole ( $\theta = 0^\circ$ ) (Kapitel 4.1.1) wurde bei der vorherigen Diskussion vernachlässigt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich die niedrigsten vibronischen Zustände im Absorptionsspektrum für  $\theta = 10^\circ$  und  $\theta = 20^\circ$  simuliert. Der erste Wert entspricht dabei einer relativen Dipolorientierung von  $20^\circ$ , wie sie im Mittel für das verwandte PDI-3Ph-TDI (Abb. 4.3) vorliegt [70, 72, 87]. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 4.5 dargestellt. Sie zeigen, dass die Anordnung der Übergangsdipole für den im Modellsystem maximal zugänglichen Winkelbereich keinen signifikanten Einfluss auf die Form der Absorptionsspektren hat. Die im Grenzfall „schwacher“ Kopplung vorliegende Änderung der Intensitätsverhältnisse ist mit bloßem Auge kaum auszumachen. Selbst für den Fall der „starken“ elektronischen Kopplung ( $\tilde{V} \gg \Delta_0$ ) und einer relativen Dipolorientierung von  $40^\circ$ , besitzt der neu erscheinende, und für eine perfekt kollineare Anordnung der Übergangsdipole noch verbotene Übergang (vgl. Abb. 2.13 (a)) nur geringe Intensität. Die Auswirkungen der Flexibilität der oligo(*p*-Phenylen)-Brücken auf das im Experiment beobachtete Absorptionsverhalten können demnach in guter Näherung vernachlässigt werden (vgl. Kapitel 4.1.1).

## 4.2.2 Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur

Im einem ersten Schritt wurden die optischen Eigenschaften der homologen Reihe bei Raumtemperatur auf Ensembleebene bestimmt. Neben der spektroskopischen Charakterisierung in Chloroform wurde, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Einzelmolekülexperimenten (Kapitel 4.2.3) zu gewährleisten, zusätzlich das spektrale Verhalten in hoch dotierten Farbstoff/PMMA-Filmen (vgl. Kapitel 3.4.2) untersucht. Diese erlauben, aufgrund einer uneinheitlichen Filmdicke, allerdings keine quantitative Analyse der Absorptionseigenschaften. Ansonsten wird hinsichtlich der Spektrenform und relativen Bandenintensitäten kein signifikanter Unterschied zu den Lösungsspektren gefunden [101, 109]. Einzig die Übergangsfrequenzen sind in den Filmspektren leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Dabei sind die Unterschiede in der Emission tendenziell größer als in der Absorption. Die aus den Ensemblespektren ermittelten optischen Eigenschaften sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

### 4.2.2.1 Spektrale Charakterisierung

Die Absorptions- und Emissionsspektren der hoch dotierten Farbstoff/PMMA-Filme sind in Abb. 4.6 gezeigt. In der Darstellung der Absorption wurde sich dabei auf den für die vorliegende Arbeit interessanten Übergang von  $S_1 \leftarrow S_0$  beschränkt ( $\lambda > 400$  nm). Wie auf den ersten Blick ersichtlich, besitzen alle Dimere die für das Basischromophor charakteristische spektrale Form aus drei vibronischen Banden, deren Abstand ca.  $1400 \text{ cm}^{-1}$  beträgt [44, 101, 109]. Die Spektren werden dabei jeweils von der energetisch niedrigsten bzw. höchsten vibronischen Bande dominiert und zeigen eine annähernd perfekte Spiegelsymmetrie<sup>3</sup>. Dieses Verhalten steht in Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen aus Kapitel 4.2.1, die im Rahmen der BO-Näherung eine vollständig auf einem Chromophor lokalisierte elektronische Anregung vorhersagen ( $V \ll \lambda/4$ , siehe dazu auch Kapitel 2.3.4).

Signifikante Unterschiede existieren in Bezug auf die Übergangsenergien und die relativen Bandenintensitäten. Die Absorptions- und Emissionsspektren des direkt verknüpften PDI-Dimers D0 sind gegenüber dem Basischromophor um fast 10 nm zu niedrigeren Energien verschoben. Darüber hinaus ist der Anteil der dominierenden vibronischen Bande  $I_{1.\text{Bande}}$  am Gesamtspektrum  $I_{\text{tot}}$  und damit die zuge-

<sup>3</sup>Für eine quantitative Untersuchung der Spiegelsymmetrie müssen das Absorptions-  $A(\tilde{\nu})$  und Emissionsspektrum  $F(\tilde{\nu})$  folgendermaßen modifiziert werden [113]:

$$A'(\tilde{\nu}) = \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \text{ und } F'(\tilde{\nu}) = \frac{F(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3}.$$



Tabelle 4.2: Aus den Ensemblespektren ( $\text{CHCl}_3$  (nicht gezeigt), PMMA (Abb. 4.6)) ermittelte optische Eigenschaften der homologen Reihe ( $\lambda_{\text{max}}$ : Wellenlänge des absoluten Maximums,  $I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$ : Oszillatorstärke der ersten vibronische Bande,  $\epsilon_A$ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient am absoluten Maximum,  $|d_{\text{abs}}^{\text{vac}}|$ : Absorptionsübergangsdipolmoment im Vakuum,  $\tau_f$ : Fluoreszenzlebensdauer). Die grau-markierten Werte werden auf Einwaagefehler infolge von Substanzmangel und Verunreinigungen mit Kieselgel zurückgeführt. Die Ursache für die verkürzten (rot) Fluoreszenzabklingzeiten von D3 und PDI-3Ph in  $\text{CHCl}_3$  ist unklar.

Substanz	LM	Absorption				Emission			
		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$	$\epsilon_A / \text{l}/(\text{mol}^*\text{cm})$	$ d_{\text{abs}}^{\text{vac}}  / \text{D}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$	$\tau_f / \text{ns}$	
PDI	$\text{CHCl}_3$	527	0.46	85000	9.6	534	0.55	3.8	
	PMMA	525	0.48	-	-	530	0.58	3.9	
D0	$\text{CHCl}_3$	535	0.53	227000	14.2	540	0.59	2.5	
	PMMA	534	0.59	-	-	537	0.63	2.6	
D1	$\text{CHCl}_3$	531	0.50	149000	12.1	536	0.58	2.9	
	PMMA	528	0.55	-	-	532	0.59	3.0	
D2	$\text{CHCl}_3$	530	0.47	197000	14.3	535	0.57	3.2	
	PMMA	527	0.49	-	-	532	0.55	3.3	
D3	$\text{CHCl}_3$	529	0.46	62000	8.2	536	0.57	2.6	
	PMMA	527	0.52	-	-	531	0.56	3.3	
PDI-H	$\text{CHCl}_3$	526	0.46	80000	9.4	534	0.55	3.9	
	PMMA	524	0.44	-	-	529	0.56	3.9	
PDI-Ph	$\text{CHCl}_3$	527	0.47	83000	9.5	535	0.53	3.6	
	PMMA	525	0.52	-	-	530	0.56	3.7	
PDI-2Ph	$\text{CHCl}_3$	528	0.47	90000	9.9	535	0.55	3.4	
	PMMA	525	0.52	-	-	531	0.56	3.6	
PDI-3Ph	$\text{CHCl}_3$	528	0.48	91000	10.0	535	0.56	1.7	
	PMMA	526	0.53	-	-	531	0.57	3.5	

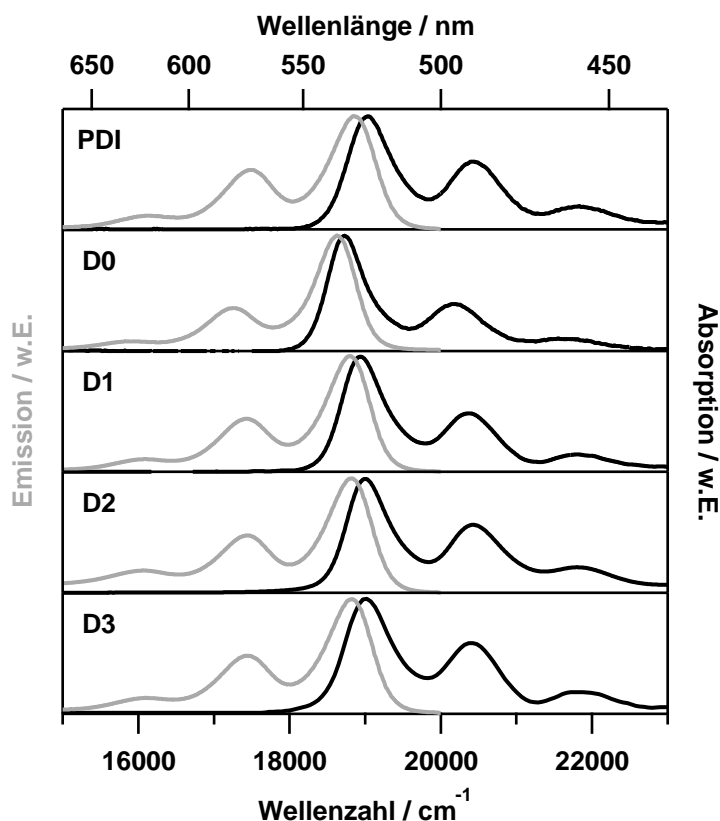


Abbildung 4.6: Ensemblespektren der homologen Reihe (D0-D3) und des Basischromophors (PDI) im PMMA-Film bei Raumtemperatur: Absorption (schwarz), Emission (grau). Die Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc}}$  für die Emissionsspektren betrug 488 nm.

hörige Oszillatorstärke  $I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$  eindeutig vergrößert (Tab. 4.2). Im Gegensatz dazu werden nur geringe spektrale Verschiebungen ( $\lambda_{\text{max}} < 3$  nm) für die restlichen Moleküle der homologen Reihe (D1 - D3) gefunden. Gleichzeitig nimmt die Oszillatorstärke der ersten vibronischen Bande mit zunehmender Brückenlänge sukzessive bis auf den für das Monomer (PDI) ermittelten  $I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$ -Wert ab. Die weiteren Absorptionseigenschaften ( $\epsilon_{\text{A}}, |d_{\text{abs}}^{\text{vac}}|$ ) können in guter Näherung durch Addition des spektroskopischen Verhaltens der isolierten Chromophore erhalten werden. Die Abweichungen betragen lediglich 5% für D0 und D2, bzw. 15% für D1. Anders verhält sich die Sachlage für das *p*-Terphenylen-verbrückte PDI-Dimer D3. Hier beträgt die gefundene Abweichung mehr als 65%. Die Ursache dafür liegt in Einwaagefehlern infolge von Substanzmangel bzw. Verunreinigungen mit Kieselgel begründet (vgl. Kapitel A.1). Hervorgerufen wird dieses Problem von der sehr geringen Löslichkeit von D3 in organischen Lösungsmitteln<sup>4</sup>.

Der Grund für die sehr geringe Löslichkeit ist die Bildung von Aggregaten infol-

<sup>4</sup>Diese erschwerte bereits seine Aufreinigung in der Synthese, so dass nur geringe Mengen säulenchromatographisch erhalten werden konnten, die auch noch mit Kieselgel verunreinigt waren. Eine Abtrennung des Kieselgels war aufgrund der geringen Substanzmengen nicht möglich.

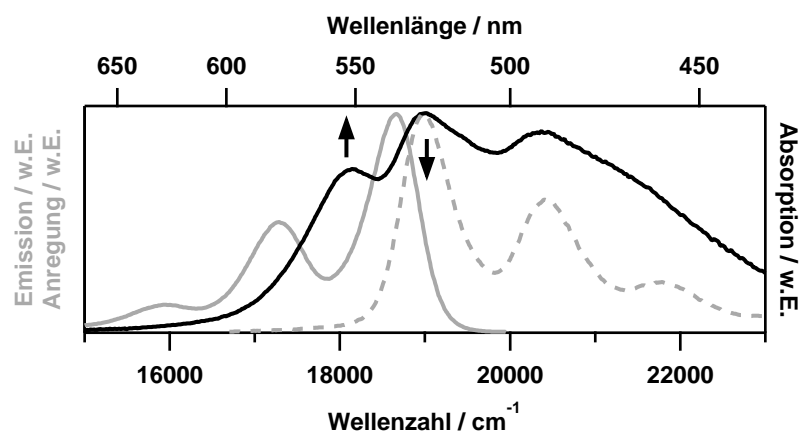


Abbildung 4.7: Spektroskopisches Verhalten von D3 in Toluol. Mit großer Wahrscheinlichkeit führt  $\pi$ -Stapelung ( $\pi$ -stacking) zur Ausbildung von supermolekularen H-Aggregaten [174]. Die Folge ist die Abnahme der zuvor dominierenden vibronischen Bande auf Kosten einer neu im Roten heranwachsenden Bande im Absorptionsspektrum (schwarz). Unabhängig davon bleiben die Fluoreszenzeigenschaften (grau) weitestgehend unverändert (Emission: durchgezogen, Anregung: gestrichelt).

ge von  $\pi$ -Stapelung ( $\pi$ -stacking) [174]. Die Tendenz ist für D3 besonders groß, da die Ebenen der beiden PDI-Einheiten eine annähernd parallele Anordnung besitzen (vgl. Abb. 4.2) und somit die Wechselwirkung zu benachbarten Molekülen maximal ist. Mit der Aggregatbildung geht auch eine Veränderung des Absorptionsverhaltens einher (Abb. 4.7). Die Intensität der zuvor dominierenden vibronischen Bande nimmt auf Kosten einer neu im Roten heranwachsenden Bande ab. Ein solches Verhalten wird sowohl für D3 als auch D1, die eine ähnliche relative Anordnung der Chromophore besitzen (vgl. Abb. 4.2), für die standardmäßig im Experiment verwendeten Konzentrationen in Toluol gefunden (Abb. 4.7). Als Ursache für die spektralen Verschiebungen wird die Entstehung von H-Aggregaten angenommen [174]. Damit im Einklang steht auch die Tatsache, dass die Emissionseigenschaften weitestgehend unverändert bleiben. Der strahlende Übergang ist für eine parallele Anordnung der Übergangsdipolmomente verboten (vgl. Kapitel 2.3.4), weshalb die verbleibende Fluoreszenz wahrscheinlich von nicht-aggregierten Dimer-Molekülen herrührt.

#### 4.2.2.2 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer

Neben den Spektren der homologen Reihe wurden zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauern mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung gemessen (Kapitel 3.3.3). Die entsprechenden Abklingkurven sind in Abb. 4.8 dargestellt. Aus der logarithmischen Auftragung ist sofort ersichtlich, dass sie alle einem einfach exponentiellen Zerfallsgesetz mit teilweise stark unterschiedlichen Zerfallskonstan-

ten folgen. Diese können durch Anpassung einfacher Exponentialfunktionen (Gl. 2.11) nach der Methode der gewichteten kleinsten Quadrate (*weighted least square method*) erhalten werden. Aufgrund der im Vergleich zur Zeitauflösung des Experimentes (100 ps) langen Fluoreszenzabklingzeit wurde auf eine Entfaltung mit der Instrumentenfunktion (IRF) verzichtet. Anstelle dessen wurde die Exponentialfunktion nur an den Bereich der Abklingkurve angepasst, bei dem der Beitrag der IRF bereits auf null abgefallen war (*Tailfit*-Methode) [109]. Die Güte der jeweiligen Anpassung lässt sich wie folgt bestimmen [192]:

$$\chi^2 = \frac{1}{\nu} \sum_i^N \frac{(d_i - f_i)^2}{d_i} ; \quad \nu = N - p \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet  $N$  die Gesamtzahl der Datenpunkte,  $p$  die Anzahl verwendeter Fit-Parameter,  $d_i$  die Messwerte und  $f_i$  die Werte der angepassten Funktion. Liegt der danach erhaltene  $\chi^2$ -Wert im Intervall [0.8, 1.2] werden die experimentellen Daten hinreichend gut von der gewählten Fit-Funktion beschrieben. Dies war für alle in Abb. 4.8 gezeigten Anpassungen der Fall ( $\chi^2(\text{PDI}) = 1.02$ ,  $\chi^2(\text{D0}) = 1.04$ ,  $\chi^2(\text{D1}) = 1.01$ ),  $\chi^2(\text{D2}) = 1.20$ ,  $\chi^2(\text{D3}) = 1.05$ ).

Die aus den Abklingkurven der PDI-Dimere erhaltenen Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  sind im Vergleich zur Lebensdauer des Basischromophors ( $\tau_{\text{fl}}(\text{PDI}) = 3.9$  ns) deutlich verkürzt (Tab. 4.2). Aber auch innerhalb der homologen Reihe verändern sich die Abklingzeiten. Mit Ausnahme des Übergangs von D3 nach D2 ( $\tau_{\text{fl}}(\text{D3}) = \tau_{\text{fl}}(\text{D2}) = 3.3$  ns), nehmen die Werte mit Verringerung der Brückenlänge sukzessive ab ( $\tau_{\text{fl}}(\text{D1}) = 3.0$  ns,  $\tau_{\text{fl}}(\text{D0}) = 2.6$  ns). Demnach besitzt D0 gegenüber D3 (bzw. D2) eine um den Faktor 1.25, und gegenüber PDI eine bereits um den Faktor 1.5 verkürzte Fluoreszenzlebensdauer. Dabei scheint es sich um eine allgemeine Stoffeigenschaft zu handeln, da in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung ein (annähernd) identisches Verhalten gefunden wird. Nur die Fluoreszenzlebensdauer von D3 weist im Vergleich zum PMMA-Film eine deutliche Veränderung auf. Dieser Tatsache wird aufgrund der zuvor diskutierten Probleme allerdings keine allzu große Bedeutung zugeschrieben. Da die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{\text{fl}}$  (Gl. 2.13) für alle Moleküle der homologen Reihe annähernd 1 ist [184], gilt des Weiteren in guter Näherung:  $k_{\text{fl}} = (\tau_{\text{fl}})^{-1}$ .

#### 4.2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Das in den vorangegangenen Abschnitten beschriebene spektrale Verhalten der homologen Reihe im Vergleich zum Basischromophor (Tab. 4.2) erlaubt eine erste

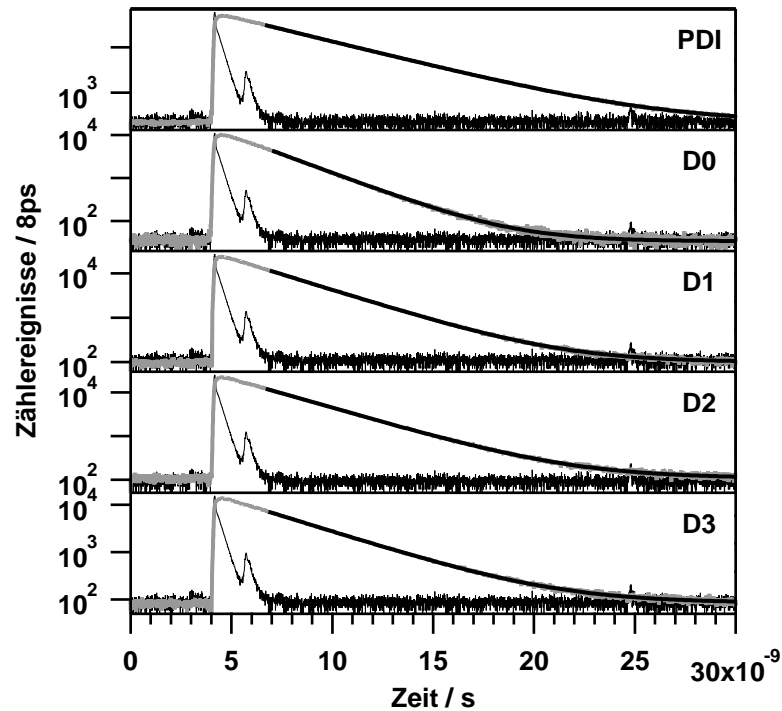


Abbildung 4.8: Fluoreszenzabklingkurven (grau) der homologen Reihe (D0-D3) und des Basischromophors (PDI) im PMMA-Film bei Raumtemperatur ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ , BP530/14.5,  $\nu_{\text{rep}} = 20 \text{ MHz}$ ). Die nach der *Tailfit*-Methode angepassten Exponentialfunktionen sind schwarz eingezeichnet. Die jeweiligen Instrumentenfunktionen (IRFs) sind ebenfalls schwarz dargestellt.

Einschätzung des elektronischen Kopplungsverhaltens (Tab. 4.3). „Sehr starke“ elektronische Kopplung ( $V \gg \lambda/4$ ) wurde bereits aufgrund der quantenchemischen Rechnungen (Kapitel 4.2.1) bzw. der annähernd identischen Formen von Monomer- und Dimer-Spektren (Abb. 4.6) ausgeschlossen und wird an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells (Kapitel 2.3.3) können demnach nur noch „starke“ bzw. „schwache“ elektronische Kopplung vorliegen.

Die für D0 gegenüber PDI gefundene Rotverschiebung ( $\approx 10 \text{ nm}$ ), die Vergrößerung der Oszillatorstärke der dominierenden vibronischen Bande und die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer um den Faktor 1.5, deuten auf eine kollektive optische Antwort infolge „starker“ Kopplung zwischen den Chromophoren hin (Kapitel 2.3.4). Im Gegensatz dazu werden für die restlichen Moleküle (D1 - D3) der homologen Reihe keine größeren spektralen Verschiebungen beobachtet. Hier verändert sich nur die Oszillatorstärke der ersten vibronischen Bande in Absorption und Emission (vgl. Tab. 4.2). Unabhängig davon kann das jeweilige spektroskopische Verhalten aber dennoch in guter Näherung durch Summation der einzelnen Komponenten erhalten werden.

Tabelle 4.3: Anhand des spektralen Verhaltens auf Ensembleebene (Tab. 4.2) vorgenommene Einteilung des elektronischen Kopplungsverhaltens innerhalb der homologen Reihe.

PDI-Dimer	D0	D1	D2	D3
Kopplung	„stark“	„intermediär“	„schwach“	

Die signifikantesten Unterschiede existieren für die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern. D3 und D2 besitzen identische und, verglichen mit D0, deutlich längere Fluoreszenzlebensdauern. Die photophysikalischen Eigenschaften sind demnach, trotz unterschiedlicher Chromophor-Chromophor-Abstände, nicht unterscheidbar, was auf das Vorliegen „schwacher“ elektronischer Kopplung in diesen Systemen hindeutet (Kapitel 2.3.4). Die gegenüber dem Basischromophor verkürzten Fluoreszenzlebensdauern werden der Vergrößerung der Übergangsdipolmomente durch die Einführung konjugierter Reste an den Imid-Stickstoffatomen zugeschrieben [75]. Der Einfluss der oligo(*p*-Phenylen)-Brücken auf das spektrale Verhalten wurde mithilfe asymmetrisch substituierter PDI-Farbstoffe (PDI-R, R = H, Ph, 2Ph, 3Ph) untersucht (siehe Anhang A.1). Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Mit steigender Zahl an Phenylringen nimmt das in CHCl<sub>3</sub>-Lösung bestimmte Übergangsdipolmoment sukzessive zu. Damit verbunden ist eine gleichzeitige Abnahme der entsprechenden Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fl}$  von 3.9 ns (PDI-H) nach 3.5 ns (PDI-3Ph).

Im Gegensatz dazu ist die Fluoreszenzlebensdauer für D1 gegenüber der Modellverbindung (PDI-Ph) eindeutig verkürzt. Ihr Wert liegt zwischen dessen von D0 und D3 bzw. D2. Ähnlich verhält es sich mit der Oszillatorstärke der dominierenden vibronischen Bande in Absorption und Emission. Berücksichtigt man darüber hinaus, dass keine Rotverschiebung vorliegt, entspricht das gefundene spektrale Verhalten weder einer „starken“ noch „schwachen“ elektronischen Kopplung zwischen den Chromophoren. Die optischen Eigenschaften von D1 liegen irgendwo dazwischen, was auf ein „intermediäres“ Kopplungsverhalten zurückgeführt wird. Diese Zuordnung ist allerdings rein phänomenologischer Natur, da ein direkter experimenteller Beweis fehlt. Tieferer Einblick in die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse kann mithilfe der im nächsten Kapitel beschriebenen Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie erhalten werden.

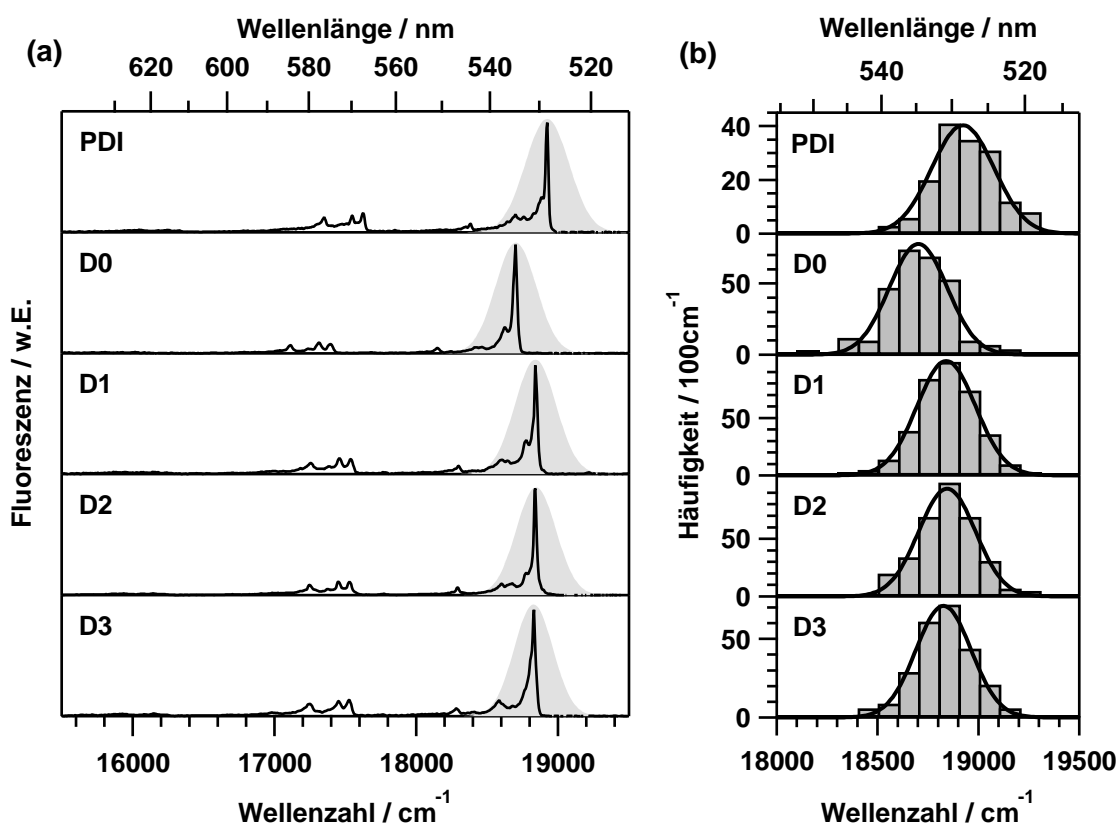


Abbildung 4.9: (a) Typische Fluoreszenzemissionsspektren (Typ 1) für das Basischromophor (PDI) und die Moleküle der homologen Reihe (D0-D3) in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm,  $I = 2-3$  kW/cm<sup>2</sup>,  $t = 10$  s). Die an die inhomogenen Verteilungen der Übergangsenergien angepassten Gaußfunktionen sind grau eingezeichnet. (b) Inhomogene Verteilungen der spektralen Positionen der elektronischen (0,0)-Übergänge mit angepassten Gaußfunktionen.

### 4.2.3 Einzelmolekülcharakterisierung bei tiefen Temperaturen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung der homologen Reihe bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2$  K) vorgestellt. Neben Fluoreszenzemissions- und Anregungsspektren wurden auch die Fluoreszenzlebensdauern bestimmt.

#### 4.2.3.1 Fluoreszenzemissionsspektroskopie

In Abb. 4.9 (a) sind typische Fluoreszenzemissionsspektren für das Basischromophor (PDI) sowie die Moleküle der homologen Reihe (D0-D3) gezeigt. Alle Dimere besitzen, unabhängig vom Chromophor-Chromophor-Abstand, die für PDI charakteristische Struktur [101]. Die Emissionsspektren werden jeweils vom rein elektronischen (0,0)-Übergang dominiert, während die optisch aktiven Molekülschwingungen als weitere, dazu rotverschobene ZPLs auftreten. Quantenchemische Rech-

Tabelle 4.4: Mittelwerte, der aus den Fluoreszenzspektren (vgl. Abb. 4.9) extrahierten relativen Intensitätsverhältnisse  $I_{0,0}/I_{\text{tot}}$  des Anteils der rein elektronischen (0,0)-Übergänge am Gesamtspektrum. Für einen besseren Vergleich sind zusätzlich auch die Ergebnisse bezüglich der Oszillatorstärke der ersten vibronischen Bande auf Ensembleebene  $I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$  (vgl. Tab. 4.2) gegeben.

Substanz	$I_{0,0}/I_{\text{tot}}$	$I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$
PDI	$0.21 \pm 0.03$	0.58
D0	$0.26 \pm 0.05$	0.63
D1	$0.24 \pm 0.06$	0.59
D2	$0.23 \pm 0.05$	0.55
D3	$0.21 \pm 0.04$	0.56

nungen an PDI haben gezeigt, dass die Substituenten am Imid-Stickstoffatom nur Einfluss auf die Schwingungsstruktur im niederfrequenten Bereich des Spektrums ( $\leq 600 \text{ cm}^{-1}$ ) besitzen [44]. Hierfür zeichnen hauptsächlich die Atmungsmoden der entsprechenden Reste verantwortlich. Im Gegensatz dazu wird die zweite vibronische Bande ( $1250\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ) ausschließlich von Gerüstschwingungen bestimmt und ist demnach unabhängig von den jeweiligen Substituenten. Allerdings ist das zugrunde liegende Auflösungsvermögen ( $20 \text{ cm}^{-1}$ ) im vorliegenden Fall nicht ausreichend, um etwaige Unterschiede zwischen den verschiedenen Molekülen und ihren Substitutionsmustern zu detektieren.

Signifikante Unterschiede die Spektrenform betreffend existieren innerhalb der homologen Reihe nur in Bezug auf den relativen Anteil des rein elektronischen (0,0)-Übergangs  $I_{0,0}$  am Gesamtspektrum  $I_{\text{tot}}$ . Das entsprechende Verhältnis  $I_{0,0}/I_{\text{tot}}$  nimmt ähnlich zu den Ergebnissen bezüglich der Oszillatorstärke der ersten vibronischen Bande auf Ensembleebene  $I_{1.\text{Bande}}/I_{\text{tot}}$  (Kapitel 4.2.2) mit zunehmender Brückenlänge sukzessive ab, bis ein identischer Wert wie für das Basischromophor erhalten wird (Tab. 4.4).

Des Weiteren ist die Tatsache interessant, dass für den Großteil der untersuchten PDI-Dimere (ca. 80%) jeweils nur ein Emitter in den Emissionsspektren zu sehen ist (Tab. 4.5). Davon besitzen ca. 70% das in Abb. 4.9 (a) gezeigte Aussehen (Typ 1), während ca. 10% der Moleküle eine deutlich verbreiterte Struktur aufweisen (Typ 2, Abb. 4.10 (b)). Nur in ca. 20% der Fälle findet man zwei einzelne Emitter in den Emissionsspektren (Typ 3, Abb. 4.10 (c) und (d)). Aufgrund des Umstandes, dass man für PDI ein nahezu identisches Verhalten findet (Tab. 4.5), gehören diese jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zu den verschiedenen Chromophor-Einheiten eines Dimers. Als mögliche Ursache kommen spektrale Diffusion (Kapitel 2.2.4) sowie das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Moleküle im



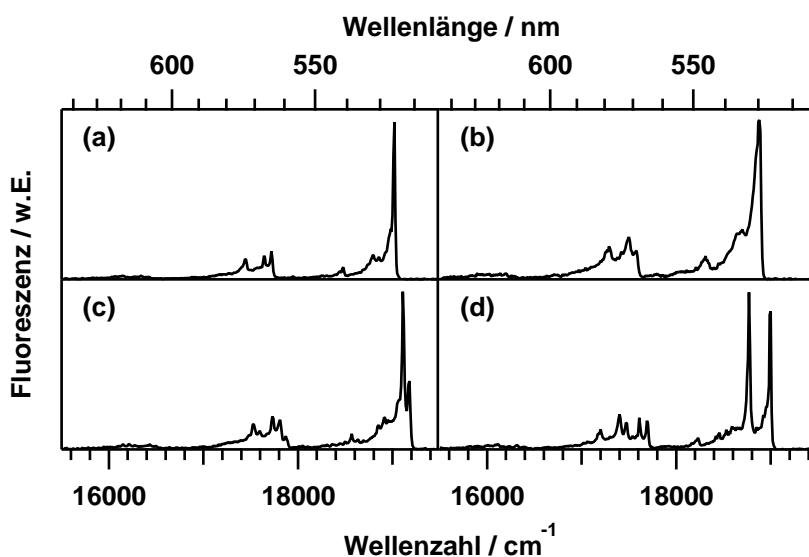


Abbildung 4.10: Verschiedene Typen von Emissionsspektren, die für das Basischromophor und die homologe Reihe gefunden wurden am Beispiel von PDI ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I = 2\text{-}3 \text{ kW/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ s}$ ): (a) Typ 1, (b) Typ 2, (c) und (d) Abstandslimits Typ 3.

Anregungsfokus in Frage. Ähnliches gilt für die Typ 2 Spektren. Liegt die energetische Verschiebung bzw. der Unterschied unterhalb des spektralen und zeitlichen Auflösungsvermögens, werden verbreiterte Emissionsspektren erhalten. Darüber hinaus kann eine verstärkte Elektron-Phonon-Kopplung (Kapitel 2.2.1) zu diesem Verhalten führen [44].

Die größten Unterschiede zwischen den Molekülen der homologen Reihe existieren hinsichtlich ihrer Übergangsenergien. In Abb. 4.9 (b) sind die aus den spektralen Positionen der elektronischen (0,0)-Übergänge erhaltenen inhomogenen Verteilungen, unabhängig von der jeweiligen Spektrenform, gezeigt. Die durch Anpassung einer Gaußfunktion nach Gl. 2.22 erhaltenen Erwartungswerte  $\nu_0$ , Halbwertsbreiten FWHM (Gl. 2.23) und Standardabweichungen  $\sigma$  sind in Tab. 4.6 gegeben. Man findet analog zu den Ergebnissen auf Ensembleebene (Kapitel 4.2.2), dass die Verteilung des direkt verknüpften PDI-Dimers (D0) eindeutig zu niedrigeren Energien verschoben ist. Im Gegensatz dazu ist kein Unterschied zwischen den Erwartungswerten der restlichen PDI-Dimere (D1-D3) zu erkennen. Sie besitzen im Rahmen der statistischen Genauigkeit identische Werte, die gegenüber D0 um ca.  $140 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben sind. Der für das Basischromophor ermittelte Erwartungswert ist demgegenüber zu noch größeren Energien (ca.  $85 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben und stimmt sehr gut mit dem für ein anderes PDI gefundenen Wert in PMMA überein [44, 101] (vgl. Tab. 4.20). Im Vergleich zu den Maxima der Emissionsspektren auf Ensembleebene (Tab. 4.2) sind die aus den Einzelmolekül-experimenten erhaltenen inhomogenen Verteilungen blauverschoben (Tab. 4.6).

Tabelle 4.5: Häufigkeiten der verschiedenen Spektrentypen (Abb. 4.10) in der niedrigauflösten Fluoreszenzemission für das Basischromophor (PDI) und die Moleküle der homologen Reihe (D0-D3).

Substanz	Typ 1		Typ 2		Typ 3		$\Sigma$
	Anzahl	Anteil	Anzahl	Anteil	Anzahl	Anteil	
PDI	107	69%	9	6%	40	26%	156
D0	213	73%	27	9%	51	18%	291
D1	265	72%	33	9%	71	19%	369
D2	252	74%	30	9%	57	17%	339
D3	173	69%	31	12%	47	19%	251

Tabelle 4.6: Mittels Anpassung einer Gaußfunktion an die in Abb. 4.9 (b) gezeigten inhomogenen Verteilungen erhaltenen Erwartungswerte  $\nu_0$ , Halbwertsbreiten FWHM und Standardabweichungen  $\sigma$ . Zusätzlich sind die aus den Schnittpunkten von normierter Ensembleabsorption und -emission extrahierten Werte für die rein elektronische Übergangsenergie  $E_{0,0}$  gegeben.

Substanz	GaußFit			Ensemble (RT)
	$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^{-1}$	$E_{0,0} / \text{cm}^{-1}$
PDI	18925	365	155	18960
D0	18700	340	145	18675
D1	18840	340	145	18870
D2	18845	330	140	18885
D3	18830	320	135	18900

Dieses Verhalten steht in Einklang mit der Tatsache, dass sich die rein elektronische Übergangsenergie  $E_{0,0}$  starrer Moleküle, die Spiegelsymmetrie zwischen normierter Ensembleabsorption und -emission aufweisen, an deren Schnittpunkt befindet [113, 193]. Dieser ist gegenüber den Ensemblemaxima um ca. den halben Stokes-Shift zu höheren (Emission) bzw. niedrigeren (Absorption) Energien verschoben. Die Schnittpunkte für die untersuchten Systeme in PMMA sind ebenfalls in Tab. 4.6 gegeben. Diese stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit den durch Anpassung einer Gaußfunktion ermittelten Erwartungswerten überein. Abgesehen von Unterschieden bzgl. der Übergangsenergien besitzen die inhomogenen Verteilungen des Monomers und der PDI-Dimere annähernd identische Halbwertsbreiten bzw. Standardabweichungen, was nach Kapitel 2.2.3 sehr ähnliche Wechselwirkungen der Chromophore mit ihrer Umgebung nahelegt.

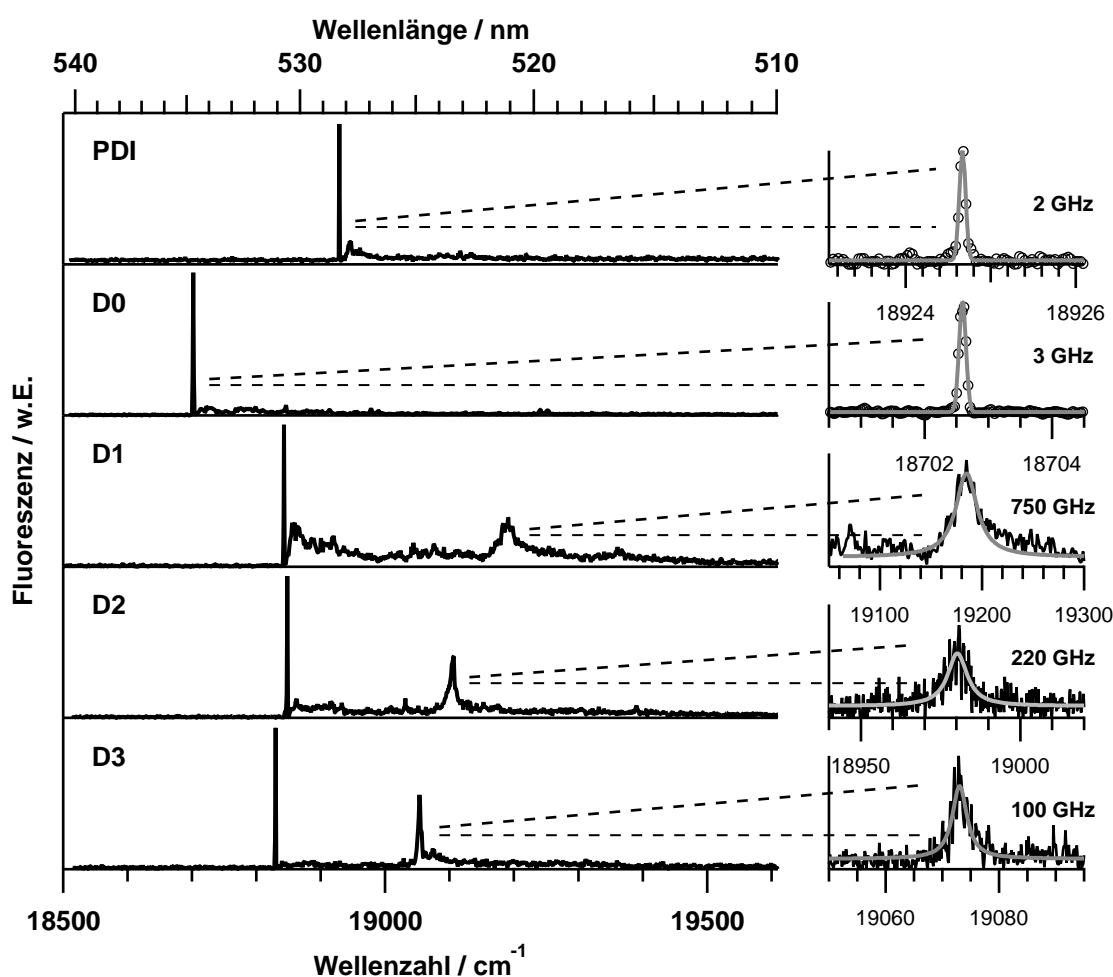


Abbildung 4.11: Links sind typische Beispiele für Fluoreszenzanregungsspektren der untersuchten Moleküle in PMMA bei  $T = 1.2$  K dargestellt ( $I = 30\text{-}100$  W/cm<sup>2</sup>,  $t = 51.2$  s). PDI und D0 zeigen nur eine ZPL in der Anregung, deren Übergangsenergie mit dem Maximum des zugehörigen Emissionsspektrums übereinstimmt. Im Gegensatz dazu besitzen D1-D3 eine zweite, eindeutig verbreiterte und zu höheren Energien verschobenen ZPL, ohne Gegenstück in der Emission. Rechts wurden die entsprechenden Übergänge durch sukzessive Einengung des Anregungsbereiches aufgelöst ( $I = 5\text{-}30$  W/cm<sup>2</sup>,  $t = 51.2$  s). Die Linienbreiten wurden durch Anpassung einer Gauß- (PDI, D0) bzw. Lorentzfunktion (D1-D3) bestimmt.

#### 4.2.3.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie

Typische Beispiele für die Fluoreszenzanregungsspektren der untersuchten Moleküle im Spektralbereich ihrer rein elektronischen (0,0)-Übergänge sind in Abb. 4.11 gezeigt. Im Vergleich zur Fluoreszenzemission (Abb. 4.9 (a)) existieren hier deutlich größere Unterschiede bezüglich der Spektrenform, sowohl zwischen PDI und den Dimeren als auch innerhalb der homologen Reihe.

Die Fluoreszenzanregungsspektren von PDI werden in 97% der Fälle von einer intensiven Nullphononenlinie dominiert, deren Übergangsenergie im Rahmen des

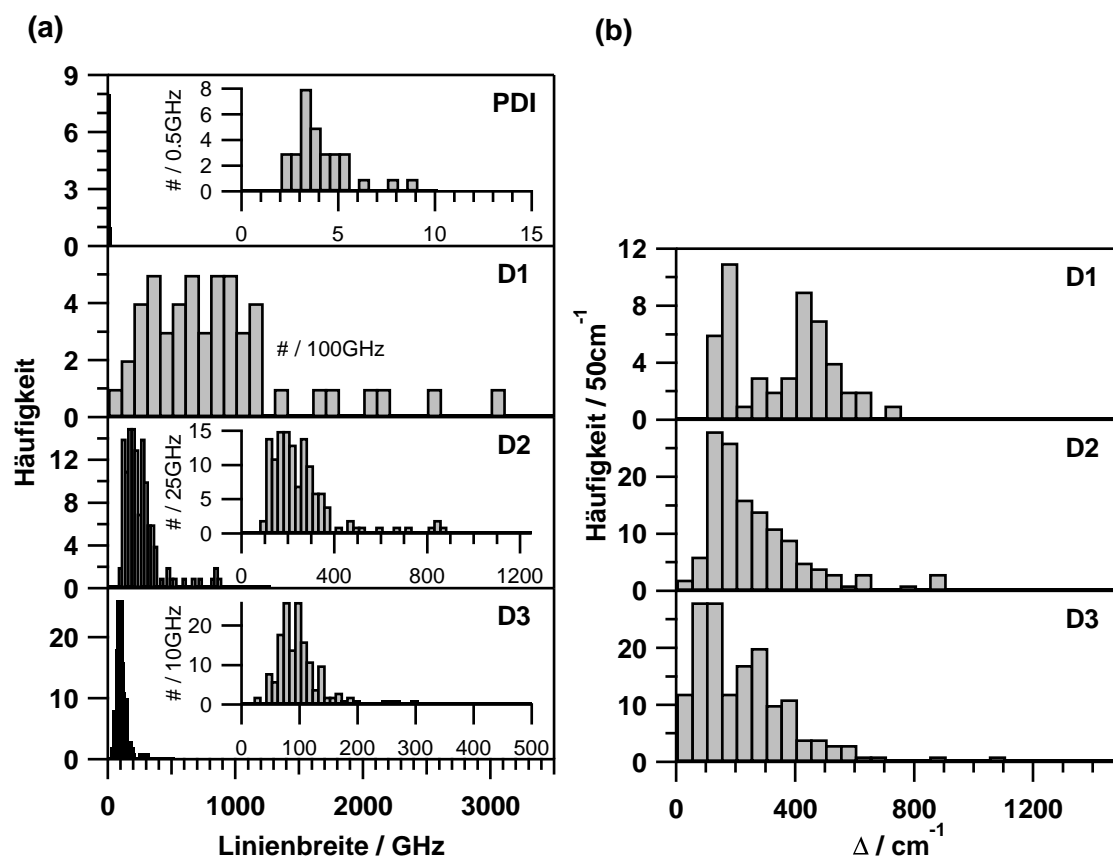


Abbildung 4.12: (a) Verteilung der in den Fluoreszenzanregungsspektren gefundenen Linienbreiten. Während die ZPLs für PDI einen Wert nahe des experimentellen Auflösungsvermögens besitzen, sind die hochenergetischen (0,0)-Übergänge von D1-D3 im Vergleich dazu deutlich verbreitert. (b) Verteilung der spektralen Abstände  $\Delta$  zwischen hoch- und niederenergetischer ZPL für D1-D3. Mit abnehmender Brückenlänge verschiebt sich das Maximum der Verteilung zu immer größeren Werten.

Auflösungsvermögens ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Maximum des zugehörigen (hochaufgelösten) Emissionsspektrums (rein elektronischer (0,0)-Übergang) übereinstimmt. Nur für 3% der Moleküle konnte kein entsprechender Übergang in der Fluoreszenzanregung detektiert werden. Die von der Lebensdauer des angeregten Zustandes  $\tau_{fl}$  bestimmte homogene Linienbreite ( $\Delta v_{\text{hom}} \approx 40 \text{ MHz}$ , vgl. Gl. 2.19) kann bei Verwendung des Farbstofflasers im Breitbandbetrieb ( $\Delta_L \approx 2\text{-}3 \text{ GHz}$ ) nicht aufgelöst werden. Die Linienform wird in guter Näherung durch ein Gauß-Profil beschrieben und besitzt eine Halbwertsbreite in der Größenordnung der Laserlinienbreite (Abb. 4.11, vgl. Kapitel 3.1.2).

Demgegenüber stehen die PDI-Dimere D1-D3, die neben einer ZPL mit laserlimitierter Breite, deren Übergangsenergie wieder mit dem Maximum der Fluoreszenzemission übereinstimmt, eine zweite, eindeutig verbreiterte und zu höheren Energien verschobene ZPL ohne Gegenstück im Emissionsspektrum besitzen. Diese wird dem rein elektronischen (0,0)-Übergang des zweiten sich im Dimer

Tabelle 4.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der in Abb. 4.12 gezeigten Verteilungen bzgl. der Linienbreite  $\Delta v_{\text{hom}}$  und des spektralen Abstands  $\Delta$  zwischen den Chromophoren. Hier bezeichnet ZPL 1 den niederenergetischen und ZPL 2 den hochenergetischen Übergang.

Substanz	$\Delta v_{\text{hom}} / \text{cm}^{-1}$		$\Delta / \text{cm}^{-1}$
	ZPL 1	ZPL 2	
PDI	$4 \pm 1$	-	-
D0	$4 \pm 1$	-	-
D1	$3 \pm 1$	$850 \pm 600$	$350 \pm 170$
D2	$4 \pm 2$	$260 \pm 180$	$260 \pm 170$
D3	$3 \pm 1$	$100 \pm 40$	$220 \pm 170$

befindenden Chromophor zugeschrieben und kann mit hoher Genauigkeit durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden (Abb. 4.11). In Abhängigkeit der Länge der molekularen Brücke werden ausgeprägte Unterschiede in den Linienbreiten (Abb. 4.12 (a)) und dem spektralen Abstand  $\Delta$  zur niederenergetischen ZPL (Abb. 4.12 (b)) gefunden. Während für D3 die Übergänge Halbwertsbreiten im Bereich von 25-290 GHz besitzen, sind die für D1 gefundenen Werte ca. um den Faktor 10 größer (100-3000 GHz). Ganz ähnlich verhält es sich für die entsprechenden  $\Delta$ -Verteilungen. Das Maximum verschiebt sich von D3 nach D1 zu immer größeren spektralen Abständen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der zuvor betrachteten Größen sind in Tab. 4.7 zusammengefasst. Allgemein gilt, je kleiner der Chromophor-Chromophor-Abstand, desto breiter der hochenergetische Übergang und desto größer  $\Delta$ . Im Gegensatz dazu sind die Halbwertsbreiten der niederenergetischen ZPLs<sup>5</sup> unabhängig von der molekularen Brücke (Tab. 4.7). Sie liegen jeweils in der Größenordnung der Laserlinienbreite und sind demnach auflösungsbedingt.

Darüber hinaus ist auch die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden zweier Nullphononenlinien in den Anregungsspektren vom räumlichen Abstand zwischen den einzelnen Chromophoren abhängig. Sie nimmt innerhalb der homologen Reihe von D3 nach D1 stark ab. Die absoluten Werte sind dabei stark vom abgefragten Spektralbereich bzw. verwendeten Laserfarbstoff abhängig (Tab. 4.8). Der Großteil der für die homologe Reihe aufgenommenen Anregungsspektren resultiert aus der Verwendung von Pyrromethen 546 (P546), das im Vergleich zu Cumarin 334 (C334) einen eingeschränkten Durchstimmbereich im Blauen besitzt (Tab. 3.2). Letzteres stand allerdings erst gegen Ende dieser Arbeit zur Verfügung. Man fin-

<sup>5</sup>Die aufgelösten Linienbreiten und Verteilungen sind nicht gezeigt, da sie sich nicht von dem für PDI gezeigten Verhalten unterscheiden.

Tabelle 4.8: Häufigkeiten der experimentell gefundenen Anregungsspektrentypen für die homologe Reihe in PMMA bei Verwendung von P546 (550-522 nm) bzw. C334 (550-510 nm) als Laserfarbstoff.

Substanz	Spektrrentyp	P546		C334		Einfluss
		Anzahl	Anteil	Anzahl	Anteil	
D0	2×ZPL	0	0%	0	0%	-
	1×ZPL	175	99%	76	99%	-
	keine ZPL	2	1%	1	1%	-
D1	2×ZPL	42	15%	26	31%	+ 16%
	1×ZPL	238	83%	57	67%	- 16%
	keine ZPL	5	2%	2	2%	-
D2	2×ZPL	123	53%	49	69%	+ 16%
	1×ZPL	112	47%	22	31%	- 16%
	keine ZPL	1	0%	0	0%	-
D3	2×ZPL	148	70%	46	78%	+ 8%
	1×ZPL	62	30%	13	22%	- 8%
	keine ZPL	1	0%	0	0%	-

Tabelle 4.9: Abschätzung des Einflusses des verwendeten Laserfarbstoffs auf die im Experiment gefundene Häufigkeit der verschiedenen Anregungsspektrentypen in PMMA. Dafür wurden die experimentell mit C334 (550-510 nm) gemessenen 2×ZPL/1×ZPL-Statistiken gegen den mittels P546 (550-522 nm) zugänglichen Spektralbereich korrigiert. Moleküle, deren zweite hochenergetische ZPL im Wellenlängenbereich &lt; 522 nm lag, wurden hierfür als 1×ZPL-Fälle gewertet.

Substanz	Spektrrentyp	P546		C334		Einfluss
		Anzahl	Anteil	Anzahl	Anteil	
D0	2×ZPL	0	0%	0	0%	-
	1×ZPL	76	99%	76	99%	-
	keine ZPL	1	1%	1	1%	-
D1	2×ZPL	17	20%	26	31%	+ 11%
	1×ZPL	66	78%	57	67%	- 11%
	keine ZPL	2	2%	2	2%	-
D2	2×ZPL	40	56%	49	69%	+ 13%
	1×ZPL	31	44%	22	31%	- 13%
	keine ZPL	0	0%	0	0%	-
D3	2×ZPL	38	64%	46	78%	+ 14%
	1×ZPL	21	36%	13	22%	- 14%
	keine ZPL	0	0%	0	0%	-

Tabelle 4.10: Erwartete  $2\times$ ZPL/ $1\times$ ZPL-Wahrscheinlichkeiten für die homologe Reihe in PMMA nach Korrektur gegen den Einfluss des eingeschränkten Durchstimmereiches von P546 (vgl. Tab. 4.9).

Typ	Farbstoff	D0	D1	D2	D3
$2\times$ ZPL	P546	0%	15%	53%	70%
	C334	0%	$\approx 26\%$	$\approx 66\%$	$\approx 84\%$
$1\times$ ZPL	P546	99%	83%	47%	30%
	C334	99%	$\approx 72\%$	$\approx 34\%$	$\approx 16\%$

det, dass bei Verwendung von P546 (522-550 nm) als Laserfarbstoff für ca. 8-16% der PDI-Dimere das höher energetische Chromophor außerhalb des zugänglichen Spektralbereiches liegt und somit auch nicht angeregt werden kann (Tab. 4.8). Die Folge sind mutmaßliche  $1\times$ ZPL-Spektren in der Anregung, obwohl eigentlich zwei anregbare Chromophor-Einheiten vorliegen. Im Gegensatz dazu ist mit C334 (505-550 nm) der gesamte Spektralbereich der PDI-Verteilung (Abb. 4.9 (b)) zugänglich und die Statistiken sind demnach frei von solchen Unsicherheiten. Allerdings sind die in Tab. 4.8 gefundenen Auswirkungen auf die Gesamthäufigkeit an  $2\times$ ZPL-Spektren fehlerbehaftet, da die C334- im Vergleich zur P546-Statistik eine wesentlich kleinere Molekülanzahl (C334: #60-80, P546: # = 180-280) umfasst und folglich eine geringere statistische Signifikanz besitzt.

Der quantitative Einfluss des zugrunde liegenden Durchstimmereiches auf die  $2\times$ ZPL/ $1\times$ ZPL-Häufigkeiten kann anhand der C334-Statistiken durch Korrektur gegen den mittels P546 zugänglichen Spektralbereich abgeschätzt werden (Tab. 4.9). Dabei wurden Moleküle, deren zweite hochenergetische ZPL im Wellenlängenbereich  $< 522$  nm lag, als  $1\times$ ZPL-Fälle gewertet, da der entsprechende Übergang mit P546 nicht mehr abgefragt werden kann. Der aus dieser Betrachtung resultierende Effekt ist für die verschiedenen Dimere annähernd identisch und beträgt jeweils zwischen 11-14%. Die Übertragung auf die experimentell gemessenen und statistisch aussagekräftigeren P546-Statistiken aus Tab. 4.8 liefert die erwarteten  $2\times$ ZPL/ $1\times$ ZPL-Wahrscheinlichkeiten für die homologe Reihe in PMMA (Tab. 4.10). Man erhält für D3 und D2 in weit mehr als der Hälfte (84% bzw. 66%) aller untersuchten Moleküle zwei Nullphononenlinien im Anregungsspektrum. Im Gegensatz dazu dominieren für D1 die  $1\times$ ZPL-Spektren. Man findet nur in ca. 26% der Fälle neben einer laser-limitierten, eine weitere deutlich verbreiterte ZPL in den Spektren.

Die Abstandsabhängigkeit der Spektrenform ( $2\times$ ZPL,  $1\times$ ZPL) gipfelt in der vollkommenen Abwesenheit eines zweiten verbreiterten Übergangs für das direkt ver-

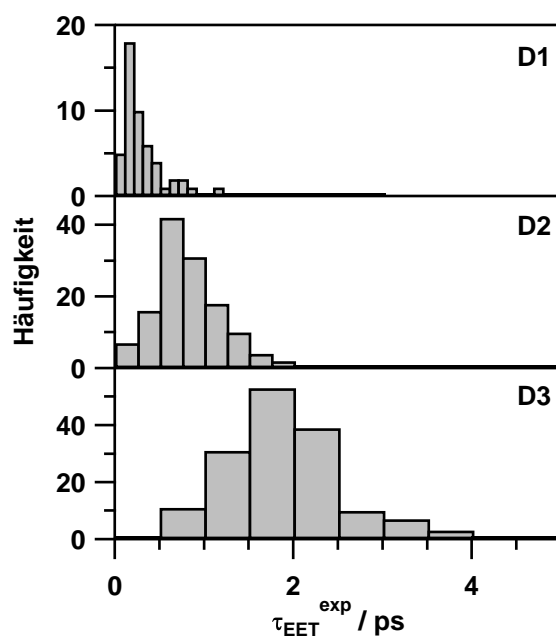


Abbildung 4.13: Nach Gl. 2.21, aus den Linienbreiten der Donor-Chromophore (Abb. 4.12 (a)) ermittelte EET-Zeitenverteilungen der PDI-Dimere D1-D3.

knüpfte PDI-Dimer (D0). Es werden unabhängig vom verwendeten Laserfarbstoff nur  $1 \times$  ZPL-Spektren beobachtet (Tab. 4.8), deren Übergangsenergie mit dem Maximum der Fluoreszenzemission übereinstimmt. Die Linienform der Übergänge kann in guter Näherung mithilfe einer Gaußfunktion beschrieben werden (Abb. 4.11). Sie besitzen Halbwertsbreiten in der Größenordnung der Laserlinienbreite und sind demnach ebenfalls auflösungsbedingt.

Die Beobachtung nur einer laser-limitierten ZPL für D0 steht in Einklang mit den Ergebnissen der Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur (Kapitel 4.2.2), die auf „starke“ elektronische Kopplung im vorliegenden System hindeutet. Das vibronische Kopplungsmodell sagt für die im Dimer vorliegende kollineare Anordnung der Übergangsdipole nur einen optischen Übergang voraus (Abb. 4.5), der mit dem Übergang aus dem emittierenden Zustand übereinstimmt (Kapitel 2.3.3). Der Übergang in den höher energetischen Dimer-Zustand ist dipol-verboten und kann folglich nicht abgefragt werden<sup>6</sup>. Es resultiert im Vergleich zum Monomer eine Rotverschiebung, wie sie für die inhomogene Verteilung der spektralen Positionen der (0,0)-Übergänge gefunden wird (Abb. 4.9 (b), Tab. 4.6). Die für „starke“ Kopplung erwartete Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer und die damit verbundene Verbreiterung des (0,0)-Übergangs, kann in der gewählten Betriebsart

<sup>6</sup>Der potentielle Einfluss der verwendeten Anregungspolarisation auf die Abfrage des höher energetischen Dimer-Zustands im Falle einer nicht perfekt kollinearen Anordnung der Übergangsdipole wurde zusätzlich durch die Verwendung von zirkular polarisiertem Anregungslicht untersucht. Unabhängig von der Polarisation wird kein zweiter Übergang in der Anregung gefunden.



Tabelle 4.11: Mittelwerte und Standardabweichungen der experimentell für D1-D3 gefundenen EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  (Abb. 4.13).

PDI-Dimer	D1	D2	D3
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle / \text{ps}$	$0.3 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.8$

des Farbstofflasers nicht aufgelöst werden.

Die Beobachtung des zweiten rein elektronischen (0,0)-Übergangs in der Absorption bzw. Anregung ist erst im Grenzfall „schwacher“ Kopplung möglich (Kapitel 2.3.3). In den für D3-D1 erhaltenen  $2 \times$ ZPL-Spektren findet demnach inkohärenter EET zwischen den Chromophoren statt (Kapitel 2.3.3). Der niederenergetische Übergang entspricht dabei dem Akzeptor, während die hochenergetische ZPL den Donor widerspiegelt. Letztere ist durch den EET-Prozess stark verbreitert (Kapitel 2.2.2). Die Richtung des Energieflusses wird in den hier untersuchten Molekülen von den Energieunterschieden infolge der statischen Unordnung bestimmt. Nach schnellem EET zum niederenergetischen Akzeptor-Chromophor wird ausschließlich Emission von dort beobachtet, da die thermische Energie ( $kT/hc \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht ausreicht, um den Energieunterschied  $\Delta$  zwischen den Chromophoren (Abb. 4.12 (b)) zu überwinden.

Die EET-Zeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  kann für Systeme mit schwacher Elektron-Phonon-Kopplung bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2 \text{ K}$ ) direkt aus der Donor-Linienbreite erhalten werden [73, 76, 100, 122, 169]. Diese ist durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt und besitzt die Form einer Lorentzkurve (Kapitel 2.2.2). Effizienter EET führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes, was nach Gl. 2.20 eine Verbreiterung der homogenen Linienform zur Folge hat. Der Einfluss anderer Beiträge zur Linienbreite (Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$ , optische Dephasierung  $T_2^*$  oder schnelle spektrale Diffusion) wird durch Vergleich mit den Linienbreiten des Basischromophors PDI (Abb. 4.12 (a)), in dem kein EET stattfindet, abgeschätzt. Die Verteilung liefert einen Mittelwert nahe des experimentellen Auflösungsvermögens und besitzt nur Werte, die eindeutig kleiner als die durch Anpassung einer Lorentzfunktion erhaltenen Donor-Linienbreiten sind (Tab. 4.7). Durch Variation der Anregungsintensitäten über mehr als eine Größenordnung ( $5\text{--}100 \text{ W/cm}^2$ ) wurde zusätzlich sichergestellt, dass die vermessenen Linienformen nicht leistungsverbreitert waren. Demnach wird die im Experiment gefundene Linienbreite des Donor-Chromophors  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{D}}$  vom EET-Prozess dominiert, was die Bestimmung der EET-Zeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  nach Gl. 2.21 erlaubt.

Die statische Unordnung hat eine Verteilung von spektralen Überlappintegralen zur Folge, was wiederum, auch bei festem geometrischen Abstand zwischen den

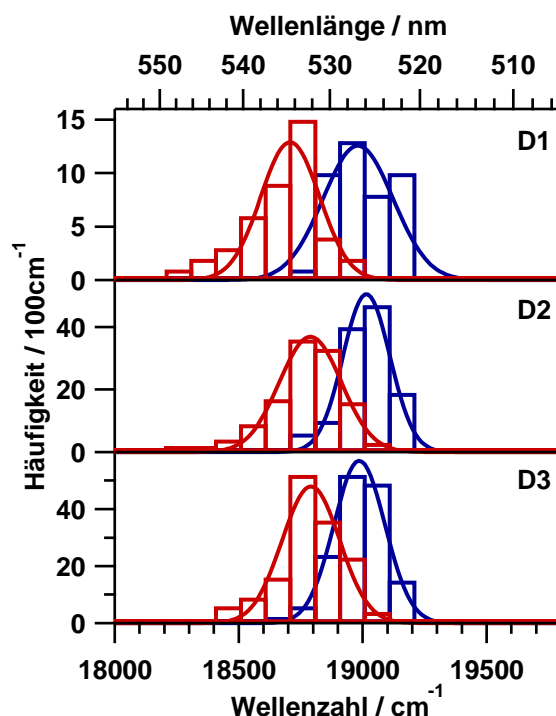


Abbildung 4.14: Aus den  $2\times$ ZPL-Spektren von D1-D3 erhaltene inhomogene Verteilungen der elektronischen (0,0)-Übergänge von Energiedonor (blau) und -akzeptor (rot) für den mittels P546 zugänglichen Spektralbereich. Zusätzlich sind die angepassten Gaußfunktionen nach Gl. 2.22 gezeigt.

Chromophoren, zu einer Verteilung von Linienbreiten  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{D}}$  (Abb. 4.12 (a)) bzw. EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  führt. Die resultierenden Verteilungen sind in Abb. 4.13 gezeigt. Es wird außerordentlich schneller EET im unteren ps- (D3) bis in den sub-ps-Bereich (D2, D1) gefunden. Die mittleren EET-Zeiten  $\langle\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}\rangle$  nehmen erwartungsgemäß nach Gl. 2.57, infolge der inversen Beziehung von elektronischer Coulomb-Wechselwirkung und Chromophor-Chromophor-Abstand [75, 194], mit Abnahme der molekularen Brückenlänge ab (Tab. 4.11). Die Reduzierung des geometrischen Abstandes um jeweils eine Phenyl-Einheit von D3 nach D2 bzw. von D2 nach D1 (Abb. 4.2) bewirkt jedes Mal eine Verkürzung der entsprechenden EET-Zeiten um ca. den Faktor 2.5.

In Abb. 4.14 sind die inhomogenen Verteilungen der  $2\times$ ZPL-Spektren unterteilt in Donor- und Akzeptor-Chromophore für den mittels P546 zugänglichen Spektralbereich dargestellt. Die durch Anpassung einer Gaußfunktion erhaltenen Erwartungswerte  $\nu_0$ , Halbwertsbreiten FWHM und Standardabweichungen  $\sigma$  sind in Tab. 4.12 gegeben. Entsprechend ihrer Zuordnung sind die Akzeptor- gegenüber den Donor-Verteilungen zu niedrigeren Energien verschoben. Dabei nimmt der mittlere spektrale Abstand zwischen hoch- und niederenergetischen Chromophor ( $\langle\nu_0^{\text{D}}\rangle - \langle\nu_0^{\text{A}}\rangle$ ), analog den  $\Delta$ -Verteilungen aus Abb. 4.12 (b), mit abnehmen-

Tabelle 4.12: Mittels Anpassung einer Gaußfunktion an die in Abb. 4.14 gezeigten Donor- und Akzeptor-Verteilungen erhaltenen Erwartungswerte  $\nu_0$ , Halbwertsbreiten FWHM und Standardabweichungen  $\sigma$ . Zusätzlich ist der mittlere spektrale Donor-Akzeptor-Abstand  $\langle \nu_0^D \rangle - \langle \nu_0^A \rangle$  gegeben.

Gaußfunktion	D1		D2		D3	
	Akzeptor	Donor	Akzeptor	Donor	Akzeptor	Donor
$\langle \nu_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	18710	18980	18790	19015	18790	18990
FWHM / $\text{cm}^{-1}$	280	330	290	220	270	240
$\sigma / \text{cm}^{-1}$	120	140	125	90	115	100
$\langle \nu_0^D \rangle - \langle \nu_0^A \rangle / \text{cm}^{-1}$	270		225		200	

der Brückenlänge sukzessive zu. Darüber hinaus fällt auf, dass die Verteilungen der Akzeptoren im Vergleich zu den Donoren, mit Ausnahme von D1, eine tendenziell größere FWHM besitzen. Dies ist eine direkte Folge des zur Verfügung stehenden Durchstimmbereich des Farbstofflasers, der die Abfrage der hochenergetischsten Donor-Chromophore nicht ermöglicht (Tab. 4.9). Der Einfluss des zur Verfügung stehenden Spektralbereiches auf die Donor-Verteilungen nimmt dabei mit abnehmendem Chromophor-Chromophor-Abstand zu. Das abweichende Verhalten für D1 wird von der zugrunde liegenden Molekülstatistik verursacht (Tab. 4.8). Diese ist im Vergleich zu den anderen Dimeren wesentlich geringer (D1: # = 42, D2: # = 123, D3: # = 148), was eine deutlich größere Unsicherheit hinsichtlich der Bestimmung des Maximums bzw. der FWHM zur Folge hat.

#### 4.2.3.3 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Neben der Form der Fluoreszenzanregungsspektren ( $1 \times \text{ZPL}$ ,  $2 \times \text{ZPL}$ ) gibt die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$  einen unabhängigen Hinweis über das elektronische Kopplungsverhalten (vgl. Kapitel 2.3.4). Aus diesem Grund wurden im Anschluss an die Anregungsexperimente zusätzlich die Fluoreszenzabklingkurven der einzelnen Moleküle mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (Kapitel 3.2.3) aufgenommen. In Abb. 4.15 ist jeweils ein Beispiel für das Basischromophor und die Moleküle der homologen Reihe gezeigt. Analog zu den Messungen auf Ensembleebene (Kapitel 4.2.2) ist aus der logarithmischen Auftragung direkt ersichtlich, dass das jeweilige Abklingverhalten einem einfach exponentiellen Zerfall gehorcht. Das entsprechende SNR ist im Vergleich zum Ensemble (Abb. 4.8), aufgrund der endlichen Aufnahmezeiten ( $t = 60 \text{ s}$ ) und der daraus resultierenden, begrenzten Zahl an detektierten Fluoreszenzphotonen, wesentlich geringer (siehe Gl. 2.62). Die

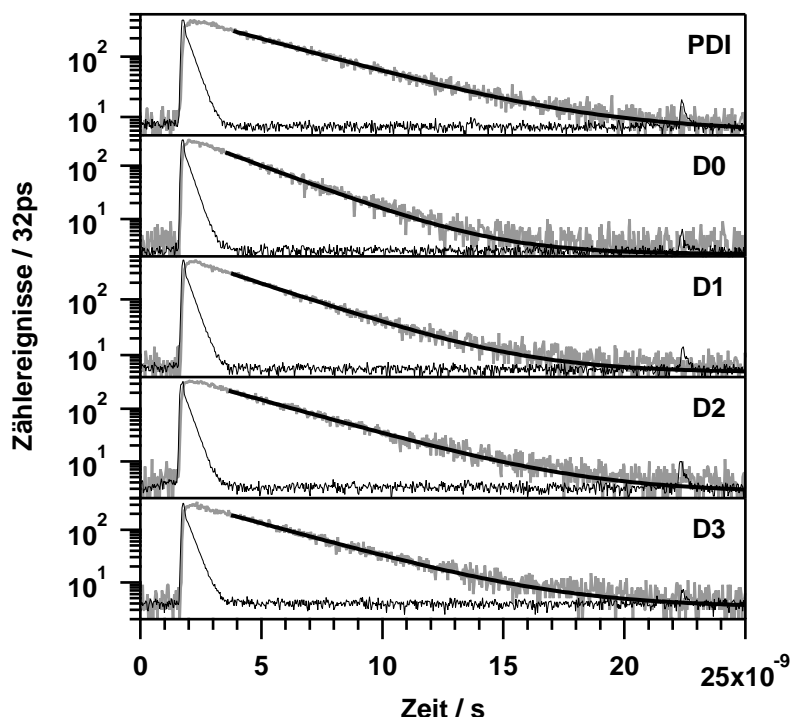


Abbildung 4.15: Beispiele für Fluoreszenzabklingkurven (grau) einzelner Moleküle für das Basischromophor und die PDI-Dimere der homologen Reihe in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm, LP500,  $\nu_{\text{rep}} = 20$  MHz). Die durch Anpassung einer einfachen Exponentialfunktion (schwarz) mittels der *Tailfit*-Methode ermittelten Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  betragen: 3.9 ns (PDI), 2.5 ns (D0), 3.0 ns (D1), 3.3 ns (D2) und 3.4 ns (D3). Die jeweiligen Instrumentenfunktionen (IRFs) sind ebenfalls schwarz dargestellt.

zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern wurden wieder durch die Anpassung einfacher Exponentialfunktionen (Gl. 2.11) nach der *Tailfit*-Methode extrahiert [109]. Dabei wurden für die weiteren Analysen nur diejenigen Abklingzeiten  $\tau_{\text{fl}}$  verwendet, die aus Anpassungen mit  $\chi^2$ -Werten im Bereich von [0.8-1.2] stammen und deren Fehler  $\Delta\tau_{\text{fl}} < 0.1$  ns sind. Die Fehler werden hierbei hauptsächlich vom zugehörigen SNR bestimmt. Zusätzlich zum Fluoreszenzzerfall wurden zeitgleich auch Emissionsspektren der einzelnen Moleküle aufgenommen. Es werden die gleichen Spektralförmigkeiten in ähnlicher Häufigkeit wie bei kontinuierlicher (cw) Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm gefunden (Abb. 4.10, Tab. 4.5). Um den Einfluss möglicher spektraler Diffusionsprozesse auf das beobachtete Kopplungsverhalten weitestgehend zu minimieren<sup>7</sup>, wurden im weiteren Verlauf nur diejenigen Moleküle berücksichtigt, deren Emissionsmaximum im Rahmen der Messgenauigkeit mit der niederenergetischen ZPL in der Anregung übereinstimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  sind

<sup>7</sup>Die elektronische Kopplung  $V$  wird für einen gegebenen Chromophor-Chromophor-Abstand weitestgehend konstant angenommen [75], während  $\Delta_0$  infolge von Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung durchaus variieren kann (Kapitel 2.2.4).

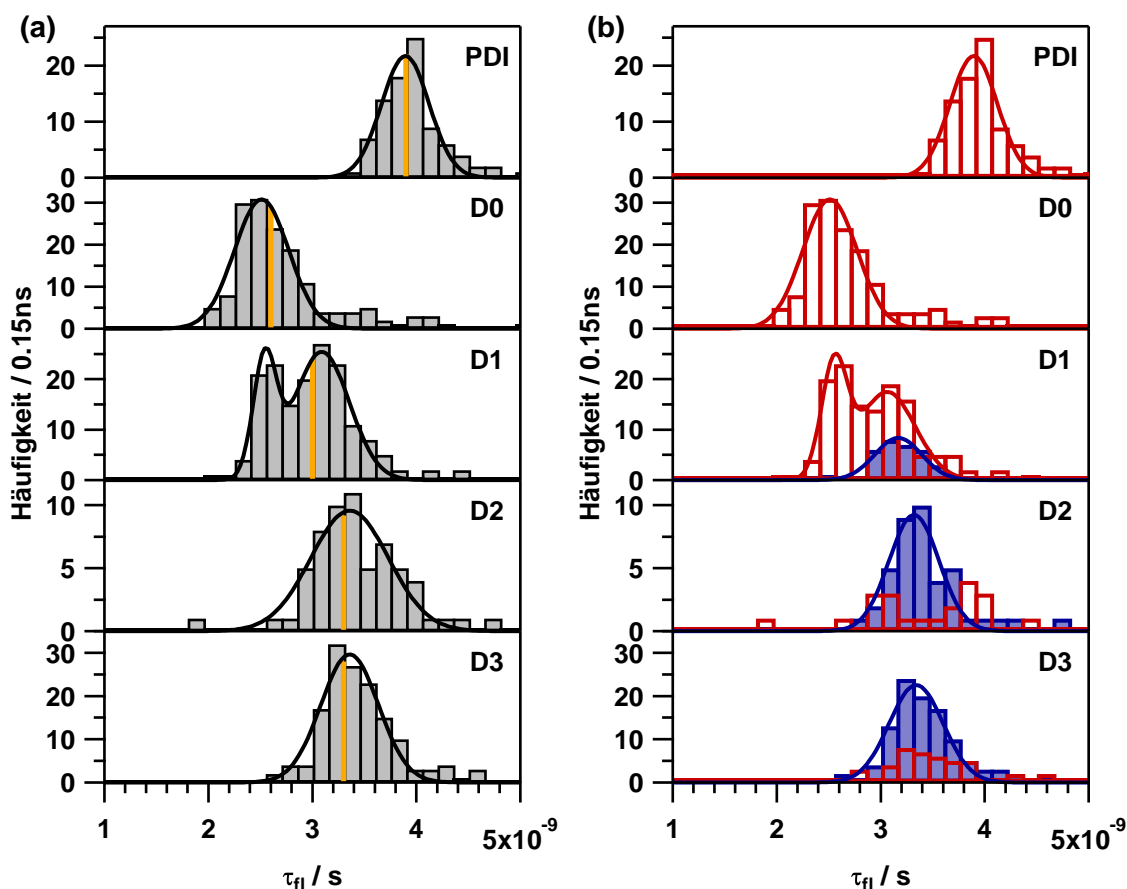


Abbildung 4.16: Im Experiment gefundene Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{fi}$  für das Basischromophor (PDI) und die Moleküle der homologen Reihe (D0-D3) in PMMA bei  $T = 1.2$  K. (a) unabhängig von der Anregungsspektrenform, (b) als Funktion der Zahl an ZPLs in der Anregung (1×ZPL: rot, 2×ZPL: blau). Zusätzlich sind die angepassten Gaußfunktionen bzw. Linearkombinationen zweier Gaußfunktionen (D1) gezeigt. Darüber hinaus sind in (a) die im Ensemble bei Raumtemperatur gemessenen Werte eingezeichnet (orange).

in Abb. 4.16 (a) dargestellt. Neben dem Basischromophor können auch die Abklingzeitenverteilungen der PDI-Dimere D0, D2 und D3 in guter Näherung mithilfe eines Gauß-Profiles beschrieben werden. Die leichte Abweichung für D2 wird der kleineren Zahl an Messwerten ( $\# = 62$ ) im Vergleich zu den anderen Molekülen ( $\# = 90-166$ ) zugeschrieben. Das jeweilige Maximum stimmt dabei sehr gut mit den auf Ensembleebene gemessenen Werten überein (Tab. 4.2). Demnach besitzen D2 und D3 annähernd identische Verteilungen, während D0 eindeutig zu kürzeren und PDI zu längeren Fluoreszenzlebensdauern verschoben ist. Die Halbwertsbreiten bzw. Standardabweichungen liegen alle in einer ähnlichen Größenordnung (Tab. 4.13). Im Gegensatz dazu besitzt das *p*-Phenylen-verbrückte PDI-Dimer (D1) eine bimodale Verteilung, deren Maxima in guter Näherung sowohl mit dem Maximum von D0 als auch mit dem Maximum von D2 bzw. D3 überein-

Tabelle 4.13: Zusammenfassung der auf Einzelmolekülebene gemessenen Fluoreszenzabklingzeitenverteilungen  $\tau_{fl}$  des Basischromophors (PDI) und der homologen Reihe (D0-D3) in PMMA bei  $T = 1.2$  K (Abb. 4.16). Neben den aus den Anpassungen der Gaußfunktionen bzw. Linearkombinationen zweier Gaußfunktionen (D1) erhaltenen Maxima sind zusätzlich die Mittelwerte  $\langle \tau_{fl} \rangle$  gegeben. In Klammern sind die entsprechenden Standardabweichungen  $\sigma$  gegeben.

# ZPLs	$\tau_{fl} / \text{ns}$	PDI	D0	D1	D2	D3
Gesamt	Gauß 1	3.9 (0.2)	2.5 (0.3)	2.5 (0.1)	3.4 (0.4)	3.4 (0.3)
	Gauß 2	–	–	3.1 (0.3)	–	–
	$\langle \tau_{fl} \rangle$	3.9 (0.3)	2.7 (0.5)	3.0 (0.4)	3.4 (0.5)	3.4 (0.4)
1×ZPL	Gauß 1	3.9 (0.2)	2.5 (0.3)	2.6 (0.1)	–	–
	Gauß 2	–	–	3.1 (0.3)	–	–
	$\langle \tau_{fl} \rangle$	3.9 (0.3)	2.7 (0.5)	2.9 (0.4)	3.4 (0.6)	3.5 (0.4)
2×ZPL	Gauß 1	–	–	3.2 (0.2)	3.3 (0.2)	3.3 (0.3)
	Gauß 2	–	–	–	–	–
	$\langle \tau_{fl} \rangle$	–	–	3.3 (0.5)	3.4 (0.4)	3.4 (0.4)

stimmen. Unabhängig davon entspricht der über alle Abklingzeiten der Verteilung gebildete Mittelwert  $\langle \tau_{fl} \rangle$  genau dem im Ensemble gefundenen Wert (Tab. 4.2). Die durch Anpassung einer Linearkombination zweier Gaußfunktionen extrahierten Halbwertsbreiten bzw. Standardabweichungen sind vergleichbar den für die anderen Moleküle erhaltenen Werten (Tab. 4.13).

Die Kombination von Anregungsspektroskopie mit anschließender zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung an identischen Molekülen erlaubt eine Zuordnung der Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{fl}$  zu der jeweiligen Anregungsspektrenform (1×ZPL, 2×ZPL). Die resultierenden Verteilungen sind in Abb. 4.16 (b) gezeigt. Wie auf den ersten Blick ersichtlich, werden die gaußförmigen Abklingzeitenverteilungen von D0, D2 und D3 im Wesentlichen von der jeweils dominierenden Spektrenform in der Anregung bestimmt. Für D0 wurde in fast allen Fällen (99%, Tab. 4.8) eine im Vergleich zum Monomer rotverschobene und mit dem Maximum der Emission zusammenfallende ZPL in den Anregungsspektren gefunden, was auf das Vorliegen „starker“ elektronischer Kopplung zurückgeführt wird. Im Gegensatz dazu zeigen D2 und D3 vermehrt zwei Nullphononenlinien in der Anregung, wovon die hochenergetische deutlich verbreitert ist. Die Verbreiterung des Übergangs wird inkohärentem EET zwischen den Chromophoren infolge „schwacher“ elektronischer Kopplung zugeschrieben. Die zugehörigen Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern können mithilfe jeweils einer Gaußfunktion beschrieben werden, deren Maxima und Standardabweichungen untereinander und mit

den Abklingzeitenverteilungen unabhängig von den Spektrenformen übereinstimmen (Tab. 4.13). Im Gegensatz dazu besitzen die  $1 \times \text{ZPL}$ -Moleküle eine breitere und nicht zwangsläufig gaußförmige Verteilung an Fluoreszenzlebensdauern. Auf mögliche Ursachen für die Herkunft dieses Verhaltens wird zu einem späteren Zeitpunkt (Kapitel 4.2.4) eingegangen.

Anders verhält sich die Sache für D1, für das eine Korrelation zwischen der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$  und der Zahl an ZPLs in den entsprechenden Anregungsspektren gefunden wird. Moleküle, die zwei Nullphononenlinien zeigen, besitzen eine gaußförmige Abklingzeitenverteilung, die mit den entsprechenden Verteilungen der „schwach“ gekoppelten PDI-Dimere D2 und D3 bzgl. Maximum und Standardabweichung zusammenfällt (Tab. 4.13). Im Gegensatz dazu weisen Moleküle mit nur einer ZPL in der Anregung eine bimodale Verteilung auf, deren Maxima wieder mit dem Maximum von D0 bzw. D2 und D3 übereinstimmen. Die  $1 \times \text{ZPL}$ -Spektren von D1 spiegeln somit sowohl „starke“ als auch „schwache“ elektronische Kopplung wider. In Kombination mit dem für die  $2 \times \text{ZPL}$ -Spektren gefundenen Verhalten folgt daraus, dass für das *p*-Phenylen-verbrückte PDI-Dimer (D1) in PMMA kein eindeutig dominierendes Kopplungsverhalten vorliegt. Ein Teil der Moleküle zeigt die für „starke“ Kopplung typische spektrale Charakteristik ( $1 \times \text{ZPL}$ , verkürzte Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zum Monomer), während der andere Teil eindeutig Eigenschaften infolge „schwacher“ Kopplung ( $2 \times \text{ZPL}$ , EET) aufweist. Eine ausführliche Diskussion bezüglich des Ursprungs dieses Verhaltens sowie der Herkunft der  $1 \times \text{ZPL}$ -Fälle mit D2, D3-Abklingzeiten wird im nächsten Kapitel gegeben.

Den Betrachtungen aus Kapitel 2.3.3 zufolge wird der Übergang zwischen den verschiedenen Grenzfällen ausschließlich vom Verhältnis der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  zum Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren hervorgerufen. Ein solcher Einfluss wird auch von den quantenchemischen Berechnungen vorhergesagt (Kapitel 4.2.1). Demnach ist für ein tieferes Verständnis des experimentell gefundenen elektronischen Kopplungsverhaltens die Kenntnis dieser Größen zwingend erforderlich.

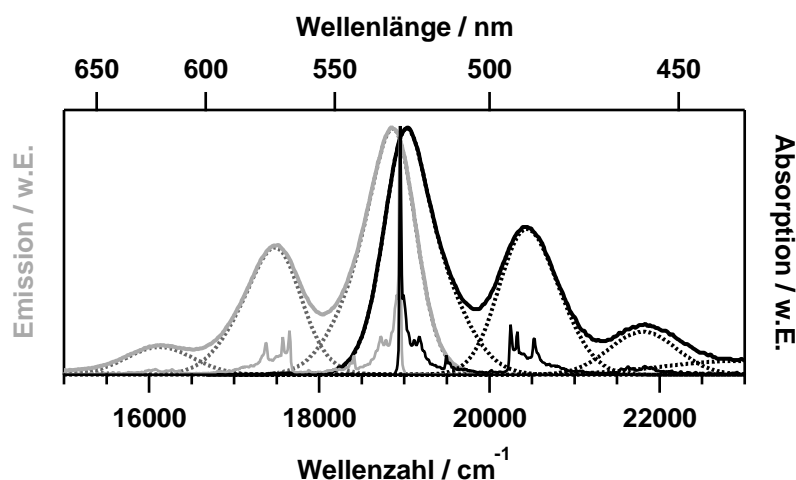


Abbildung 4.17: Tieftemperatur-Einzelmolekülmasterspektren für PDI in PMMA, die durch Anpassung der Bandenverhältnisse an die im Ensemble bei Raumtemperatur vorliegenden Gegebenheiten erhalten worden sind.

## 4.2.4 Elektronisches Kopplungsverhalten

Die experimentelle Bestimmung der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  (Kapitel 2.3.1) und des von der Umgebung induzierten, statischen Energieunterschieds  $\Delta_0$  zwischen den Chromophor-Einheiten (Kapitel 2.2.3), kann im Grenzfall „schwacher“ Kopplung direkt aus den bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren (Abb. 4.11) erfolgen.

### 4.2.4.1 Elektronische Kopplungsstärke $V$

Nach Gl. 2.57 ist die EET-Rate  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  direkt mit der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V$  über den spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  des flächennormierten Donor-Emissions-  $f_{\text{D}}(\tilde{\nu})$  und Akzeptor-Absorptionsspektrums  $a_{\text{A}}(\tilde{\nu})$  (Gl. 2.58) verknüpft. Allerdings kann für die untersuchten Systeme, infolge des sehr effizienten EET zwischen den Chromophoren, nur Akzeptor- und keine Donor-Fluoreszenz beobachtet werden (Kapitel 4.2.3). Im weiteren Verlauf der Analyse wird daher angenommen, dass sich das Emissionsverhalten der potentiellen Donor-Einheiten mit ausreichender Genauigkeit durch die Fluoreszenzeigenschaften des Basischromophors (PDI) beschreiben lassen. Diese Näherung ist aufgrund der (annähernd) identischen Formen der Emissionsspektren von Monomer und PDI-Dimeren gerechtfertigt (Abb. 4.9). Das Absorptions- bzw. Anregungsspektrum des Akzeptors ist experimentell, bedingt durch den begrenzten Durchstimmbereich des Farbstofflasers (Tab. 3.2), nur teilweise zugänglich. Aus diesem Grund wurde es durch Spiegelung des Emissionsspektrums am rein elektronischen (0,0)-Übergang genähert.



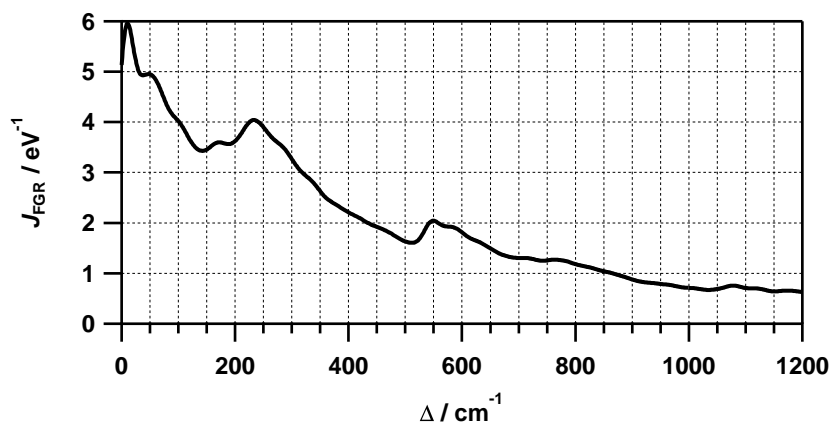


Abbildung 4.18: Mithilfe der Tieftemperatur-Einzelmolekülmasterspektren aus Abb. 4.17 berechneter spektraler Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  als Funktion des spektralen Abstandes  $\Delta$  zwischen Donor und Akzeptor in den  $2\times\text{ZPL}$ -Anregungsspektren.

Gerechtfertigt wird dieses Vorgehen durch die sehr ähnlichen relativen Intensitäten der Schwingungsbanden in den Ensemblespektren (Abb. 4.6). Um die Fehler bzgl. der relativen Intensitäten von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption zu minimieren, wurden anschließend, unter Annahme der Erhaltung der Oszillatorstärke beim Übergang von Raum- zu Tieftemperatur, die Bandenverhältnisse an die im Ensemble vorliegenden Verhältnisse angepasst [147]. Die Separation der vibronischen Banden wurde durch die Anpassung einer Linearkombination von 7 verschiedenen Gaußfunktionen an das jeweilige Ensemblespektrum erreicht. Da Einzelmolekülspektren leichte Intensitätsschwankungen der Schwingungsbanden von Molekül zu Molekül zeigen [38], wurde ein für die meisten Moleküle repräsentatives Emissionsspektrum ausgewählt, mit dem alle Operationen durchgeführt wurden. Dieses Spektrum diente gleichzeitig auch als Emissionsspektrum des Donors. Die Wahl des Masterspektrums erfolgte dabei nach optischen Gesichtspunkten (Typ 1, gutes SNR). Darüber hinaus wurde darauf geachtet, dass die Bandenverhältnisse des Einzelmolekülemissionsspektrums ungefähr denen im Ensemble entsprechen (Abweichung  $< 10\%$ ). Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abb. 4.17 gezeigt. Im letzten Schritt wurden die so erhaltenen Masterspektren für Donor-Emission und Akzeptor-Absorption auf eine Fläche von eins normiert ( $\int_0^\infty f_{\text{D}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int_0^\infty a_{\text{A}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = 1$ ).

Der spektrale Überlapp wurde anschließend als Funktion des spektralen Abstandes zwischen Donor und Akzeptor berechnet. In Abb. 4.18 ist der Bereich für die in den Anregungsspektren gefundenen  $\Delta$ -Werte ( $0\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) dargestellt.  $J_{\text{FGR}}$  nimmt darin zu großen spektralen Abständen hin ab. Aufgrund der Feinstruktur der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektren handelt es sich dabei allerdings nicht um eine stetig fallende Funktion. Liegen für einen gegebenen Abstand besonders

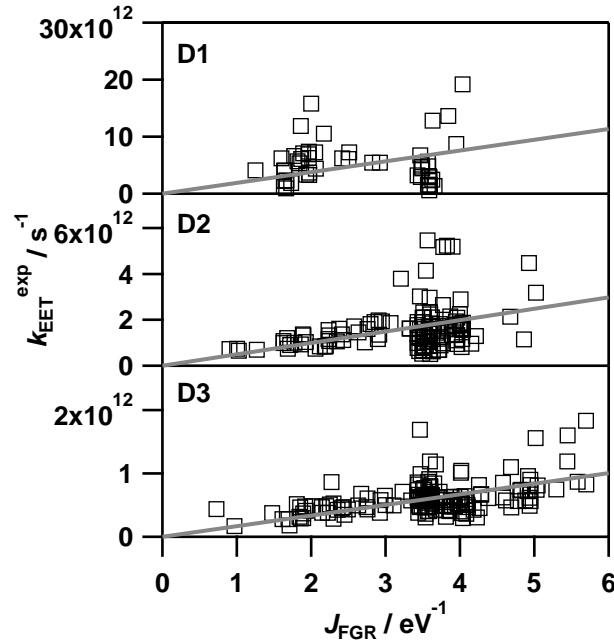


Abbildung 4.19: Experimentell gefundene EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  in Abhängigkeit des dem jeweiligen Molekül zugrunde liegenden spektralen Überlapps  $J_{\text{FGR}}$ . Zusätzlich sind die Anpassungen nach Gl. 4.2 gegeben.

viele Schwingungen in Resonanz, ist der spektrale Überlapp im Vergleich zu den unmittelbar umgebenden Werten deutlich erhöht.

Fermi's Goldene Regel (Gl. 2.57) beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der experimentellen EET-Rate  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  und dem spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$ . Die entsprechende Auftragung für die im Experiment vorliegenden Verhältnisse ist in Abb. 4.19 gezeigt. Man findet in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit für die untersuchten Systeme. Die starke Streuung der Werte für D1 wird der geringeren Signifikanz der zugrunde liegenden Statistik zugeschrieben (Tab. 4.8). Nach Gl. 2.57 ist die Steigung  $m_{\text{FGR}}$  der jeweiligen Ursprungsgeraden

$$k_{\text{EET}}^{\text{exp}} = m_{\text{FGR}} \cdot J_{\text{FGR}} \quad (4.2)$$

direkt mit der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  verknüpft:

$$V_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi} \cdot m_{\text{FGR}}} \quad (4.3)$$

Die Ergebnisse der Anpassung von Gl. 4.2 an die experimentellen Daten sind in Tab. 4.14 gegeben. Wie allerdings aus Abb. 4.19 ersichtlich, streuen die  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  um die jeweilige Ursprungsgerade. Die damit verbundenen Auswirkungen auf die elektronische Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  können durch Kombination der experimentel-

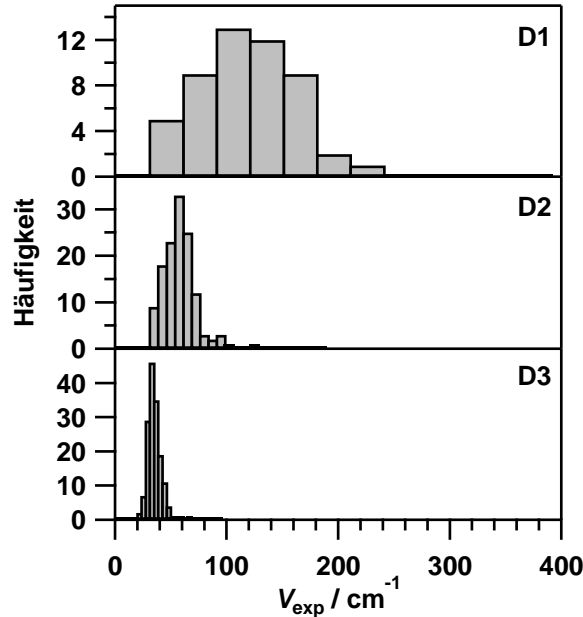


Abbildung 4.20: Experimentell ermittelte Verteilungen der vollen elektronischen Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  für D1-D3 in PMMA. Diese wurde nach Gl. 4.4, durch Kombination der gemessenen EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  mit dem zum jeweiligen spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  gehörenden spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  (Abb. 4.18) erhalten.

len EET-Raten mit dem zum jeweiligen spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  gehörenden spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  bestimmt werden:

$$V_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\hbar k_{\text{EET}}^{\text{exp}}}{2\pi J_{\text{FGR}}}} \quad (4.4)$$

Die auf diese Weise für die Moleküle mit zwei ZPLs in der Anregung erhaltenen Verteilungen von elektronischen Kopplungsstärken sind in Abb. 4.20 gezeigt. Die Halbwertsbreite nimmt hier mit abnehmender Brückenlänge aufgrund der direkten Beziehung zur homogenen Linienbreite (Gl. 2.21) stark zu. Die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 4.14 gegeben und stimmen sehr gut mit den aus den Steigungen ermittelten Werten überein. Wie aufgrund der inversen Beziehung von Coulomb-Wechselwirkung und geometrischem Chromophor-Chromophor-Abstand erwartet [75, 194], nimmt die elektronische Kopplungsstärke mit abnehmender Brückenlänge zu. Ihr Wert nimmt beim Übergang von D3 nach D1 um ca. den Faktor 3.5 zu, während sich die prozentuale Unsicherheit im Rahmen der statistischen Signifikanz nur geringfügig ändert (ca. 20-35%). Da in der ursprünglichen Ratengleichung nach Fermi's Goldener Regel (Gl. 2.57) keine Näherung bzgl. der elektronischen Wechselwirkung vorliegt, handelt es sich dabei um die volle, dem System im Mittel zugrunde liegende Coulomb-

Tabelle 4.14: Mittelwerte und Standardabweichungen der experimentell für D1-D3 gefundenen elektronischen Kopplungsstärken  $V_{\text{exp}}$  (Abb. 4.19 und 4.20). Zusätzlich sind die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Werte gegeben (Kapitel 4.2.1, Tab. 4.1).

PDI-Dimer		D0	D1	D2	D3
$\langle V_{\text{exp}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	Abb. 4.19	–	$114 \pm 38$	$58 \pm 14$	$34 \pm 6$
	Abb. 4.20	–	$117 \pm 43$	$57 \pm 15$	$34 \pm 6$
$\langle V_{\text{QC}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	Tab. 4.1	294	139	73	41

Kopplung ( $\langle V_{\text{exp}} \rangle = V^{\text{coul}}$ ). Die dielektrische Abschwächung durch die Umgebung wird hierbei implizit durch die Verwendung der experimentell gemessenen EET-Raten berücksichtigt. Vergleicht man die für die homologe Reihe experimentell ermittelten mit den quantenchemisch für die supermolekularen Systeme berechneten Kopplungsstärken (Kapitel 4.2.1), wird eine gute Übereinstimmung gefunden (Tab. 4.14). Die theoretischen Werte sind im Mittel zwar ca. 20% größer, liegen aber noch innerhalb der im Experiment gefundenen Standardabweichung.

Die Ursachen dafür können ganz unterschiedlicher Natur sein. Zum Beispiel kann die Berücksichtigung der dielektrischen Abschirmung der Chromophore durch die Umgebung mithilfe eines Kontinuummodells systematischen Fehlern unterliegen. So besitzt die umgebende Polymermatrix eine sehr komplexe Struktur, weshalb die Abschirmung mitunter stark von Molekül zu Molekül variieren kann und die Beschreibung im Rahmen einer Kontinuumsgröße nicht mehr zwangsläufig gerechtfertigt sein muss. Ein möglicher Einfluss der den quantenchemischen Rechnungen zugrunde liegenden Molekülgeometrien kann ausgeschlossen werden. Abweichungen von einer perfekt kollinearen Anordnung der Übergangsdipole, bzw. Rotationen der Chromophore relativ zueinander, verursachen Änderungen der elektronischen Kopplungsstärke  $< 5\%$  [75, 195]. Auf der anderen Seite können auch die für die Berechnung des spektralen Überlapps gemachten Näherungen bzgl. der Masterspektren (Abb. 4.17) einen Beitrag für die gefundene Diskrepanz liefern. Ungeachtet dieser Unwägbarkeiten ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten gut, was die Gültigkeit der hier durchgeführten Kopplungsanalyse nach Gl. 4.4 unterstützt.

Die Gültigkeit der zuvor diskutierten Methode soll abschließend für ein Molekül diskutiert werden, das starker spektraler Diffusion unterliegt (Abb. 4.21). Zu Anfang der Untersuchung besitzen die Donor- und Akzeptor-Übergänge einen spektralen Abstand  $\Delta$  von ca.  $860 \text{ cm}^{-1}$ . Die aus der zugehörigen Linienbreite extrahierte EET-Zeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  beträgt 1.77 ps. Während der Aufnahme eines weiteren Anregungsspektrums verändert sich diese Situation deutlich. Infolge spektraler

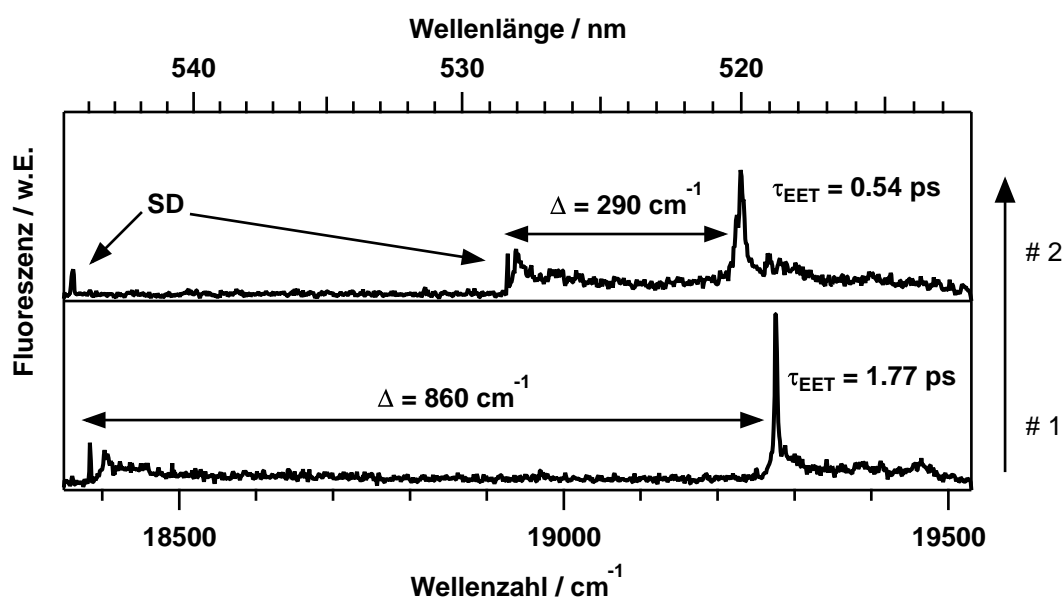


Abbildung 4.21: Änderung der Energietransferzeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  durch Variation des spektralen Überlapps  $J_{\text{FGR}}$  infolge von spektraler Diffusion am Beispiel von D2. Die zugrunde liegende Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  ( $61 \text{ cm}^{-1}$ ) ist unabhängig von den spektralen Positionen der Chromophore.

Diffusion (Kapitel 2.2.4) fällt die Fluoreszenzintensität kurz nach Abfrage des Akzeptor-Übergangs auf das Untergrundniveau ab. Wie aus dem weiteren Verlauf des Spektrums ersichtlich, hat sich die spektrale Position des Akzeptors nun um ca. 16 nm zu höheren Energien verschoben. Im Gegensatz dazu bleibt die Übergangsfrequenz des Donors fast unverändert. Der spektrale Abstand  $\Delta$  zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophor beträgt jetzt nur noch ca.  $290 \text{ cm}^{-1}$ . Damit verbunden ist eine deutliche Verbreiterung des rein elektronischen Donor-Übergangs. Die aus der Linienbreite ermittelte EET-Zeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  entspricht 0.54 ps und hat sich im Vergleich zu Beginn des Experimentes um den Faktor 3.3 verkürzt.

Die beobachtete Änderung der EET-Dynamik kann vollständig durch den infolge des Diffusionsprozesses geänderten spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  erklärt werden. Nach Abb. 4.18 erhält man hierfür einen Faktor 3.4, was sehr gut mit der gemessenen Änderung der EET-Zeit im vorliegenden Fall übereinstimmt. Die für beide Grenzfälle nach Gl. 4.4 berechnete volle Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  beträgt jeweils  $61 \text{ cm}^{-1}$  und ist demnach unabhängig von den spektralen Positionen der Chromophore. Sie wird ausschließlich vom geometrischen Abstand der Chromophore und der relativen Anordnung der Übergangsdipolmomente bestimmt (Kapitel 2.3).

Tabelle 4.15: Mittelwerte und Standardabweichungen der nach Gl. 4.5 für D1-D3 gefundenen Werte für den Energieunterschied  $\Delta_0$ . Für einen besseren Vergleich sind zusätzlich die direkt aus den 2×ZPL-Spektren erhaltenen  $\Delta$ -Werte (Tab. 4.7) gegeben.

PDI-Dimer	D1	D2	D3
$\langle \Delta_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	$340 \pm 170$	$260 \pm 170$	$220 \pm 170$
$\langle \Delta \rangle / \text{cm}^{-1}$	$350 \pm 170$	$260 \pm 170$	$220 \pm 170$

#### 4.2.4.2 Energieunterschied $\Delta_0$ zwischen den Chromophoren

Der von der Umgebung induzierte, statische Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren ist nach Gl. 2.48 keine direkt im Experiment zugängliche Größe. Allerdings kann er im Grenzfall „schwacher“ Kopplung durch Umformung von Gl. 2.47 aus dem spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  in den Fluoreszenzanregungsspektren (Abb. 4.11) und der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  erhalten werden:

$$\Delta_0 = \sqrt{\Delta^2 - 4\tilde{V}_{\text{exp}}^2} \quad (4.5)$$

Die Werte für die vollen Kopplungsstärken  $V_{\text{exp}}$  wurden im vorangegangenen Abschnitt mithilfe von Gl. 4.4 ermittelt. Nach Gl. 2.47 werden daraus die reduzierten Kopplungsstärken  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  durch Multiplikation mit dem Franck-Condon-Faktor  $F_{0,0}$  des rein elektronischen (0,0)-Übergangs gewonnen. Quantenchemische Rechnungen für das den Dimeren zugrunde liegende Basischromophor (PDI) liefern für Letzteren einen Wert von 0.25. Die experimentelle Abschätzung dieser Größe kann anhand des Anteils der rein elektronischen Nullphononenlinie am Gesamtspektrum  $I_{0,0}/I_{\text{tot}}$  erfolgen (vgl. Kapitel 4.2.3). Man findet für das Monomer einen Wert von 0.21 (Tab. 4.4), der im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Die auf diese Weise nach Gl. 4.5 aus dem spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  und der reduzierten Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  erhaltenen Mittelwerte und Standardabweichungen des Energieunterschiedes  $\Delta_0$  sind in Tab. 4.15 zusammengefasst. Es wird kein signifikanter Unterschied ( $< 5\%$ ) zu den direkt aus den Anregungsspektren extrahierten  $\Delta$ -Werten gefunden. Die Werte sind im Vergleich nur unwesentlich kleiner, was einen geringen Einfluss der reduzierten Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  auf den in den Spektren beobachteten Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  nahelegt. Er wird in guter Näherung durch den von der Umgebung induzierten Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren bestimmt. Die Ursache dafür liegt in den vergleichsweise kleinen Werten für  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  begründet. Die vor der Subtraktion in Gl. 4.5 auszuführende Quadrierung verstärkt dann noch diesen Effekt. Im Gegensatz dazu kann im Grenzfall „starker“ Kopplung keine Be-

Tabelle 4.16: Experimentell ermittelte mittlere Verhältnisse der reduzierten elektronischen Kopplungsstärken  $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle$  ( $= \langle V_{\text{exp}} \rangle \cdot F_{0,0}$ , Tab. 4.14) zum mittleren Energieunterschied  $\sigma$  ( $= 155 \text{ cm}^{-1}$ ) zwischen den Chromophoren für die homologe Reihe in PMMA.

PDI-Dimer	D0	D1	D2	D3
$\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle / \sigma$	0.47 <sup>a</sup>	0.19	0.09	0.05

<sup>a</sup>basiert auf der von den QC-Rechnungen vorhergesagten Kopplungsstärke  $V_{\text{QC}}$

stimmung des von der Umgebung induzierten Energieunterschieds  $\Delta_0$  zwischen den Chromophor-Einheiten erfolgen. Die entsprechenden Anregungsspektren zeigen nur einen Übergang (Abb. 4.11), so dass keine Bestimmung des spektralen Abstandes  $\Delta$  möglich ist.

Unabhängig von der Form der Anregungsspektren (1×ZPL, 2×ZPL) kann die in der Fluoreszenzemission für das Basischromophor (PDI) gefundene statische Unordnung  $\sigma = 155 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.9 (b), Tab. 4.6) als Maß für den mittleren Energieunterschied  $\sqrt{\langle \Delta_0^2 \rangle}$  zwischen den Chromophoren angesehen werden [51, 196].

#### 4.2.4.3 Verhältnis $\tilde{V}/\Delta_0$ – Maß für das elektronische Kopplungsverhalten

Das den PDI-Dimeren zugrunde liegende elektronische Kopplungsverhalten wird vom Verhältnis der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  zum Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren bestimmt (Kapitel 2.3.3). Die Kombination der im Experiment gefundenen Mittelwerte  $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle$  ( $= \langle V_{\text{exp}} \rangle \cdot F_{0,0}$ , Tab. 4.14) mit der für das Basischromophor in PMMA gefundenen statischen Unordnung  $\sigma$  ( $\approx \sqrt{\langle \Delta_0^2 \rangle}$ ) erlaubt somit eine Aussage über das jeweils in den Molekülen dominierende Kopplungsverhalten. Die entsprechenden  $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle / \sigma$ -Werte sind in Tab. 4.16 zusammengefasst. Der Wert für D0 basiert dabei auf der von den quantenchemischen Berechnungen vorhergesagten Kopplungsstärke  $V_{\text{QC}}$  (Tab. 4.1).

Daraus folgt, dass in D3 und D2 „schwache“ elektronische Kopplung dominiert ( $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle \ll \sigma$ ). Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den identischen Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  (Tab. 4.13) und der in den Anregungsspektren beobachteten Wahrscheinlichkeit für das Auffinden von zwei Nullphononenlinien (Tab. 4.8). Für D3 und D2 wurden in mindestens 2/3 der untersuchten Moleküle entsprechende 2×ZPL-Spektren gefunden, was auf das Vorliegen von EET zwischen Donor und Akzeptor zurückgeführt wird (Kapitel 4.2.3). Der verbleibende Anteil an 1×ZPL-Spektren für D3 und D2 (16% bzw. 34%) kann verschiedene Ursachen haben. Es wäre zum einen die Möglichkeit einer unvollständigen Synthese der jeweiligen PDI-Dimere zu nennen. Des Weiteren muss partielles Photobleichen während der

Aufnahme des Fluoreszenzbildes bzw. der Charakterisierung der Fluoreszenzspots mittels Emissionsspektroskopie in Betracht gezogen werden. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten entspricht die gefundene 2×ZPL-Spektren Häufigkeit für D3 in guter Näherung der Erwartung für ein ausschließlich „schwach“ gekoppeltes Dimer-System<sup>8</sup>. Anders verhält es sich für D2, das eine deutlich höhere Wahrscheinlichkeit für das Auffinden von nur einer Nullphononenlinie in den Anregungsspektren besitzt. Allerdings darf bei der vorherigen Betrachtung bzgl. des Kopplungsverhaltens anhand des Verhältnisses  $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle / \sigma$  (Tab. 4.16) nicht vergessen werden, dass im Experiment einzelne Moleküle untersucht werden. Hierfür kann der tatsächliche Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren viel kleiner (oder größer) als die mittlere statische Unordnung  $\sigma$  sein, was im Vergleich zum Mittelwert ein verändertes elektronisches Kopplungsverhalten zur Folge hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass  $\Delta_0$  kleinere Werte als  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  annimmt, wächst mit steigender Kopplungsstärke stetig an, was das vermehrte Vorliegen von „starker“ elektronischer Kopplung verursacht. Allerdings wird keine eindeutige Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  von der Anregungsspektrenform für D2 gefunden (Abb. 4.16 (b)). Die Ursache dafür liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in dem kleineren Umfang der zugrunde liegenden Statistik und der geringen Häufigkeit der 1×ZPL-Spektren begründet.

Anders verhält es sich für D0, für das die Abwesenheit einer zweiten verbreiterten Nullphononenlinie in den Anregungsspektren (Tab. 4.8), in Kombination mit den stark verkürzten Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}$  (Tab. 4.13), auf ein „starkes“ Kopplungsverhalten innerhalb des Dimers zurückgeführt wird. Das Verhältnis der reduzierten Kopplungsstärke zur statischen Unordnung  $\langle \tilde{V}_{\text{exp}} \rangle / \sigma$  (Tab. 4.16) liegt hierfür jedoch mit 0.47 deutlich unterhalb den Erwartungen im Rahmen des vibronischen Kopplungsmodells, das nach Gl. 2.49 „starke“ elektronische Kopplung erst für Werte  $> 1$  vorhersagt (Kapitel 2.3.3). Eine mögliche Ursache für diesen scheinbaren Widerspruch liegt in den für die theoretische Herleitung der verschiedenen Grenzfälle getroffenen Annahmen und Näherungen begründet. Unterstützt wird diese Vermutung von den quantenchemisch berechneten Absorptionsspektren, in denen der hochenergetische (0,0)-Übergang im Dimer für ein  $\tilde{V}/\Delta_0$ -Verhältnis von 0.5 bereits eine sehr geringe Intensität besitzt und somit ein für „starke“ elektronische Kopplung typisches spektroskopisches Verhalten zeigt (Abb. 4.5).

<sup>8</sup>An dieser Stelle sei angemerkt, dass für ein sehr ähnliches PDI-Dimer (gleicher geometrischer Abstand) aus der AG Müllen ein nahezu identisches Verhalten gefunden wird (Kapitel A.2). Bei Verwendung von P546 als Laserfarbstoff findet man in ca. 72% der untersuchten Moleküle 2×ZPL-Spektren, was sehr gut mit dem für D3 unter diesen Bedingungen beobachteten Wert (70%) übereinstimmt (Tab. 4.8).



Im Gegensatz zu den restlichen PDI-Dimeren ist für D1, wie bereits anhand der spektroskopischen Eigenschaften im Ensemble vermutet (Kapitel 4.2.2), eine eindeutige Zuordnung des elektronischen Kopplungsverhaltens in „stark“ oder „schwach“ nicht mehr möglich. Das im Einzelmolekülexperiment gefundene Vorliegen beider Grenzfälle (Kapitel 4.2.3), kann entsprechend der vorangegangenen Betrachtungen durch das Wechselspiel von reduzierter Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  und Energieunterschied  $\Delta_0$  erklärt werden. Im Falle eines großen Energieunterschieds ( $\tilde{V}_{\text{exp}} < \Delta_0$ ) bestimmt das Verhalten für „schwache“ elektronische Kopplung die photophysikalischen Eigenschaften des jeweiligen Moleküls. Die Folge ist inkohärenter EET zwischen den Chromophor-Einheiten. 26% der Moleküle besitzen zwei Nullphononenlinien in den Anregungsspektren mit einer Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$ , die der für die „schwach“ gekoppelten PDI-Dimere D2 und D3 entspricht (Abb. 4.16 (b)). Im Gegensatz dazu wird für kleinere Energieunterschiede ( $\tilde{V}_{\text{exp}} \geq 0.5\Delta_0$ ) der Grenzfall „starker“ Kopplung realisiert. Die Anregungsspektren weisen nur noch einen erlaubten optischen Übergang und eine im Vergleich zum Monomer eindeutig verkürzte Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$  auf, die mit der Abklingzeitenverteilung von D0 übereinstimmt. Allerdings trifft dieses Verhalten nur für ca. die Hälfte aller  $1 \times \text{ZPL}$ -Spektren zu, da die entsprechende Abklingzeitenverteilung bimodaler Natur ist (Abb. 4.16 (b)). Die verbleibenden Moleküle mit nur einer Nullphononenlinie besitzen weiterhin Abklingzeiten, die vereinbar mit einem „schwachen“ elektronischen Kopplungsverhalten sind (Kapitel 4.2.3). Die Ursache für das Vorliegen von  $1 \times \text{ZPL}$ -Spektren im Grenzfall „schwacher“ Kopplung wird auf sehr schnellen EET ( $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} < 100$  fs) zwischen den Chromophoren zurückgeführt. Die zugehörigen Donor-Übergänge sind infolge dessen stark verbreitert ( $\Delta v_{\text{hom}}^{\text{D}} > 1500$  GHz), so dass nur die intensivsten in Verbindung mit der dominanten Akzeptor-ZPL detektiert werden können. Folglich fehlen die schnellsten Energiedonoren im Experiment, was auch die leicht asymmetrische Form der gemessenen EET-Zeitenverteilung für D1 erklären kann (Abb. 4.13).

Die Abhängigkeit des elektronischen Kopplungsverhaltens vom Verhältnis der reduzierten Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  zum Energieunterschied  $\Delta_0$  wird auch qualitativ in den experimentell ermittelten  $\Delta_0$ -Verteilungen gefunden (Tab. 4.15). Der entsprechende Mittelwert  $\langle \Delta_0 \rangle$  nimmt mit abnehmender Brückenlänge sukzessive zu. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache begründet, dass diese aus dem spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  der  $2 \times \text{ZPL}$ -Spektren ermittelt wurden. Der ihnen zugrunde liegende Grenzfall „schwacher“ Kopplung kann mit der gleichzeitig innerhalb der homologen Reihe steigenden elektronischen Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  (Tab. 4.14) nur für immer größere Werte von  $\Delta_0$  realisiert werden.

Zum Abschluss dieses Kapitels wird noch einmal hervorgehoben, dass das für D1 in PMMA gefundene, parallele Vorliegen von „starker“ und „schwacher“ elektronischen Kopplung nur mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie beobachtet werden kann. Obwohl die spektralen Eigenschaften im Ensemble (Kapitel 4.2.2) auf ein „intermediäres“ Kopplungsverhalten im vorliegenden System hindeuten, liefert das entsprechende Fluoreszenzabklingverhalten nur einen über beide Grenzfälle gemittelten Wert (Tab. 4.2). Die Anpassung zweier unabhängiger Exponentialfunktionen an die entsprechende Zerfallskurve (Abb. 4.8) kann nicht die auf Einzelmolekülebene gemachten Beobachtungen wiedergeben. Neben einer Fluoreszenzlebensdauer, die der Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion im Experiment entspricht, wird wieder der über die verschiedenen Kopplungsverhalten gemittelte Wert gefunden. Das sensible Wechselspiel zwischen der reduzierten Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{exp}}$  und dem Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren wird vollkommen von der Ensemblemittelung verdeckt.

#### 4.2.5 Betrachtungen zum elektronischen Energietransfer

Wie bereits in Kapitel 4.2.3 ausführlich dargelegt, erlaubt die Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen, im Grenzfall „schwacher“ elektronischer Kopplung, die experimentelle Bestimmung der EET-Dynamik. Im Folgenden wird die Frage einer geeigneten Beschreibung dieses Prozesses diskutiert. Dabei wird im Speziellen die Gültigkeit des einfachsten und am häufigsten verwendeten Konzepts, der berühmten Förster-Theorie [77], überprüft. Die homologe Reihe repräsentiert ein geeignetes Modellsystem für Untersuchungen bzgl. der Anwendbarkeit der Förster-Theorie, da die entscheidenden Parameter (Gl. 2.59), nämlich Abstand und relative Orientierung der Chromophor-Einheiten zueinander, wohldefiniert sind. Darüber hinaus erlaubt die unterschiedliche Entfernung der Chromophore in den PDI-Dimeren (D1-D3) die Analyse der Abstandsabhängigkeit des im Experiment gemessenen Energietransfers. Im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung sollte diese einem  $R^{-6}$ -Zusammenhang folgen.

In Abb. 4.22 sind die experimentell gemessenen EET-Raten  $\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle$  gegen die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Chromophor-Chromophor-Abstände  $R$  aufgetragen. Die Anpassung eines einfachen Potenzgesetzes

$$\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle = A \cdot R^b \quad (4.6)$$

liefert einen Exponenten  $b$  von  $-5.2 \pm 0.1$ . Die Abweichung von der nach Förster

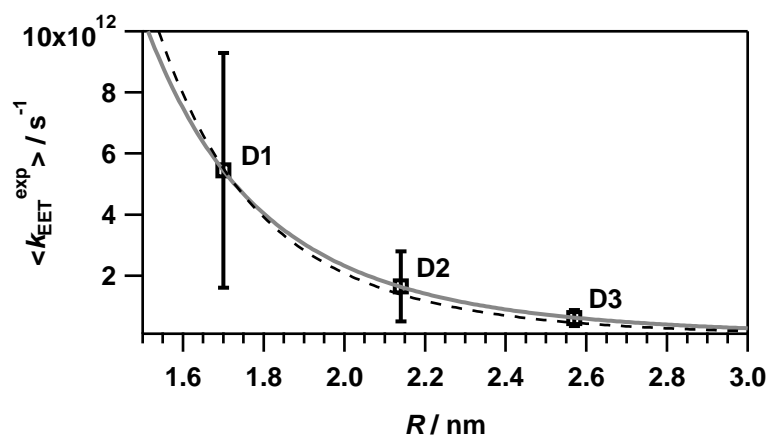


Abbildung 4.22: Experimentell gefundene EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  in Abhängigkeit der aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Chromophor-Chromophor-Abstände  $R$ . Die Anpassung des einfachen Potenzgesetzes nach Gl. 4.6 ist grau eingezeichnet. Zum Vergleich ist zusätzlich eine entsprechende Anpassung mit  $R^{-6}$  gestrichelt dargestellt.

vorhergesagten Beziehung beträgt ca. 13%, was die Gültigkeit der Abstandsabhängigkeit für Dipol-Dipol-Kopplungen im vorliegenden Fall nahelegt. Für einen besseren Vergleich ist in Abb. 4.22 zusätzlich eine Anpassung mit  $R^{-6}$  gezeigt. Die Unterschiede beider Kurven sind minimal und können der geringen Zahl an Datenpunkten geschuldet sein.

Allerdings stehen die im Experiment gefundenen EET-Zeiten  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle$  in klarem Widerspruch zu den Erwartungen der Förster-Theorie  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle$ , die aus der Anwendung von Gl. 2.59 auf die spektroskopischen Ensembledaten (Tab. 4.2) erhalten werden. Den Berechnungen wurde dabei jeweils eine Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{\text{fl}}^{\text{D}}$  von 1 und eine kollineare Anordnung der Übergangsdipole ( $\kappa^2 = 4$ ) zu Grunde gelegt. Da die absolute Akzeptor-Absorption  $\varepsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu})$  nicht direkt in PMMA gemessen werden konnte, wurde sie durch Berücksichtigung des Brechungsindex ( $n = 1.49$ ) im Vakuums-Übergangsdipolmoment  $|\vec{d}_{\text{abs}}^{\text{vac}}|$  genähert (Gl. 2.8). Man findet für die Ensemblespektren in PMMA (Abb. 4.6) eine, im Vergleich zu den experimentell gemessenen Werten, um den Faktor 2.3-4.2 langsamere EET-Zeit  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle$ . Dabei wurde allerdings ein über alle Moleküle gemittelter Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  angenommen, was nach den Betrachtungen bzgl. des Einflusses der statischen Unordnung auf die EET-Dynamik in Kapitel 4.2.3 (Abb. 4.21) keine geeignete Beschreibung für die auf Einzelmolekülebene vorliegenden Gegebenheiten darstellt. Für einen direkten Vergleich mit den experimentellen Daten muss demnach für jedes Molekül die im Rahmen der Förster-Theorie erwartete EET-Zeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  bestimmt werden. Dafür wurde der Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  für jede im Experiment gefundene Donor-Akzeptor-Position mithilfe der Masterspektren aus Abb. 4.17 berechnet

Tabelle 4.17: Mittelwerte und Standardabweichungen der experimentell für D1-D3 gefundenen und der im Rahmen der Förster-Theorie ( $\tau_{\text{ff}}^{\text{D}} = 3.9$  ns,  $\phi_{\text{ff}}^{\text{D}} = 1$ ,  $\kappa^2 = 4$ ,  $n = 1.49$ ) vorhergesagten EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$ . Die Grundlage für die nach Förster erhaltenen Werte bilden die Spektren von PDI aus Abb. 4.17.

	PDI-Dimer	D1	D2	D3
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle / \text{ps}$		$0.3 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.8$
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle / \text{ps}$	Ensemble (RT)	0.7	2.6	7.9
	Einzelmolekül (1.2 K)	$0.5 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.7$	$4.2 \pm 1.8$

und mit den spektroskopischen Konstanten in Gl. 2.59 kombiniert. Dabei muss beachtet werden, dass aufgrund der inversen Abhängigkeit des Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$  von der vierten Potenz der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und der fehlenden Separation von der elektronischen Kopplung ( $\epsilon_{\text{A}}$ ) keine eindimensionale Abhängigkeit vom spektralen Abstand  $\Delta$  existiert (vgl. Abb. 4.18). Stattdessen wird eine zweidimensionale Überlappmatrix, bestehend aus den jeweiligen Positionen von Donor und Akzeptor, erhalten [147]. Die resultierenden Verteilungen sind in Abb. 4.23 gezeigt, die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 4.17 angegeben. Man findet im Vergleich zu den anhand der Ensemblespektren vorhergesagten Werten 1.4-1.9-mal schnellere EET-Zeiten  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle$ . Die Ursache dafür liegt in der geänderten Intensitätsverteilung innerhalb der vibronischen Banden zwischen Raum- und Tieftemperatur begründet (Abb. 4.17), die den Wert des Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$  beeinflusst [74]. Im Gegensatz zu den Ensemblespektren bei Raumtemperatur ist die Intensität der ersten vibronischen Bande in den Einzelmolekülspektren bei  $T = 1.2$  K fast ausschließlich im Bereich bis  $600 \text{ cm}^{-1}$  um den rein elektronischen (0,0)-Übergang lokalisiert. Nach den auf Einzelmolekülebene gefundenen spektralen Donor-Akzeptor-Abständen  $\Delta$  (Abb. 4.12 (b)) ist der spektrale Überlapp vorwiegend in diesem Gebiet konzentriert. Die Folge sind signifikant größere Werte für  $J_{\text{Förster}}$ , was die Abweichung zu der Ensemblevorhersage verursacht. Der Trend geht in die richtige Richtung, kann allerdings nicht die experimentell gemessenen Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  vollständig erklären. Diese sind immer noch ca. 1.7-2.2-mal schneller.

Ein ähnlicher Zusammenhang wird auch bei der Auftragung der experimentellen EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  gegen den jeweiligen Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  gefunden (Abb. 4.24). Nach Gl. 2.59 wird dafür eine lineare Abhängigkeit erwartet. Diese wird auch im Experiment gefunden, allerdings sind die experimentellen Werte im Vergleich zur Förster-Vorhersage signifikant zu schnelleren Raten verschoben. Die starke Streuung der Messwerte für D1 wird der geringeren statistischen Signifikanz und der Einschränkung des zugänglichen Förster-Überlapps, infolge der re-

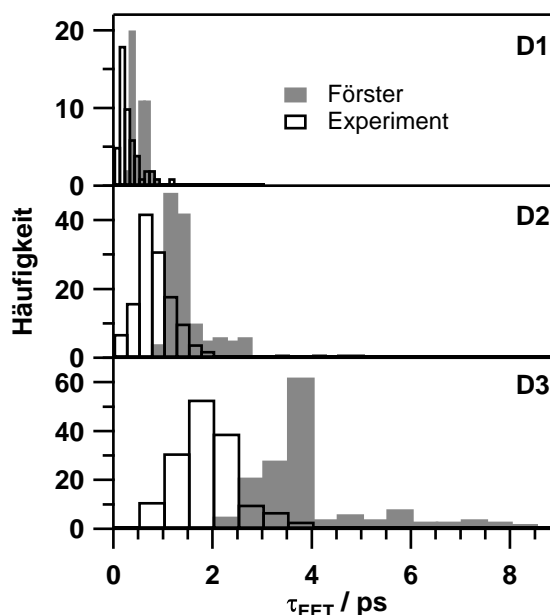


Abbildung 4.23: Vergleich der experimentell auf Einzelmolekülebene bei  $T = 1.2$  K für D1-D3 gemessenen EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  (Abb. 4.13) mit den im Rahmen der Förster-Theorie (Gl. 2.59), auf Grundlage der spektralen Donor-Akzeptor-Positionen, vorhergesagten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ -Werten.

duzierten Zahl an Realisierungsmöglichkeiten für den Grenzfall „schwacher“ Kopplung, zugeschrieben. Die nach Anpassung einer Ursprungsgerade

$$k_{\text{EET}}^{\text{exp}} = m_{\text{Förster}} \cdot J_{\text{Förster}} \quad (4.7)$$

erhaltene Steigung  $m_{\text{Förster}}$  kann direkt mit der entsprechenden Förster-Vorhersage verglichen werden [73, 101, 147]. Jene ist im Mittel ca. 2.1-2.3-mal größer. Demnach können, trotz des in guter Näherung gefundenen Entfernungsgesetzes für Dipol-Dipol-Kopplungen (Abb. 4.22), die experimentell gemessenen EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  nicht im Rahmen der Förster-Theorie interpretiert werden. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch wird gegen Ende des Kapitels gegeben.

Die potentielle Flexibilität der hier betrachteten molekularen Brücken [70, 72, 87] kann als Ursache für die gefundenen Abweichungen zwischen Experiment und Förster-Theorie vernachlässigt werden. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass sich zwar mit zunehmender Abweichung von einer perfekt kollinearen Anordnung der Chromophor-Chromophor-Abstand verkürzt, was durch die gleichzeitige Verkippung der Übergangsdipole ( $\kappa$ ) wieder kompensiert wird [75, 87]. Auch die in den Einzelmolekülexperimenten gemessene Verteilung an Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}}$  des Donors (Abb. 4.16) kann den beobachteten Unterschied nicht erklären. Ihr Einfluss auf die nach der Förster-Theorie erhaltenen Werte ist

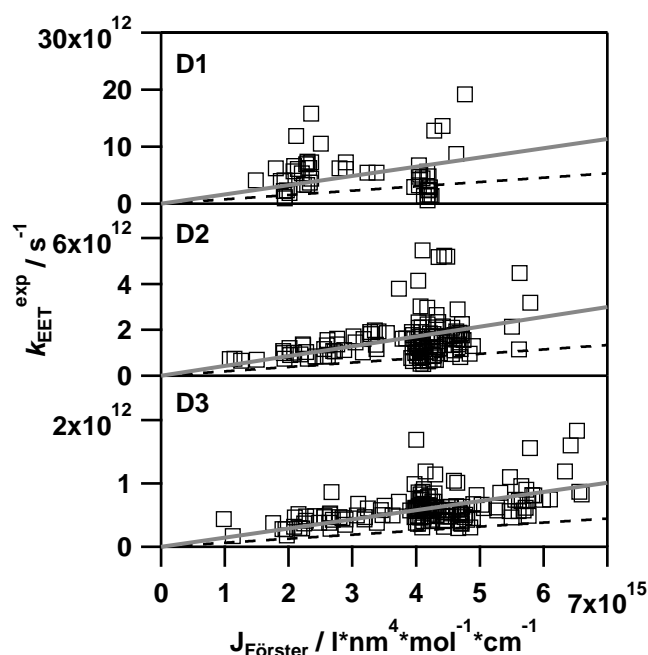


Abbildung 4.24: Experimentell gefundene EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  in Abhängigkeit des auf Grundlage der entsprechenden spektralen Donor-Akzeptor-Positionen berechneten Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$ . Die Anpassung nach Gl. 4.7 ist grau eingezeichnet. Zusätzlich sind die im Rahmen der Förster-Theorie anhand der spektroskopischen Daten erwarteten Abhängigkeiten gegeben (gestrichelt).

$\leq 10\%$ . Signifikante Fehler infolge der Näherung der elektronischen Abschirmung mithilfe des Brechungsindex  $n$  können auch weitestgehend ausgeschlossen werden [75, 150, 195, 197]. Im Rahmen von quantenchemischen Studien wird kein signifikanter Unterschied im Vergleich zur expliziten Berücksichtigung der Umgebung gefunden. Auch können Unterschiede bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex vernachlässigt werden. Seine Änderung beträgt für PMMA zwischen Raum- und Tieftemperatur ( $T = 1.2$  K) weniger als 5% [198]. Die Ausdehnung der Donor-Wellenfunktion über die molekulare Brücke, wie sie für ein Donor-Akzeptor-System bestehend aus Perylenmonoimid und Terrylendiimid, verknüpft über eine Pentaphenylen-Brücke (PMI-pPh-TDI) gefunden wird [76, 147], kann als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden. Die hier untersuchten Chromophore sind aufgrund der am Imid-Stickstoffatom befindlichen Orbitalknoten in HOMO und LUMO elektronisch abgeschlossen (Kapitel 4.1), was eine direkte Ankopplung der Brücke verhindert.

Auch wenn kein direkter Einfluss der molekularen Brücke auf die spektralen Eigenschaften ersichtlich ist (Abb. 4.6), ist diese doch für die beobachteten Unterschiede zwischen den experimentell gemessenen und im Rahmen der Förster-Theorie vorhergesagten EET-Raten verantwortlich [75, 87]. Im Vergleich zu den hier untersuchten Dimeren ging Förster bei der Herleitung seiner Theorie von isolierten

Tabelle 4.18: Untersuchung des Einflusses der Polarisierbarkeit der Brücke auf die elektronische Kopplung. Gegeben sind die aus den quantenchemischen Rechnungen (TDA/CIS-Methode) erhaltenen  $|V_{\text{DBA}}^{\text{coul}}|^2/|V^{\text{dd}}|^2$ -Verhältnisse, sowie die im Experiment gefundenen  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ -Werte.

PDI-Dimer	D1	D2	D3
$ V_{\text{DBA}}^{\text{coul}} ^2/ V^{\text{dd}} ^2$	2.4	2.7	2.9
$k_{\text{EET}}^{\text{exp}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$	1.7	1.9	2.2

und räumlich weit getrennten Chromophoren aus [77]. Dadurch werden neben höheren Multipoltermen auch mögliche Effekte infolge der Polarisierbarkeit einer Brücke bzw. eines allgemein umgebenden Mediums vernachlässigt. In quantenchemischen Studien für ein mit D3 verwandtes Donor-Akzeptor-System, bei dem eine PDI-Einheit durch TDI ersetzt ist (PDI-3Ph-TDI, Abb. 4.3), konnte gezeigt werden, dass die Kombination dieser Beiträge großen Einfluss auf das Verhältnis von voller Coulomb-  $|V^{\text{coul}}|$  zu Dipol-Dipol-Kopplung  $|V^{\text{dd}}|$  hat [75, 87, 195]. Das quadrierte Verhältnis dieser beiden Größen ( $|V^{\text{coul}}|^2/|V^{\text{dd}}|^2$ ) ist direkt proportional zu dem im Experiment gemessenen Verhältnis der EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  (vgl. Gl. 2.57). Betrachtet man die isolierten Chromophore ohne Brückenelemente, ist der Unterschied zwischen voller Coulomb- und Dipol-Dipol-Kopplung gering. Er beträgt für den im PDI-3Ph-TDI vorliegenden Donor-Akzeptor-Abstand (ca. 2.8 nm) lediglich ca. 15%, was die experimentell gefundenen Unterschiede zwischen  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  und  $k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  nicht erklären konnte [73, 74]. Ganz anders verhält sich die Sachlage bei Berücksichtigung der die Chromophore verknüpfenden molekularen Brücken. Während man für eine reine Dipol-Dipol-Kopplung  $|V_{\text{DBA}}^{\text{dd}}|$  nur eine geringe Verstärkung beobachtet (ca. 5%), wirkt sich der Einfluss der höheren Multipolterme in der vollen Coulomb-Kopplung  $|V_{\text{DBA}}^{\text{coul}}|$  weitaus stärker aus. Man findet im Vergleich zur Coulomb-Kopplung der isolierten Chromophore  $|V^{\text{coul}}|$  eine Erhöhung um ca. 60%. Dieser Effekt wird auf die Polarisierbarkeit der molekularen Brücke zurückgeführt, die eine Verstärkung der höheren Multipolbeiträge induziert [75, 87].

Analog zu der vorherigen Betrachtung wurden quantenchemische Rechnungen von C. Roos bzgl. des Einflusses der Polarisierbarkeit der Brücke auf die volle Coulomb-Kopplung durchgeführt [199]. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.18 zusammengefasst. Man findet für das hier untersuchte Modellsystem  $|V_{\text{DBA}}^{\text{coul}}|^2/|V^{\text{dd}}|^2$ -Werte im Bereich von 2.4-2.9. Diese sind im Vergleich zu den experimentell gemessenen  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}/k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ -Verhältnissen um ca. 30% zu größeren Werten verschoben. In Übereinstimmung mit den im Experiment beobachteten Gegebenheiten wird die Abweichung der Förster-Vorhersage mit abnehmender Brückenlänge kleiner. Diese Tatsache scheint auf den ersten Blick in Widerspruch zu der Abstandsabhängigkeit

von Dipol- bzw. höheren Multipoltermen zu stehen. Danach wird erwartet, dass mit steigender Entfernung zwischen den Chromophor-Einheiten die Punkt-Dipol-Näherung immer besser wird. Die Ursache für das abweichende Verhalten liegt in der gegenläufigen Tendenz der Polarisierbarkeit der Brücke begründet. Die Abnahme des Chromophor-Chromophor-Abstandes ist im Experiment mit einer Reduzierung der Zahl an verbrückenden Phenylringen verbunden. Damit geht gleichzeitig aber auch eine Verringerung ihrer Polarisierbarkeit einher, die den gleichzeitig ansteigenden Einfluss der höheren Multipolterme kompensiert. Die Folge ist ein, entgegen der Erwartung, scheinbar geringerer Fehler der Förster-Vorhersage mit abnehmender Brückenlänge zwischen den Chromophoren.

Die vorangegangenen Betrachtungen haben nahegelegt, dass die Förster-Theorie kein geeignetes Modell zur Beschreibung der untersuchten homologen Reihe darstellt. Dennoch wird in guter Näherung das für eine Dipol-Dipol-Kopplung typische Entfernungsgesetz ( $k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \propto R^{-6}$ ) gefunden (Abb. 4.22). Die Auflösung dieses Widerspruchs gelingt durch Berücksichtigung der experimentell bestimmten Kopplungsstärken  $V_{\text{exp}}$ , die die Bestimmung des Absorptions-Übergangsdipolmomentes im Rahmen des molekularen Exzitonmodells nach Kasha erlauben [136]:

$$\left| d_{\text{abs}}^{\text{solv}} \right| = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{|(1-3\cos^2\theta)|}} \cdot V_{\text{exp}} \cdot R^3 \quad (4.8)$$

Unter Annahme einer kollinearen Anordnung der Übergangsdipole ( $\theta = 0^\circ$ ) erhält man nach Korrektur gegen den Lösungsmiteleinfluss (Gl. 2.8) annähernd identische Übergangsdipolmomente  $|d_{\text{abs}}^{\text{vac}}|$  für die verschiedenen Verbindungen (D1: 11.3 D, D2: 11.1 D, D3: 11.3 D), was die Gültigkeit des Dipol-Dipol-Entfernungsgesetz im untersuchten Modellsystem nahelegt. Allerdings sind die auf diese Weise extrahierten Werte im Vergleich zu dem aus den Ensemblespektren ermittelten Übergangsdipolmoment für das Basischromophor (PDI: 9.6 D, Tab. 4.2) ca. 15% größer. Mit anderen Worten, die Beschreibung der experimentellen Gegebenheiten mithilfe eines reinen Dipol-Dipol-Kopplungsmodells erfordert einen deutlich größeren Wert für  $|d_{\text{abs}}^{\text{vac}}|$  als in PDI vorhanden.

In ähnlicher Weise kann unter Voraussetzung einer Dipol-Dipol-Abstandsabhängigkeit der jeweilige Donor-Akzeptor-Abstand  $R$  durch Kombination der im Experiment gemessenen EET-Effizienz  $\phi_{\text{EET}}$

$$\phi_{\text{EET}} = \frac{k_{\text{EET}}}{k_{\text{EET}} + k_{\text{fl}}^{\text{D}}} \quad (4.9)$$

mit dem entsprechenden Förster-Radius  $R_0$  (Gl. 2.61) ermittelt werden [149]:



$$R = R_0 \cdot \sqrt[6]{\frac{1}{\phi_{\text{EET}} - 1}} \quad (4.10)$$

Hier bezeichnet  $k_{\text{fl}}^{\text{D}}$  die Zerfallskonstante des angeregten Donors in Abwesenheit des Akzeptors (Gl. 2.12). Die auf diese Weise erhaltenen Donor-Akzeptor-Abstände  $R$  (D1: 1.49 nm, D2: 1.88 nm, D3: 2.23 nm) sind im Vergleich zu den in Realität vorliegenden Chromophor-Chromophor-Entfernungen (D1: 1.70 nm, D2: 2.14 nm, D3: 2.57 nm; Abb. 4.2) zu kleineren Entfernungen verschoben. Die Abweichung beträgt analog zur Analyse der Übergangsdipolmomente ca. 15%.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass trotz des im Experiment gefundenen Dipol-Dipol-Entfernungsgesetzes die dem System zugrunde liegende EET-Dynamik nicht im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung beschrieben werden kann. Die für eine erfolgreiche Förster-Beschreibung benötigten Übergangsdipolmomente (bzw. Donor-Akzeptor-Abstände) sind im Vergleich zu den tatsächlichen Gegebenheiten wesentlich größer (bzw. kleiner). Dieser Umstand spiegelt somit direkt die beobachteten Abweichungen zwischen  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  und  $k_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  wider. Der Grund für die ungefähre  $R^{-6}$ -Abhängigkeit der EET-Raten des Modellsystems wird auf die Dominanz des führenden Dipol-Dipol-Terms in der Multipolentwicklung zurückgeführt. Die höheren Multipolterme besitzen infolge von Polarisierungseffekten der molekularen Brücke zwar signifikanten Einfluss auf die EET-Dynamik, sind aber aufgrund ihrer noch stärkeren Abstandsabhängigkeit<sup>9</sup> nicht in der Lage, das für die dominierende Dipol-Dipol-Kopplung typische Entfernungsgesetz signifikant zu ändern.

## 4.2.6 Spektrale Korrelation

In diesem Kapitel wird der Frage nach einer möglichen Korrelation der Übergangsenergien in den PDI-Dimeren nachgegangen und ihr Einfluss auf die im Experiment beobachteten spektralen Eigenschaften diskutiert. Das der Analyse zugrunde liegende Wahrscheinlichkeitsmodell wird im Folgenden zuerst erläutert, bevor es im Anschluss auf die experimentell gemessenen Daten angewendet wird.

In hochverdünnten Wirts-/Gast-Systemen kann in guter Näherung angenommen werden, dass jedes Gastmolekül mit einem unterschiedlichen Satz an Lösungsmittelmolekülen wechselwirkt (Abb. 4.25 (a)). Dies hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Übergangsenergien der einzelnen Moleküle unkorreliert sind. Mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gastmolekül ei-

<sup>9</sup>z.B. Quadrupol-Quadrupol-Kopplung  $\propto R^{-5}$

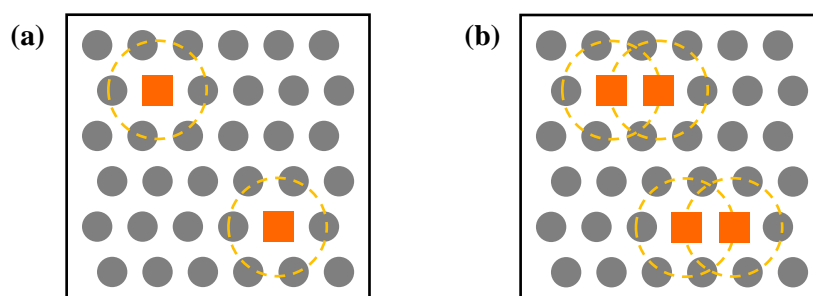


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Gastmolekülen mit ihrer Umgebung: (a) hochverdünntes, (b) konzentriertes Wirts-/Gast-System. In (a) wechselwirkt jedes Molekül mit einem unterschiedlichen Satz an Lösungsmittelmolekülen, wogegen in (b) zwei Moleküle mit dem identischen Satz an Lösungsmittelmolekülen wechselwirken.

ne bestimmte Übergangsenergie besitzt, ist unabhängig von den Übergangsenergien der anderen Chromophore. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Übergangsenergien der Gastmoleküle kann demnach als Produkt der individuellen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ausgedrückt werden [200]:

$$P(v_1, v_2, v_3, \dots) = P(v_1) \cdot P(v_2) \cdot P(v_3) \cdot \dots \quad (4.11)$$

Anders verhält sich die Sache für konzentrierte Wirts-/Gast-Systeme. Für den Fall, dass zwei oder mehrere Gastmoleküle mit dem identischen Satz an Lösungsmittelmolekülen wechselwirken (Abb. 4.25 (b)) erwartet man eine Korrelation zwischen den Übergangsenergien. Infolge der (annähernd) gleichen Umgebungen sind die Übergangsenergien der einzelnen Moleküle nicht mehr statistisch unabhängig voneinander und die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Übergangsenergien der Gastmoleküle kann nicht mehr in das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeitsverteilungen nach Gl. 4.11 zerlegt werden.

Die hier untersuchten Modellsysteme stellen einen Sonderfall in diesem Zusammenhang dar. Durch die molekulare Brücke befinden sich jeweils zwei Chromophore in unmittelbarer Nähe zueinander, deren Abstand sich innerhalb der homologen Reihe in definierter Weise ändert (Abb. 4.2). Diese Tatsache erlaubt die Untersuchung etwaiger Korrelationen zwischen den Chromophoren in Abhängigkeit ihres Abstandes und möglicher Auswirkungen auf das spektroskopische Verhalten. Nach der Diskussion aus Kapitel 4.2.4 hängt das elektronische Kopplungsverhalten der PDI-Dimere ausschließlich vom Verhältnis  $\tilde{V}/\Delta_0$  ab. Die reduzierte Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  ist dabei gegen potentielle Korrelationen stabil, da ihr Wert nur durch den geometrischen Abstand  $R$  zwischen den Chromophoren bestimmt wird. Im Gegensatz dazu wird der Energieunterschied  $\Delta_0$  direkt von der die Moleküle um-

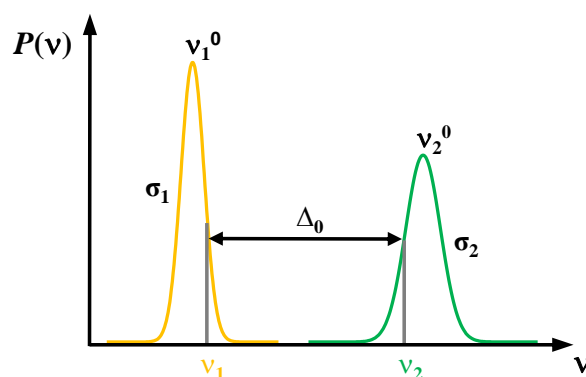


Abbildung 4.26: Zwei Gauß-vertelte Zufallsvariablen  $v_1$  und  $v_2$  mit Standardabweichungen  $\sigma_i$  und Erwartungswerten  $v_i^0$ . Im Fall eines molekularen Dimers repräsentieren die Zufallsvariablen die Übergangsfrequenzen bzw. -energien der verschiedenen Chromophore.  $\Delta_0$  entspricht demnach dem von der Umgebung induzierten Energieunterschied zwischen den Monomer-Einheiten.

gebenden Matrix beeinflusst (Kapitel 2.3.3). Im Falle einer Korrelation zwischen den Übergangsenergien kann der jeweilige Wert für  $\Delta_0$  stark von der mittleren statischen Unordnung  $\sigma$  abweichen und somit ein Kopplungsverhalten entgegen der Ensembleerwartung induzieren. Im Allgemeinen gilt, je ähnlicher die unmittelbaren Chromophorumgebungen, desto kleiner  $\Delta_0$  und desto größer das Verhältnis  $\tilde{V}/\Delta_0$ . Das Vorliegen einer möglichen spektralen Korrelation hat somit unmittelbaren Einfluss auf das im Experiment beobachtete Kopplungsverhalten. Darüber hinaus kann ein solches Verhalten Informationen über die Beschaffenheit der die Moleküle umgebenden Polymermatrix liefern. Die PDI-Dimere dienen in diesem Fall als lokale Sonden (Kapitel 2.4.1).

#### 4.2.6.1 Wahrscheinlichkeitsmodell

Die Untersuchung einer möglichen spektralen Korrelation zwischen den Übergangsenergien der Chromophore erfolgt mithilfe eines auf Wahrscheinlichkeitsdichten basierenden Modells, das auf Überlegungen von Sevian und Skinner aus den 1990er Jahren zurückgeht [201, 202]. Für die Anwendung auf die hier untersuchten Modellsysteme wurde es an die experimentellen Gegebenheiten angepasst und um den Einfluss der elektronischen Kopplung erweitert. Darüber hinaus werden nur Korrelationen zwischen den rein elektronischen (0,0)-Übergängen der Chromophore in Betracht gezogen.

Die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung zweier Gauß-verteilter Zufallsvariablen (Abb. 4.26) ist gegeben durch die bivariate Gauß-Verteilung  $P(v_1, v_2)$  mit

dem Korrelationskoeffizienten  $\rho$  ( $0 \leq \rho \leq 1$ ) [203]:

$$P(v_1, v_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left(\frac{z}{2(1-\rho^2)}\right) \quad (4.12)$$

$$z = \frac{(v_1 - v_1^0)^2}{\sigma_1^2} - \frac{2\rho(v_1 - v_1^0)(v_2 - v_2^0)}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{(v_2 - v_2^0)^2}{\sigma_2^2} \quad (4.13)$$

Für  $\rho = 0$  sind die Zufallsvariablen statistisch unabhängig und die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung kann als Produkt der individuellen Wahrscheinlichkeitsdichten ausgedrückt werden (Gl. 4.11). Im Gegensatz dazu verhalten sich die Zufallsvariablen im Falle ( $0 < \rho \leq 1$ ) nicht statistisch unabhängig voneinander. Sie sind korreliert. Das Vorliegen einer spektralen Korrelation bzw. einer statistischen Abhängigkeit zwischen den Chromophoren kann direkt über die bedingte Wahrscheinlichkeit der Zufallsvariablen, die in diesem Fall den Übergangsfrequenzen bzw. -energien entsprechen, ausgedrückt werden [200]:

$$P(v_1|v_2) = \frac{P(v_1, v_2)}{P(v_1)} \quad (4.14)$$

Diese gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, für Chromophor „2“ die Übergangsfrequenz  $v_2$  zu finden, wenn Chromophor „1“ die Übergangsfrequenz  $v_1$  besitzt. Allerdings stellt sich die Bestimmung dieser Größe im Einzelmolekülexperiment infolge des begrenzten Umfangs des zur Verfügung stehenden statistischen Materials ( $\# < 200$ ) als äußerst schwierig und demnach als stark fehlerbehaftet heraus. Im Gegensatz dazu besitzt der Energieunterschied

$$\Delta_0 = v_2 - v_1 \quad (4.15)$$

eine weitaus höhere statistische Signifikanz, da alle untersuchten Moleküle für die Korrelationsanalyse verwendet werden können. Es werden nur noch relative Unterschiede zwischen den Übergangsfrequenzen der Chromophore betrachtet. Die absoluten Übergangsfrequenzen spielen folglich keine Rolle mehr. Eine etwaige spektrale Korrelation sollte sich direkt in der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Delta_0)$  widerspiegeln. Diese kann aus der gemeinsamen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(v_1, v_2)$  (Gl. 4.12) nach

$$P(\Delta_0) = \int dv_1 \int dv_2 \delta[\Delta_0 - (v_2 - v_1)]P(v_1, v_2) \quad (4.16)$$

durch Variablentransformation mit  $v_1 = \Delta_0 - v_2$  erhalten werden [203]:

$$P(\Delta_0) = \int dv_2 P(v_2 - \Delta_0, v_2) \quad (4.17)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Delta_0)$  der Energieunterschiede folgt daraus [202]:

$$P(\Delta_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tilde{\sigma}} \exp\left(-\frac{(\Delta_0 - (v_2^0 - v_1^0))^2}{2\tilde{\sigma}^2}\right) \quad (4.18)$$

$$\tilde{\sigma}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\rho\sigma_1\sigma_2 \quad (4.19)$$

Dies liefert eine um  $(v_2^0 - v_1^0)$  zentrierte Gauß-Verteilung mit Standardabweichung  $\tilde{\sigma}$ , die nach Gl. 4.19 ein direktes Maß für eine etwaige Korrelation der Zufallsvariablen  $v_1$  und  $v_2$  darstellt. Im Falle statistischer Unabhängigkeit (keine Korrelation,  $\rho = 0$ ) besitzt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Delta_0)$  eine Standardabweichung  $\tilde{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ , die einzig von den ursprünglichen Gauß-Verteilungen  $P(v_1^0, \sigma_1)$  und  $P(v_2^0, \sigma_2)$  bestimmt wird (Abb. 4.26). Beim Vorhandensein einer Korrelation zwischen den Zufallsvariablen ( $0 < \rho \leq 1$ ) ändert sich dieses Verhalten: Je größer  $\rho$ , desto schmaler die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Delta_0)$  und es gilt:

$$\tilde{\sigma}_{\text{korr}} < \tilde{\sigma}_{\text{unkorr}} \quad (4.20)$$

Den einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen aus Kapitel 4.2.3 zufolge muss für die Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften der PDI-Dimere die reduzierte elektronische Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  (Gl. 2.47) berücksichtigt werden. Diese hat nach Gl. 2.48 wiederum Einfluss auf die spektrale Lage der einzelnen Chromophor-Einheiten. Im Experiment misst man folglich nicht den umgebungsinduzierten Energieunterschied  $\Delta_0$ , sondern den spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$ . Die Verknüpfung von Kopplungs- und Korrelationseinfluss gelingt durch erneute Variablentransformation. Da nach Gl. 2.48 zu jedem  $\Delta$ -Wert ein ganz bestimmtes  $\Delta_0$  gehört, gelingt dies durch die einfache Ableitung von  $\Delta_0$  nach  $\Delta$  und Verknüpfung mit  $P(\Delta_0)$  [203]:

$$P(\Delta) = P(\Delta_0) \cdot \left| \frac{d\Delta_0}{d\Delta} \right| \quad (4.21)$$

Man erhält für die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\Delta)$  des spektralen Donor-Akzeptor-Abstandes:

$$P(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tilde{\sigma}} \exp\left(-\frac{(\sqrt{\Delta^2 - 4\tilde{V}^2} - (v_2^0 - v_1^0))^2}{2\tilde{\sigma}^2}\right) \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 - 4\tilde{V}^2}} \quad (4.22)$$

Die Anwendung von Gl. 4.22 auf die experimentellen Daten gelingt nach vorheriger Histogrammisierung der gemessenen Donor-Akzeptor-Abstände  $\Delta$  (vgl. Abb. 4.12 (b)). Bei Kenntnis der zugehörigen Gauß-Verteilungen  $P(v_1^0, \sigma_1)$  und  $P(v_2^0, \sigma_2)$  erlaubt die Anpassung von Gl. 4.22 die experimentelle Bestimmung der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  (Gl. 4.5) und des Korrelationskoeffizienten  $\rho$ . Dabei ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der im Rahmen der Analyse durchgeführten Zuordnung in Energiedonor- und -akzeptor-Chromophore ein zusätzlicher Faktor 2 eingeführt werden muss, da ansonsten die Anforderungen an eine Wahrscheinlichkeitsdichte ( $\int P_{\text{exp}}(\Delta_0)d\Delta_0 = 1$ ) nicht gewährleistet sind<sup>10</sup>:

$$P_{\text{exp}}(\Delta) = 2 \cdot P(\Delta) \quad (4.23)$$

Aufgrund der im Experiment erhaltenen, endlichen Datenmenge hat die Wahl der Histogramm-Breite (*binning*) und der damit verbundene Informationsverlust einen großen Einfluss auf die zugrunde liegende Verteilung. Dieses Problem kann durch Anwendung der sogenannten kumulativen Verteilungsfunktion (*cumulative distribution function*, CDF) vermieden werden [204]. Hierbei wird jeder Wert der Verteilung für die Analyse herangezogen und somit ein Auflösungsvermögen unabhängig von der gewählten Histogramm-Breite erzielt. Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung des CDF-Ansatzes ist die Kenntnis der zur untersuchten Verteilung gehörenden Stammfunktion:

$$CDF_{\text{exp}}(\Delta) = \int P_{\text{exp}}(\Delta)d\Delta \quad (4.24)$$

Die Anwendung auf Gleichung 4.22 liefert [205]:

$$CDF_{\text{exp}}(\Delta) = -A \cdot \text{erf} \left( \frac{(v_2^0 - v_1^0) - \sqrt{\Delta^2 - 4\tilde{V}^2}}{\sqrt{2}\tilde{\sigma}} \right) \quad (4.25)$$

Hier bezeichnet *erf* die Fehlerfunktion (*error function*) [200]. Der Normierungsfaktor *A* wurde zusätzlich eingeführt um eine etwaige Abweichung der experimentellen Daten von einer perfekten Statistik (bzw. Wahrscheinlichkeitsverteilung) zu berücksichtigen. Für den Fall einer perfekten Statistik (bzw. Wahrscheinlichkeitsverteilung) ist  $A = 1$ . Die speziellen Eigenschaften der Fehlerfunktion ermöglichen Aussagen über den jeweiligen Einfluss der reduzierten Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  und einer spektraler Korrelation ( $0 < \rho \leq 1$ ) auf ihren Verlauf. Eine Funktionsdiskussion zeigt, dass der Schnittpunkt von Gl. 4.25 mit der x-Achse ausschließlich

<sup>10</sup>Gleiches gilt für Gl. 4.15:  $P_{\text{exp}}(\Delta_0) = 2 \cdot P(\Delta_0)$

von der reduzierten Kopplungsstärke bestimmt wird. Er liegt genau bei  $2\tilde{V}$ . Im Gegensatz dazu hat das Vorliegen einer spektralen Korrelation überwiegend Auswirkungen auf die Steigung und Krümmung der CDF-Funktion. Es gilt: je stärker die Korrelation ( $\rho \rightarrow 1$ ), desto größer die Steigung bzw. Krümmung. Dieses Verhalten resultiert aus der Tatsache, dass sich die unmittelbaren Umgebungen der einzelnen Chromophor-Einheiten immer weniger voneinander unterscheiden und folglich die sehr großen spektralen Abstände  $\Delta$  mit zunehmender Wahrscheinlichkeit in den entsprechenden Verteilungen fehlen.

#### 4.2.6.2 Anwendung auf die experimentellen Daten

Die Analyse bzgl. einer möglichen spektralen Korrelation kann nur für den Grenzfall „schwacher“ elektronischer Kopplung erfolgen, da die Kenntnis der spektralen Positionen beider Chromophor-Einheiten Grundvoraussetzung für die zuvor diskutierte Thematik ist. Darüber hinaus wird sich bei der Anwendung des Wahrscheinlichkeitsmodells auf die experimentellen Daten ausschließlich auf die P546-Statistik (Tab. 4.8) beschränkt, da hierfür die Zahl an zur Verfügung stehenden Ereignissen, im Vergleich zur reinen C334-Statistik (Tab. 4.9), wesentlich größer ist. Aufgrund der Tatsache, dass es sich im vorliegenden Fall um chemisch identische Chromophore handelt, wird als Monomer-Verteilung  $P(\nu_i^0, \sigma_i)$  (Abb. 4.26) jeweils die Gauß-Verteilung des Basischromophors PDI angenommen.

In Abb. 4.27 sind die aus den  $2 \times$ ZPL-Spektren ermittelten Donor-Akzeptor-Abstandsverteilungen  $P(\Delta)$  und die zugehörigen CDF-Funktionen  $CDF(\Delta)$  gegeben. Für die CDF-Auftragung wurden die  $\Delta$ -Werte entsprechend ihrer Größe sortiert und im gleichen Abstand ( $1/N$ ) in y-Richtung aufgetragen. Zusätzlich sind die Anpassungen nach Gl. 4.25 an die experimentellen Daten gezeigt. Die jeweiligen Ergebnisse für  $A$ ,  $\tilde{V}_{CDF}$  und  $\tilde{\sigma}$  sind in Tab. 4.19 zusammengefasst. Darüber hinaus sind auch die daraus ermittelten Korrelationskoeffizienten  $\rho$  gegeben. Diese wurden nach Gl. 4.19 unter Verwendung der Standardabweichung der zugrunde liegenden Monomer-Verteilung ( $\sigma(\text{PDI}) = 155 \text{ cm}^{-1}$ , Tab. 4.6) berechnet.

Der Korrelationskoeffizient  $\rho$  ist entgegen der theoretischen Erwartung des Wahrscheinlichkeitsmodells ( $0 < \rho \leq 1$ ) immer  $< 0$ . Er variiert mitunter stark von -0.09 für D3, über -0.26 für D2, bis hin zu -4.76 für D1. Dabei ist allerdings zu beachten, dass der Datensatz für D1, aufgrund der geringen Molekülstatistik ( $\# = 42$ ), einer großen Unsicherheit unterliegt und die zugehörige CDF-Anpassung stark fehlerbehaftet ist. Dies ist sowohl anhand einfacher Inspektion als auch aus den Fehlern der aus den Anpassungen erhaltenen Werte ersichtlich. Im Gegensatz dazu stimmen

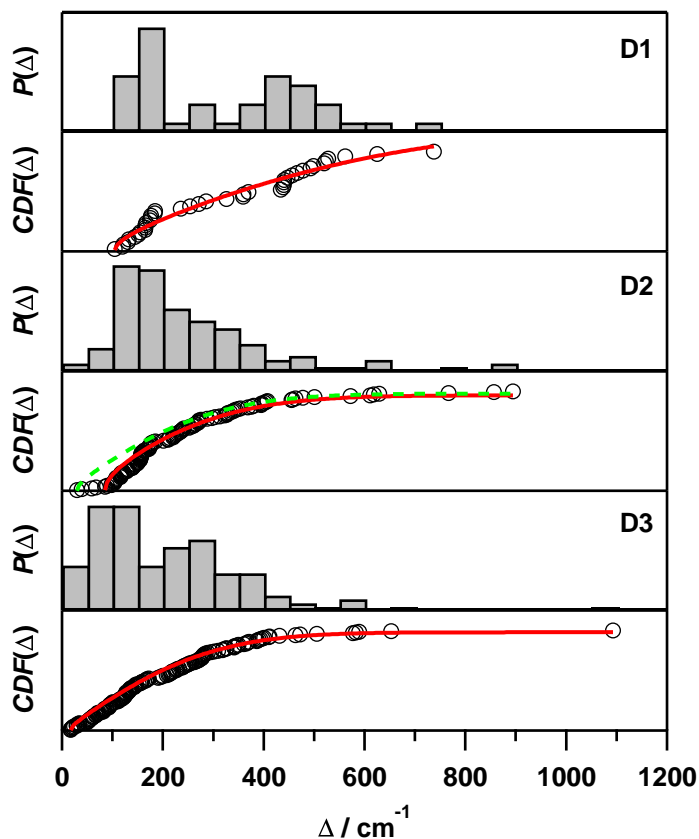


Abbildung 4.27: Aus den  $2\times$ ZPL-Spektren in den Tieftemperatur-Anregungsspektren ermittelte Donor-Akzeptor-Abstandsverteilungen  $P(\Delta)$  (Abb. 4.12) und entsprechende CDF-Funktionen  $CDF(\Delta)$  für D1-D3 in PMMA. Rot ist die jeweilige CDF-Anpassung nach Gl. 4.25 eingezeichnet. Zusätzlich ist für D2 die CDF-Anpassung (grün gestrichelt) unter Berücksichtigung der kleinsten  $\Delta$ -Werte gegeben ( $A = 1.0 \pm 0.2$ ,  $\tilde{V}_{CDF} = (14.8 \pm 0.0) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\sigma} = (232 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho = -0.12 \pm 0.01$ ).

die entsprechenden Anpassungen für D3 und D2 sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Der für die Berücksichtigung etwaiger Unsicherheiten eingeführte Normierungsfaktor  $A$  entspricht der Erwartung für eine (nahezu) perfekte Statistik ( $A = 1$ ) und auch die Fehler der restlichen Parameter sind klein. Die Tatsache, dass die extrahierten Korrelationskoeffizienten  $\rho$  negative Werte annehmen, wird auf Fehler bei ihrer Bestimmung anhand der Standardabweichung  $\sigma$  von PDI nach Gl. 4.19 zurückgeführt. Die Abweichung vom theoretisch möglichen Wertebereich ist für D3 und D2 aber nur gering, weshalb in diesen Fällen keine spektrale Korrelation angenommen wird. Für D1 in PMMA erlaubt der extrahierte  $\rho$ -Wert keine eindeutige Aussage. Es werden allerdings keine qualitativen Anzeichen in der Steigung bzw. Krümmung der CDF-Kurve für das Vorliegen einer signifikanten spektralen Korrelation gefunden.

Die größten Unterschiede zwischen den PDI-Dimeren existieren in Bezug auf die aus den Anpassungen erhaltenen reduzierten Kopplungsstärken  $\tilde{V}_{CDF}$ . Während



Tabelle 4.19: Ergebnisse der Anpassungen von Gl. 4.25 an die im Experiment gefundenen CDF-Funktionen (Abb. 4.27) von D1-D3 in PMMA. Zusätzlich sind zum Vergleich die aus den EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  erhaltenen und um den Franck-Condon-Faktor des rein elektronischen (0,0)-Übergangs reduzierten Kopplungsstärken  $\tilde{V}_{\text{exp}} = V_{\text{exp}} \cdot F_{0,0}$  gegeben (vgl. Kapitel 4.2.4).

PDI-Dimer	D1	D2	D3
A	$1.3 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$
$\tilde{V}_{\text{CDF}} / \text{cm}^{-1}$	$52.2 \pm 1.0$	$42.8 \pm 0.0$	$8.6 \pm 0.0$
$\tilde{\sigma} / \text{cm}^{-1}$	$526 \pm 68$	$246 \pm 1$	$229 \pm 1$
$\rho$	$-4.76 \pm 1.58$	$-0.26 \pm 0.01$	$-0.09 \pm 0.01$
$\tilde{V}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$29.3 \pm 9.5$	$14.5 \pm 3.5$	$8.5 \pm 1.5$

für D3 eine exzellente Übereinstimmung zu dem aus den EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  erhaltenen  $\tilde{V}_{\text{exp}}$ -Wert gefunden wird, ist der Wert für D2 um einen Faktor 3 zu groß (Tab. 4.19). Die Ursache dafür liegt in dem Zusammenhang von  $\tilde{V}_{\text{CDF}}$  und der CDF-Funktion begründet. Der Funktionsanalyse von Gl. 4.25 zufolge wird der Schnittpunkt mit der x-Achse ausschließlich von der elektronischen Kopplungsstärke bestimmt ( $2\tilde{V}_{\text{CDF}}$ ). Betrachtet man den entsprechenden Bereich in Abb. 4.27, existieren signifikante Unterschiede für D3 und D2. Während die CDF-Anpassung für D3 die niedrigen  $\Delta$ -Werte sehr gut beschreibt, ist dies für D2 nicht der Fall. Hier werden die kleinsten im Experiment beobachteten Donor-Akzeptor-Abstände nicht von der CDF-Anpassung erfasst, was eine deutlich größere Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{CDF}}$  zur Folge hat. Die Berücksichtigung der niedrigen  $\Delta$ -Werte von D2 in der CDF-Analyse liefert eine wesentlich kleinere reduzierte Kopplungsstärke ( $\tilde{V}_{\text{CDF}} = 14.8 \text{ cm}^{-1}$ ), die wieder sehr gut mit dem aus den EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  erhaltenen  $\tilde{V}_{\text{exp}}$ -Wert übereinstimmt. Allerdings geschieht dies auf Kosten der allgemeinen Güte der Anpassung (vgl. Abb. 4.27). Analog zu den vorherigen Betrachtungen wird auch hierfür keine spektrale Korrelation gefunden ( $\rho = -0.12$ ). Im Gegensatz dazu liefert die CDF-Anpassung für D1 trotz der Berücksichtigung der kleinsten  $\Delta$ -Werte eine reduzierte Kopplungsstärke  $\tilde{V}_{\text{CDF}}$ , die verglichen mit dem  $\tilde{V}_{\text{exp}}$ -Wert ca. doppelt so groß ist (Tab. 4.19). Diese Tatsache wird wieder der unzureichenden Molekülstatistik für diesen Fall zugeschrieben, die keine exakte Analyse im Rahmen des Wahrscheinlichkeitsmodells zulässt.

Ein mögliches Problem bei der Bestimmung der  $\tilde{V}_{\text{CDF}}$ -Werte mithilfe des CDF-Ansatzes liegt in den zugrunde liegenden Verteilungen der elektronischen Kopplungsstärke  $V$  begründet. In Abhängigkeit vom Molekül werden für einen festen Chromophor-Chromophor-Abstand  $R$  Kopplungsstärkevariationen  $\Delta V$  um bis zu 35% gefunden (Tab. 4.14). Des Weiteren gilt, je größer die Kopplungsstärke  $V$ ,

desto größer ist auch ihre absolute Schwankung. Die Folge ist, dass mit steigender Kopplungsstärke auch die Unsicherheit in den CDF-Auftragungen bzgl. des Schnittpunktes der experimentellen Daten mit der x-Achse wächst. Er wird zunehmend nicht mehr von der mittleren reduzierten Kopplungsstärke  $\langle \tilde{V} \rangle$ , sondern von deren untere Grenze  $\tilde{V}_{min}$  bestimmt. Die Auswirkungen eines solchen Verhaltens sind beim Übergang von D3 nach D2 in Abb. 4.27 zu erkennen. Die Anpassung einer CDF-Funktion hoher Güte vernachlässigt die kleinsten Donor-Akzeptor-Abstände, wogegen ihre Berücksichtigung keine adäquate Beschreibung der experimentellen Gegebenheiten liefert. Dieses Verhalten ist eine direkte die Folge des der Analyse zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsmodells, dass keine Variationen hinsichtlich der elektronischen Kopplungsstärke zulässt. Sie wird als konstant angenommen. Mit abnehmendem Chromophor-Chromophor-Abstand bzw. steigendem  $V$  ist diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt (Abb. 4.20), was eine erfolgreiche Anpassung nach Gl. 4.25 erschwert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass keine spektrale Korrelation zwischen den Übergangsenergien der „schwach“ gekoppelten Modellsysteme D3 und D2 in PMMA gefunden wird. Diese Tatsache steht in Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.4, die eine gute Übereinstimmung mit dem aus den mittleren Kopplungsstärken  $\langle V_{exp} \rangle$  und der statischen Unordnung  $\sigma$  abgeleiteten Kopplungsverhalten widerspiegeln. Eine eindeutige Aussage bezüglich einer potentiellen spektralen Korrelation für D1 in PMMA ist anhand der CDF-Analyse aufgrund der unzureichenden Molekülstatistik nicht möglich. Zum jetzigen Zeitpunkt wird davon ausgegangen, dass auch hier kein derartiges Verhalten vorliegt. Darüber hinaus erlaubt das eingeführte Wahrscheinlichkeitsmodell die Bestimmung der reduzierten elektronischen Kopplungsstärken  $\tilde{V}_{CDF}$  anhand des spektralen Donor-Akzeptor-Abstandes  $\Delta$ . Die erhaltenen Werte stimmen für D3 und D2 sehr gut mit den unabhängig aus den EET-Raten  $k_{EET}^{exp}$  erhaltenen  $\tilde{V}_{exp}$ -Werten überein, was die Gültigkeit des vibronischen Kopplungsmodells für die Beschreibung der homologen Reihe bekräftigt.

### 4.2.7 Vergleich mit der Literatur

Es wurde eine homologe Reihe von oligo(*p*-Phenylene)-verbrückten PDI-Dimeren, eingelagert in PMMA-Filme, mithilfe von quantenchemischen Rechnungen sowie von spektroskopischen Methoden auf das zugrunde liegende elektronische Kopplungsverhalten untersucht. Die verschiedenen Grenzfälle wurden mit den hier ver-

wendeten Techniken bereits für ähnliche Systeme untersucht, allerdings waren diese Studien meistens auf eine einzige Verbindung und damit auch vorwiegend einen Kopplungsmechanismus beschränkt. So wurden z.B. auf ähnliche Art die EET-Dynamiken verschiedener multichromophorer Systeme im Falle eines „schwachen“ elektronischen Kopplungsverhaltens untersucht und gegebenenfalls mit den Vorhersagen der Förster-Theorie verglichen. In Abhängigkeit von der Struktur bzw. den Eigenschaften der jeweiligen Moleküle wurden sowohl gute Übereinstimmungen [76, 100, 122, 168, 175, 187] als auch große Abweichungen [73–75] zu den Vorhersagen im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung gefunden. Eine Studie bezüglich einer gezielten Abstandsabhängigkeit des EET-Prozesses, wie sie in Kapitel 4.2.5 für die homologe Reihe diskutiert wurde, existiert dagegen noch nicht. Darüber hinaus wurde auch für verwandte Chromophor-Systeme der Übergang im elektronischen Kopplungsverhalten bereits mithilfe von einzelmolekülspektroskopischen Methoden untersucht [51, 52, 206]. Dieser konnte durch Veränderungen in den Fluoreszenzlebensdauern nach stufenweisen Photobleichprozessen nachgewiesen werden. Variationen bzgl. des beobachteten Kopplungsmechanismus wurden dabei auf den Einfluss der unmittelbaren Umgebung zurückgeführt. Ein direkter Zusammenhang, wie er für die homologe Reihe über das Verhältnis  $\tilde{V}/\Delta_0$  gefunden wurde, konnte allerdings nicht hergestellt werden.

Die vielleicht größte Ähnlichkeit in Bezug auf die Methodik besteht zu Studien von van Oijen et al. [53–55], die die elektronische Kopplung in natürlichen LH2 Lichtsammelkomplexen von Purpurbakterien mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht haben. Durch die Kombination der Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit polarisationsabhängigen Messungen konnte gezeigt werden, dass die zwei aus einer unterschiedlichen Zahl an Bacteriochlorophyll a (BChl a) Pigmenten aufgebauten Chromophor-Systeme ein stark abweichendes Kopplungsverhalten besitzen. Während der kleinere B800-Ring die Merkmale einer „schwachen“ elektronischen Kopplung zeigt, weist der größere B850-Ring eindeutig alle Charakteristika für „starke“ elektronische Kopplung auf. Kurze Zeit später wurde von Hofmann et al. eine konzeptionell sehr ähnliche Studie veröffentlicht, die sich mit dem B800-Ring eines anderen Purpurbakteriums beschäftigt [56]. Hierfür wurden mitunter starke räumliche als auch zeitliche Variationen im elektronischen Kopplungsverhalten gefunden. Die exakte Bestimmung der dafür verantwortlichen Mechanismen ist aufgrund der Komplexität des betrachteten Systems schwierig, wurde aber auf unterschiedliche Umgebungen bzw. Fluktuationen im unmittelbaren Proteingerüst der Chromophore zurückgeführt. Ein ähnliches Verhalten wurde in der vorliegenden Arbeit für das *p*-Phenylene-verbrückte

PDI-Dimer (D1) im PMMA-Film gefunden, dass in Abhängigkeit vom abgefragten Molekül entweder „starke“ oder „schwache“ elektronische Kopplung gezeigt hat. Im Gegensatz zum B800-Ring wurden hier aber keine temporären Veränderungen im elektronischen Kopplungsverhalten infolge von z.B. spektraler Diffusion beobachtet.

Zur Vollständigkeit sei noch erwähnt, dass die homologe Reihe von oligo(*p*-Phenyl)-verbrückten PDI-Dimeren bereits in der Vergangenheit von Adams und Mitarbeitern sowohl auf Ensemble- als auch Einzelmolekülebene bei Raumtemperatur untersucht worden ist [184, 207]. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit und den zuvor diskutierten Studien konzentrierten sich die damaligen Untersuchungen auf die Möglichkeit eines intramolekularen Elektronentransfers (IET) zwischen den Chromophor-Einheiten. Danach sollte sich bei Anregung einer der PDI-Einheiten ein ladungstrennter Zustand (<sup>+</sup>PDI–PDI<sup>-</sup>) bilden, der keine Fluoreszenz zeigt (Dunkelzustand). Seine Stabilisierung ist dabei stark von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels abhängig. Allgemein wurde gefunden, je polarer das Lösungsmittel, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für IET-Prozesse innerhalb der homologen Reihe. Als Indikatoren dienten dabei die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute im Ensemble sowie das Auftreten langlebiger Auszeiten in den Fluoreszenzzeitspuren auf Einzelmolekülebene. In diesen Studien wurde gezeigt, dass für die hier verwendeten Lösungsmittel (CHCl<sub>3</sub>, PMMA) Ladungstrennung keine Rolle spielt.

---

## 4.3 Energietransfermechanismen in einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung

In der Literatur existieren zahlreiche Beispiele für multichromophore Systeme mit mehreren Donor- und nur einem oder wenigen Akzeptor-Chromophoren [122, 187–189]. Dabei handelt es sich vorwiegend um sogenannte künstliche Lichtsammelkomplexe, die entsprechend ihren Vorbildern aus der Natur [66, 133, 150, 208, 209] entworfen wurden. Die Anregungsenergie wird hier entsprechend des Prinzips des „Energietrichters“ (*energy funneling*) von den an der Peripherie befindlichen Donor-Einheiten absorbiert und effizient, in einem oder mehreren Schritten, zu den im Zentrum der Moleküle lokalisierten Akzeptor-Einheiten weitergeleitet. In der vorliegenden Arbeit wurde neben der homologen Reihe von oligo(*p*-Phenyl)-verbrückten PDI-Dimeren (Kapitel 4.2) ein weiteres multichromophores System (TDI-PDI-TDI, Abb. 4.3) untersucht, das sich anders als die künstlichen Lichtsammelkomplexe verhält. Es handelt sich dabei um eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-(ADA)-Verbindung, in der die Anregungsenergie von der sich im Zentrum befindlichen PDI-Einheit zu den peripher am Molekül angebrachten TDI-Chromophoren transferiert wird [87, 88]. Der Energiefluss ist für diesen Fall, vom räumlichen Standpunkt aus betrachtet, nicht mehr unidirektional. Die Anregungsenergie wird an einem definierten Ort absorbiert und kann in zwei entgegengesetzte Richtungen übertragen werden.

In Abb. 4.28 sind die bei tiefen Temperaturen möglichen EET-Pfade innerhalb der hier untersuchten ADA-Verbindung schematisch dargestellt. Nach Anregung der zentralen PDI-Einheit wird die Energie auf beide TDI-Chromophore übertragen (EET (1), EET (2)). Im Anschluss kann prinzipiell in einem zweiten Schritt die Anregungsenergie zwischen den vormaligen Akzeptoren transferiert werden (EET (3)). Da die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Einzelmolekülexperimente bei  $T = 1.2$  K durchgeführt wurden, kann dieser Prozess nur von hoch- zu niederenergetischem TDI-Chromophor erfolgen<sup>11</sup> (unidirektional, vgl. Kapitel 4.2.3). Die Effizienz dieses Vorgangs hängt dabei stark von der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Chromophoren ab. Im letzten Schritt erfolgt dann die Emission entweder von der niederenergetischen oder von beiden TDI-Einheiten. Durch die Verwendung von geringen Anregungsintensitäten können Mehrfachanregung des Moleküls und somit störende Annihilationsprozesse ausgeschlossen werden [87, 88].

---

<sup>11</sup>Im Gegensatz zu Raumtemperatur, wo auch ein hin- und herspringen der Energie zwischen den Chromophoren denkbar ist (*energy hopping*) [87].

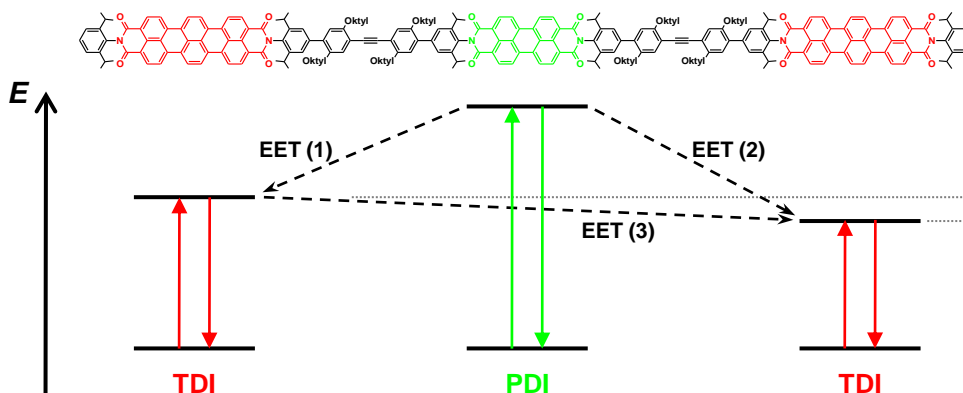


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der für TDI-PDI-TDI, bei Anregung von PDI und Verwendung geringer Anregungsintensitäten, erwarteten EET-Pfade (1), (2) und (3). Für eine ausführliche Erklärung siehe Text.

Dass in der hier untersuchten ADA-Verbindung sowohl elektronische Wechselwirkungen zwischen PDI und TDI als auch den beiden peripheren TDI-Chromophoren vorliegen, konnte bereits von Fückel et al. nachgewiesen werden [87, 88]. Allerdings sind die genauen Mechanismen der in Abb. 4.28 dargestellten Prozesse zurzeit noch ungeklärt. Dabei gilt ein besonderes Interesse dem EET zwischen der zentralen PDI- und den peripheren TDI-Einheiten und der Frage nach der Gültigkeit der Förster-Theorie [77]. Können in diesem Zusammenhang etwaige Abweichungen, analog zur homologen Reihe (Kapitel 4.2.5), durch die Berücksichtigung der vollen elektronischen Kopplung inklusive Brückenbeiträgen erklärt werden, oder wird wie für ein verwandtes DA-System (PDI-3Ph-TDI) eine signifikante Abweichung diesbezüglich gefunden [73, 74]? Darüber hinaus soll die Effizienz des EET-Prozesses zwischen den beiden TDI-Chromophoren quantitativ bestimmt werden, um wiederum eine Aussage über die Gültigkeit der Förster-Theorie treffen zu können.

Erste Erkenntnisse über die im Modellsystem TDI-PDI-TDI wirksamen EET-Prozesse können der Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur entnommen werden (Kapitel 4.3.1). Ein tieferer Einblick bleibt allerdings aufgrund der hohen Temperaturen und der Mittelung über viele Moleküle verborgen. Dieses Problem kann mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen umgangen werden (Kapitel 4.3.2). Es wurden sowohl der EET-Prozess (Abb. 4.28) nach direkter Anregung der zentralen PDI-Einheit als auch der auf der reinen Kopplung zwischen den TDI-Chromophoren beruhende Energietransfer unabhängig voneinander untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3.2 ausführlich diskutiert.

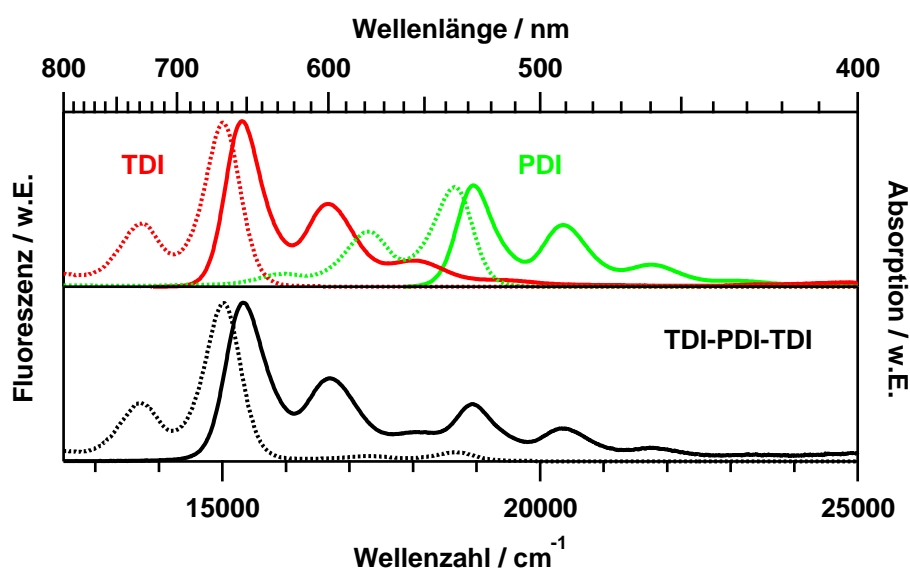


Abbildung 4.29: Ensemblespektren von pP-PDI-pP, pP-TDI-pP und des trichromophoren Systems TDI-PDI-TDI in Toluol bei Raumtemperatur: Absorption (durchgezogen), Emission (gepunktet) [ $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ ].

### 4.3.1 Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur

Im einem ersten Schritt wurden sowohl die optischen Eigenschaften der ADA-Verbindung (TDI-PDI-TDI) als auch der sie aufbauenden Chromophore bei Raumtemperatur in Lösung bestimmt. Neben ersten Rückschlüssen bzgl. der Effizienz der EET-Prozesse erlauben die Untersuchungen die optimale Wahl der experimentellen Parameter in den anschließenden Einzelmolekülexperimenten.

In Abb. 4.29 sind die entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren in Toluollösung gezeigt. Wie auf den ersten Blick ersichtlich, kann das Absorptionsspektrum des trichromophoren Systems in guter Näherung durch Summation über die einzelnen Komponenten erhalten werden. Die relativen Anteile der verschiedenen Chromophore entsprechen den Erwartungen für eine PDI- und zwei TDI-Einheiten<sup>12</sup>. Der Einteilung des elektronischen Kopplungsverhaltens aus Kapitel 2.3.3 zufolge liegt „schwache“ Kopplung zwischen den einzelnen Chromophoren vor. Die Ursache dafür liegt sowohl in dem großen spektralen Unterschied zwischen PDI und TDI ( $\Delta_0 \approx 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch dem großen geometrischen Abstand zwischen den beiden TDI-Einheiten ( $R_{\text{TDI-TDI}} = 6.8 \text{ nm}$ ) begründet.

Dass EET zwischen der zentralen PDI- und den peripheren TDI-Einheiten vorliegt, wird direkt bei Vergleich der Emissionseigenschaften des Trichromophors mit den einzelnen Komponenten sichtbar (Abb. 4.29). Die selektive Anregung des Energiedonors (PDI) mit  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  liefert ein Emissionsspektrum, das fast aus-

<sup>12</sup>Der absolute Extinktionskoeffizient konnte im vorliegenden Fall aufgrund einer unbekanntenen Lösungskonzentration, infolge von Substanzmangel, nicht bestimmt werden.

schließlich TDI-Fluoreszenz zeigt. Ein signifikanter Beitrag durch die direkte Anregung der Akzeptor-Chromophore kann bei der verwendeten Anregungswellenlänge ausgeschlossen werden. Der kleine Anteil an PDI-Fluoreszenz wird auf die gewählte Syntheseroute zurückgeführt, bei der noch geringe Mengen an unreaktiver PDI-Vorstufe als Verunreinigung vorliegen können [86]. Diese erweist sich in den folgenden Einzelmolekülexperimenten nicht als störend, da die jeweiligen Moleküle anhand ihrer spektralen Charakteristik identifiziert und für die weiteren Analysen sortiert werden können.

Eine Aussage über potentiellen EET zwischen den beiden TDI-Einheiten kann mithilfe der Ensemblecharakterisierung in Lösung nicht getroffen werden. Die spektralen Unterschiede zwischen den peripheren TDI-Chromophoren sind zu gering, als dass sie infolge von Lösungsmittelverbreiterung und Ensemblemittelung detektiert werden könnten. Dieses Problems kann mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen umgangen werden.

### 4.3.2 Einzelmolekülcharakterisierung bei tiefen Temperaturen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2$  K) vorgestellt. Für die Anregung von PDI wurden Wellenlängen ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm bzw.  $\lambda_{\text{exc}} = 505$ – $550$  nm) analog zur Untersuchung der homologen Reihe aus Kapitel 4.2.3 gewählt. Ein signifikanter Einfluss der verbleibenden TDI-Absorption (Abb. 4.29) kann für diesen Spektralbereich in guter Näherung vernachlässigt werden [73, 74, 147]. Auf der anderen Seite kann durch Verwendung von Anregungswellenlängen  $> 600$  nm jegliche Absorption der PDI-Chromophore vermieden werden (vgl. Abb. 4.29). In diesem Fall ( $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm bzw.  $\lambda_{\text{exc}} = 633$ – $690$  nm) wird die zentrale PDI-Einheit als optisch inerte Abstandshalter angesehen. Es wird somit ausschließlich das auf der Kopplung der TDI-Einheiten beruhende spektroskopische Verhalten abgefragt. Für die Analyse der experimentellen Ergebnisse wurden zusätzlich die spektroskopischen Eigenschaften der Monomer-Einheiten bei tiefen Temperaturen bestimmt. Diese werden im Folgenden, noch vor der Diskussion der Resultate für TDI-PDI-TDI, kurz beschrieben.



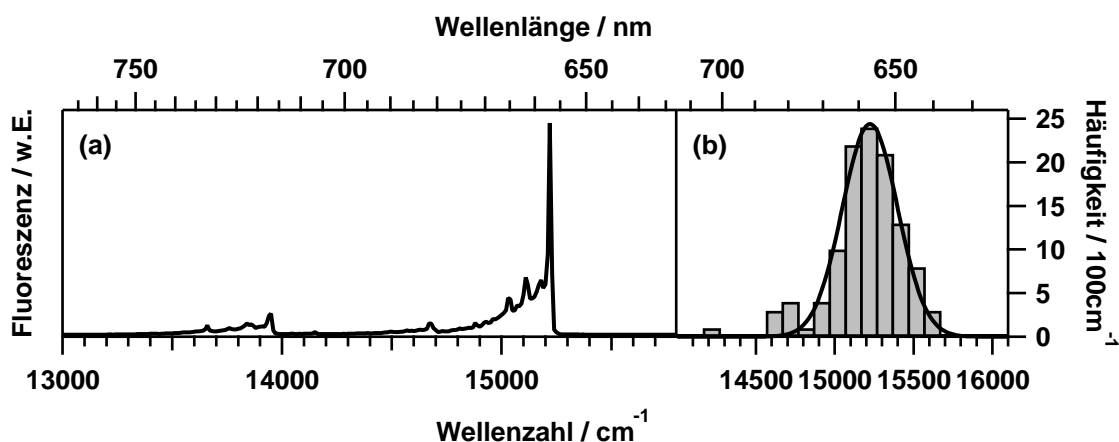


Abbildung 4.30: (a) Typisches Fluoreszenzemissionsspektrum (Typ 1) des mit Diisopropylphenyl-Gruppen (pP) substituierten TDI-Derivates (pP-TDI-pP) in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm,  $I = 3$  kW/cm<sup>2</sup>,  $t = 20$  s). (b) Inhomogene Verteilung der spektralen Positionen der elektronischen (0,0)-Übergänge mit angepasster Gaußfunktion.

#### 4.3.2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Monomer-Einheiten

Als Monomer-Einheiten werden die mit Diisopropylphenyl-Gruppen (pP) substituierten Derivate von PDI und TDI gewählt (Abb. 4.3). Die spektroskopischen Eigenschaften von pP-PDI-pP in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm) wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit [101] untersucht und unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von dem für das Basischromophor der homologen Reihe gefundenen Verhalten (Kapitel 4.2.3). Die wichtigsten Ergebnisse diesbezüglich sind in Tab. 4.20 zusammengefasst. Für Details wird auf die Literatur verwiesen [44, 101]. In Abb. 4.30 (a) ist ein typisches Fluoreszenzemissionsspektrum von pP-TDI-pP ( $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm) gezeigt. Es wird wie PDI (Abb. 4.9) vom rein elektronischen (0,0)-Übergang dominiert, während die Übergänge in die Schwingungsniveaus als dazu rotverschobene ZPLs auftreten. Im Gegensatz zu PDI besitzt die von den Gerüstschwingungen (vgl. Abb. A.19) hervorgerufene vibronische Bande um ca.  $1400$  cm<sup>-1</sup> eine deutlich geringere Intensität, was im Einklang mit den im Ensemble gefundenen Intensitätsverhältnissen steht (Abb. 4.29). Die inhomogene Verteilung der Übergangsenergien ist im Vergleich zu PDI aufgrund des ausgedehnteren  $\pi$ -Systems zu niedrigeren Energien verschoben (Abb. 4.30 (b)). Ihr Maximum ist in guter Näherung wieder am Schnittpunkt der normierten Ensemblespektren lokalisiert [104, 193] und ihre Halbwertsbreite liegt in der gleichen Größenordnung wie für PDI in PMMA (vgl. Tab. 4.6). Darüber hinaus werden ähnliche Spektralformen (vgl. Abb. 4.10) mit annähernd identischen Wahrscheinlichkeiten wie für PDI gefunden (vgl. Tab. 4.5). Die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten bzgl. der Spektralformen für PDI (Tab. 4.5) und pP-PDI-pP (Tab. 4.20) werden auf Unge-

Tabelle 4.20: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse für die Monomer-Einheiten pP-PDI-pP [# = 113] und pP-TDI-pP [# = 114] in PMMA bei  $T = 1.2$  K [ $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm bzw.  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm]. Die verschiedenen in der Emission gefundenen Spektrentypen sind in Abb. 4.10 am Beispiel von PDI gezeigt.

Vergleich		pP-PDI-pP [101]	pP-TDI-pP
Spektrenform	Typ 1	88%	75%
	Typ 2	8%	–
	Typ 3	4%	25%
Verteilung	$\langle \nu_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	18950	15220
	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	380	410

nauigkeiten bei der Klassifizierung zurückgeführt. Bei dem in Abb. 4.30 (a) gezeigten TDI-Spektrum handelt es sich um den Typ 1. In ca. 1/4 der untersuchten Moleküle sind zwei rein elektronische (0,0)-Übergänge im Spektrum sichtbar (nicht gezeigt), was auf das Vorliegen von spektraler Diffusion bzw. mehrerer Moleküle im Anregungsfokus zurückgeführt wird.

#### 4.3.2.2 Fluoreszenzmissionsspektroskopie

Insgesamt wurden 264 TDI-PDI-TDI Moleküle mittels Fluoreszenzmissionsspektroskopie nach Anregung der zentralen PDI-Einheit ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm) untersucht. In Abb. 4.31 sind die dabei gefundenen Spektrentypen gezeigt. Dabei fällt auf, dass sie Unterschiede bzgl. der Anzahl der Emitter bzw. der Art des emittierenden Chromophors aufweisen. Es wird gefunden, dass ca. 97% der untersuchten Moleküle TDI-Fluoreszenz zeigen. Nur in ca. 3% der Fälle wird ausschließlich PDI-Emission beobachtet (Abb. 4.31 (d)). Diese Tatsache spricht für einen sehr effizienten EET von PDI zu einer der peripheren TDI-Einheiten, was nach der Ensemblecharakterisierung bei Raumtemperatur (Kapitel 4.3.1) auch zu erwarten gewesen ist. Die seltenen Ereignisse reiner PDI-Fluoreszenz werden auf geringe Verunreinigungen mit unreaktiver PDI-Vorstufe aus der Synthese [86] zurückgeführt. Vollständiges Photobleichen beider TDI-Chromophore als Ursache ist ebenfalls denkbar, wenn auch unwahrscheinlich [109]. Darüber hinaus wird für weitere 5% der Moleküle das parallele Vorliegen von PDI- und TDI-Emission gefunden (Abb. 4.31 (c)). Dieses Verhalten ist dabei fast immer mit Fluoreszenzblinken oder Photobleichprozessen in den zeitgleich aufgenommenen Fluoreszenzzeitspuren einhergegangen. Es wird vermutet, dass durch die Bildung eines Dunkelzustandes bzw. Photoproduktes am Akzeptor-Chromophor der spektrale Überlapp dahingehend verändert

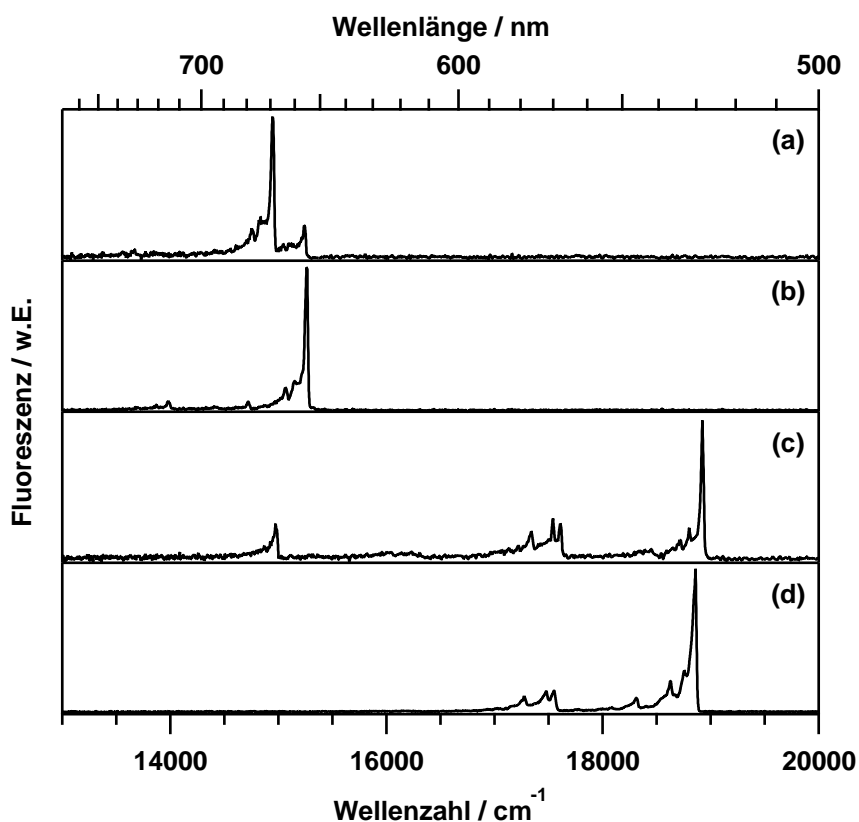


Abbildung 4.31: Für die Akzeptor-Donor-Akzeptor-Verbindung (TDI-PDI-TDI) in PMMA bei  $T = 1.2$  K gefundene Emissionsspektrentypen ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm,  $I = 2\text{-}3$  kW/cm<sup>2</sup>,  $t = 20$  s): (a)  $2 \times$ TDI (53%), (b)  $1 \times$ TDI (39%), (c)  $1 \times$ PDI +  $1 \times$ TDI (5%) und (d)  $1 \times$ PDI (3%).

wurde, dass kein EET mehr stattfindet und der vormalige Energiedonor emittiert. Diesen Ereignissen wurde keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Gegensatz dazu zeigt der Großteil (92%) der nach Anregung der zentralen PDI-Einheit untersuchten Moleküle ausschließlich TDI-Fluoreszenz. Diese unterteilt sich wieder in Fälle, in denen zwei (Abb. 4.31 (a)) bzw. ein (Abb. 4.31 (b)) Emittier im Spektrum sichtbar ist. Die entsprechenden Verteilungen der rein elektronischen Übergangsenergien sind in Abb. 4.32 gezeigt. Die jeweiligen Erwartungswerte und Halbwertsbreiten sind in Tab. 4.21 zusammengefasst. Am häufigsten tritt der Fall von zwei emittierenden TDI-Einheiten auf. Die zugehörige Wahrscheinlichkeit (ca. 53%) ist im Vergleich zu der Monomer-Einheit (Tab. 4.20) so groß, dass weder spektrale Diffusion noch mehrere Moleküle im Anregungsfokus als Ursache in Frage kommen. Vielmehr werden diese Spektren auf unvollständigen EET zwischen den inäquivalenten peripheren TDI-Chromophoren zurückgeführt (Abb. 4.28). Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben, wird nach Anregung der PDI-Einheit die Energie effizient zu den beiden Akzeptoren weitergeleitet. In Abhängigkeit von der elektronischen Kopplung zwischen diesen Chromophoren

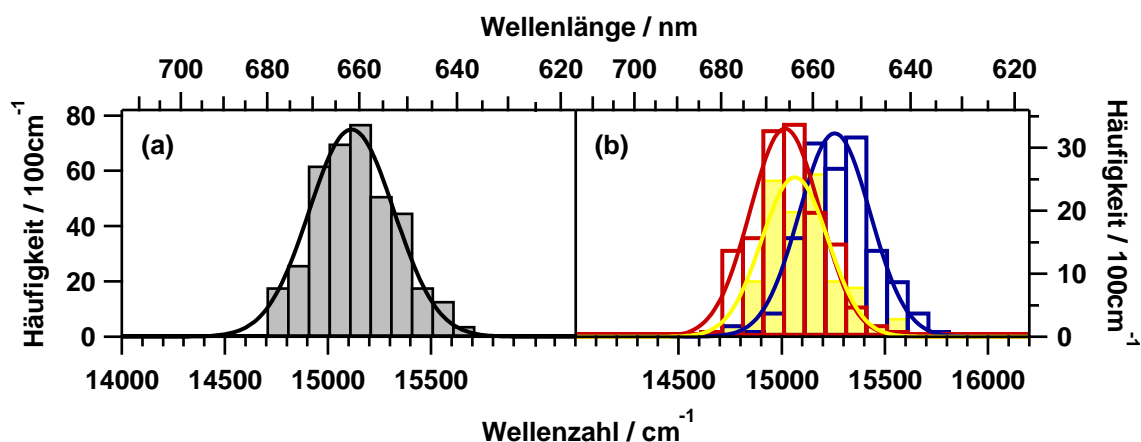


Abbildung 4.32: (a) Inhomogene Verteilung aller elektronischen (0,0)-Übergänge in den 2×TDI- und 1×TDI-Spektren mit angepasster Gaußfunktion für TDI-PDI-TDI in PMMA bei  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm. (b) Inhomogene Verteilungen der elektronischen (0,0)-Übergänge in Abhängigkeit von der Spektralfarbe (blau: Donor [2×TDI], rot: Akzeptor [2×TDI], gelb: 1×TDI) mit angepassten Gaußfunktionen bei  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm.

kann anschließend in einem zweiten Schritt erneut EET von hoch- zu niederenergetischer TDI-Einheit erfolgen. Ist dieser infolge des großen geometrischen Abstandes (6.8 nm, Abb. 4.3) nicht zu 100% effizient, kann Fluoreszenz von beiden Chromophoren detektiert werden. Die in der Emission bei tiefen Temperaturen gefundenen spektralen Abstände  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}^{488\text{nm}}$  zwischen den beiden Emittlern sind in Abb. 4.33 (a) gezeigt.

Dass EET zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten eine wichtige Rolle spielt, ist direkt aus den relativen Intensitäten  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}$  in der Emission ersichtlich (Abb. 4.33 (b)). Hierzu wurde die integrierte Intensität von TDI-Donor und Akzeptor über gleiche Bereiche des Emissionsspektrums betrachtet. Der Einfluss von spektralen Diffusionsprozessen auf die extrahierten Werte wird auf diese Weise minimiert. In Abwesenheit jeglicher Wechselwirkung zwischen den TDI-Chromophoren würde man in erster Näherung<sup>13</sup> ähnliche Fluoreszenzintensitäten erwarten, deren Verhältnis aufgrund der inhomogenen Verbreiterung (Abb. 4.30 (b)) einzig durch den spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  zwischen der zentralen PDI-Einheit und den äußeren TDIs bestimmt wird. Die Berechnung der zugehörigen Überlappungsintegrale nach Gl. 2.58 liefert ein mittleres Verhältnis von ca. 1.4, das zugunsten der designierten TDI-Donoren ausfällt. Demnach würde man bei Fehlen einer elektronischen Kopplung zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten eine höhere Fluoreszenzintensität am hochenergetischeren TDI-Chromophor erwarten. Im Gegensatz dazu findet man eine Verteilung, deren Intensitätsverhältnis  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}$  zugunsten des TDI-Akzeptors verschoben ist. Ihr zugehöriger Mittel-

<sup>13</sup>gleiche Orientierung der Übergangsdipole und identische Fluoreszenzquantenausbeuten

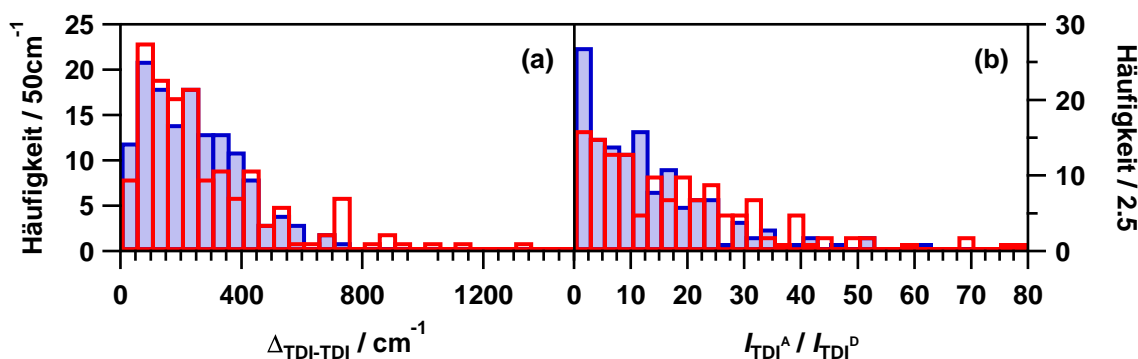


Abbildung 4.33: (a) Verteilung der spektralen Abstände  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}$  zwischen den in der Emission gefundenen TDI-Emittern bei Anregung mit 488 nm (blau) bzw. 633 nm (rot). (b) Verhältnis der integrierten Intensitäten  $I_{\text{TDI}^A} / I_{\text{TDI}^D}$  der beiden TDI-Einheiten bei Anregung mit 488 nm (blau) bzw. 633 nm (rot).

wert beträgt  $13.0 \pm 11.7$ . Demnach ist die Fluoreszenzintensität des niederenergetischen Emitters in den  $2 \times \text{TDI}$ -Spektren im Mittel deutlich größer als die des hochenergetischen Chromophors (Abb. 4.31 (a)), was einen signifikanten EET-Prozess zwischen ihnen nahelegt. Folglich wird nach EET zwischen PDI und einem der beiden TDIs die Anregungsenergie in einem zweiten Schritt von hoch- (Donor) zu niederenergetischer (Akzeptor) TDI-Einheit weitergeleitet. Diese Tatsache kann, neben einer unvollständigen Synthese und partiellem Photobleichen, auch die Ursache für die große in der Emission gefundene Häufigkeit an  $1 \times \text{TDI}$ -Spektren (39%) sein, da für Moleküle mit sehr effizientem EET (nahe 100%) zwischen den peripheren TDI-Chromophoren nur das Fluoreszenzsignal des finalen Akzeptors detektiert werden kann. Damit im Einklang steht die Verteilung an rein elektronischen (0,0)-Übergängen der  $1 \times \text{TDI}$ -Spektren (Abb. 4.32 (b)). Im Vergleich mit den  $2 \times \text{TDI}$ -Spektren wird eine gute Übereinstimmung mit der entsprechenden Akzeptor-Verteilung gefunden, während die Donor-Verteilung eindeutig zu höheren Energien verschoben ist (Tab. 4.21).

Dass es sich bei dem zuvor diskutierten Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von hoch- zu niederenergetischem TDI-Chromophor um einen Effekt infolge ihrer elektronischen Wechselwirkung handelt, wurde in einem separaten Experiment ohne Beteiligung der PDI-Einheit überprüft. Insgesamt wurden 262 TDI-PDI-TDI Moleküle mittels Fluoreszenzemissionsspektroskopie nach Anregung der TDI-Einheiten ( $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ ) untersucht. Es werden dabei dieselben Spektrenformen ( $2 \times \text{TDI}$ ,  $1 \times \text{TDI}$ ) wie nach Anregung der zentralen PDI-Einheit mit  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  beobachtet (vgl. Abb. 4.31 (a), (b)). Die jeweiligen Häufigkeiten stimmen im Rahmen der statistischen Genauigkeit sehr gut überein (Tab. 4.22). Wieder ist der Fall von zwei emittierenden TDI-Chromophoren am wahrscheinlichsten (ca. 54%). Die entspre-

Tabelle 4.21: Nach Anpassung einer Gaußfunktion an die inhomogenen Verteilungen der elektronischen (0,0)-Übergänge (Abb. 4.32) erhaltene Erwartungswerte  $\langle \nu_0 \rangle$  und Halbwertsbreiten FWHM für TDI-PDI-TDI in PMMA ( $T = 1.2$  K).

Spektrrentyp	Gesamt	2×TDI		1×TDI
		Donor	Akzeptor	
$\langle \nu_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	15115	15255	15015	15065
FWHM / $\text{cm}^{-1}$	485	405	400	380

chende Verteilung der spektralen Abstände  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}^{633\text{nm}}$  zwischen den beiden Emittlern ist ebenfalls in Abb. 4.33 (a) gezeigt. Es wird kein signifikanter Unterschied zu den Verhältnissen bei direkter PDI-Anregung festgestellt. Die Werte sind lediglich über einen etwas größeren Bereich verteilt. Die jeweiligen Mittelwerte  $\langle \Delta_{\text{TDI-TDI}} \rangle$  unterscheiden sich nur um ca. 15% (Tab. 4.22). Ähnlich verhält es sich für die relativen Intensitäten  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}$  der TDI-Emitter im Fluoreszenzspektrum (Abb. 4.33 (b)). Auch wenn die entsprechenden Mittelwerte für die verschiedenen Anregungsarten eine deutlich größere Abweichung (ca. 35%) aufweisen (Tab. 4.22), spiegeln sie dennoch ein gleichartiges physikalisches Verhalten wider. Die mittlere Fluoreszenzintensität des niederenergetischen Emitters in den 2×TDI-Spektren ist im Vergleich zum hochenergetischen Chromophor im Mittel deutlich größer, was auf effizienten EET zwischen ihnen zurückgeführt wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Emissionseigenschaften des hier untersuchten multichromophoren Systems weitestgehend unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge sind. Mit anderen Worten, es spielt für das im Experiment beobachtete Fluoreszenzverhalten der peripheren TDI-Einheiten keine Rolle, ob die Anregung durch schnellen EET vom zentralen PDI-Chromophor ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm) oder direkt ( $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm) erfolgt. Die Ursache dafür beruht auf den Effizienzen der zugrunde liegenden EET-Prozesse (Abb. 4.28). Neben dem EET von PDI zu TDI muss auch der EET zwischen den beiden TDIs eine sehr hohe Effizienz besitzen, da ansonsten eine starke Abhängigkeit des spektroskopischen Verhaltens von der gewählten Anregungsart zu erwarten wäre. Ein tieferer Einblick in die entsprechende Dynamik kann, analog zur Vorgehensweise für die homologe Reihe, mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie erhalten werden.

Tabelle 4.22: Häufigkeiten der verschiedenen Spektrentypen in der Fluoreszenzemission von TDI-PDI-TDI bei direkter Anregung der zentralen PDI-Einheit ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ ,  $\# = 264$ ) bzw. der peripheren TDI-Chromophore ( $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ ,  $\# = 262$ ). Zusätzlich sind die entsprechenden Mittelwerte mit Standardabweichungen der spektralen Abstände  $\langle \Delta_{\text{TDI-TDI}} \rangle$  und der relativen Intensitäten  $\langle I_{\text{TDI}^{\text{A}}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}} \rangle$  für den Fall zweier TDI-Emitter gegeben.

Vergleich		$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$
Spektrentyp	$2 \times \text{TDI}$	53%	54%
	$1 \times \text{TDI}$	39%	46%
	$1 \times \text{PDI} + 1 \times \text{TDI}$	5%	–
	$1 \times \text{PDI}$	3%	–
Verteilung	$\langle \Delta_{\text{TDI-TDI}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	$240 \pm 155$	$280 \pm 240$
	$\langle I_{\text{TDI}^{\text{A}}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}} \rangle$	$13.0 \pm 11.7$	$18.3 \pm 16.0$

#### 4.3.2.3 Fluoreszenzanregungsspektroskopie: EET von der zentralen PDI-Einheit zu den peripheren TDI-Chromophoren

Analog zu den Messungen an der homologen Reihe (Kapitel 4.2.3) wurden Fluoreszenzanregungsspektren im Spektralbereich der rein elektronischen (0,0)-Übergänge von PDI für 106 Moleküle aufgenommen. Die entsprechenden Experimente wurden von A. Tyagi durchgeführt. Ein Beispiel ist in Abb. 4.34 (a) gezeigt. Es entspricht in guter Näherung dem für eine verwandte DA-Verbindung (PDI-3Ph-TDI, Abb. 4.3) gefundenen [73]. Die Anregungsspektren werden jeweils von einer intensiven Nullphononenlinie dominiert, die eindeutig gegenüber dem Auflösungsvermögen des Farbstofflasers ( $\Delta_L \approx 2\text{-}3 \text{ GHz}$ , Abb. 3.1) verbreitert ist. Die zugehörige Linienform kann dabei durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden, deren Halbwertsbreite direkt mit der EET-Dynamik von zentralem PDI zu den peripheren TDIs nach Gl. 2.21 verknüpft ist (vgl. Kapitel 4.2.3). Der Einfluss anderer Beiträge zur Linienbreite (Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$ , optische Dephasierung  $T_2^*$  und spektrale Diffusion) wird durch Vergleich mit den Linienbreiten von reinem PDI ausgeschlossen (Abb. 4.12). Durch Variation der Anregungsintensitäten über eine Größenordnung ( $10\text{-}100 \text{ W/cm}^2$ ) wurde zusätzlich sichergestellt, dass die vermessenen Linienformen nicht leistungsverbreitert sind.

In Abb. 4.35 sind die nach Anpassung eines Lorentzprofils erhaltenen homogenen Linienbreiten für die zentrale PDI-Einheit  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{PDI}}$  und die daraus ermittelten EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{PDI-TDI}}$  in Abhängigkeit der in der Fluoreszenzemission gefundenen Spektrenformen ( $1 \times \text{TDI}$ ,  $2 \times \text{TDI}$ ) gegeben. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 4.23 zusammengefasst. Die Linienbreite beträgt im Mittel jeweils ca. 38 GHz. Die daraus extrahierte mittlere EET-Zeit  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{PDI-TDI}} \rangle$

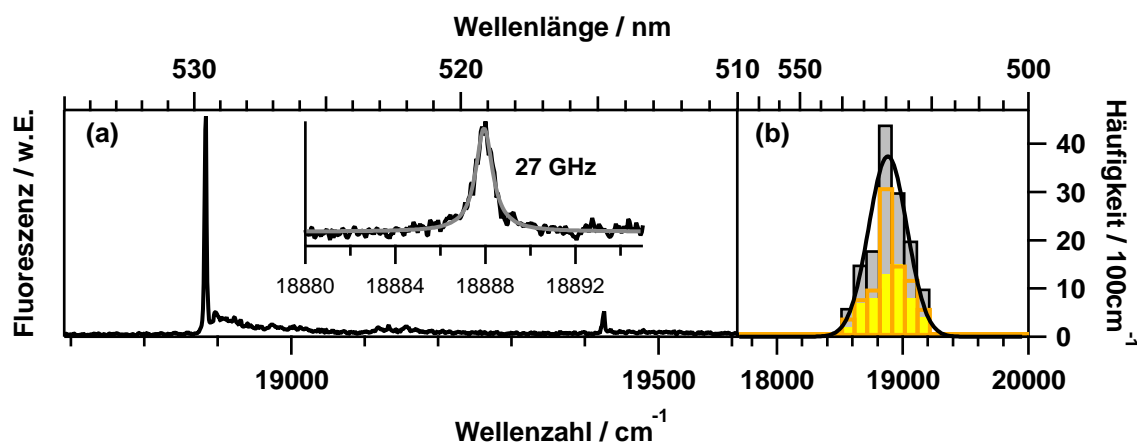


Abbildung 4.34: (a) Typisches Beispiel für ein Fluoreszenzanregungsspektrum von TDI-PDI-TDI in PMMA ( $T = 1.2$  K) bei Abfrage des rein elektronischen (0,0)-Übergangs der PDI-Einheit ( $I = 5-150$  W/cm<sup>2</sup>,  $t = 51.2$  s). (b) Inhomogene Verteilung der rein elektronischen (0,0)-Übergänge des zentralen PDI-Chromophors in Abhängigkeit der Spektrenform in der Fluoreszenzemission [schwarz: unabhängig; orange:  $2 \times$ TDI; gelb:  $1 \times$ TDI].

entspricht ca. 5.5 ps. Darüber hinaus fällt auf, dass unabhängig von der Anzahl der detektierten Emitter ein identisches Verhalten gefunden wird. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Annahme, dass effizienter EET zwischen den peripheren TDI-Einheiten die Hauptursache für die Beobachtung von  $1 \times$ TDI-Spektren in der Fluoreszenzemission ist (Abb. 4.31 (b)). Für den Fall, dass nur eine intakte TDI-Einheit infolge einer unvollständigen Synthese bzw. partiellem Photobleichen im untersuchten Molekül vorliegt, erwartet man einen signifikanten Einfluss auf die zugrunde liegende EET-Dynamik, da für (annähernd) identische spektrale Überlappintegrale die Transferrate direkt proportional zur Zahl der Energieakzeptoren bzw. ihrer elektronischen Wechselwirkung ist (Gl. 2.57). Beim Übergang von einer zu zwei Akzeptor-Einheiten verdoppelt sich folglich die Geschwindigkeit des damit verbundenen EET-Prozesses, gleiche Geometrien und Orientierungen zwischen den Chromophoren vorausgesetzt. Die Ursache dafür liegt in der Additivität der EET-Raten  $k_{\text{EET}}$  begründet, Störungen infolge der Anwesenheit mehrerer Akzeptoren ausgenommen. In der Punkt-Dipol-Näherung spiegelt sich dieser Sachverhalt im linearen Zusammenhang von der Rate und dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_A$  wider (Gl. 2.59). Das Fehlen eines solchen Verhaltens in den experimentell ermittelten EET-Zeiten (Abb. 4.35 (b)) ist demnach ein starkes Indiz dafür, dass die in der Emission beobachteten  $1 \times$ TDI-Spektren von effizientem EET zwischen den peripheren TDI-Einheiten und nicht von einer unvollständigen Synthese bzw. partiellem Photobleichen verursacht werden.

Die Fluoreszenzanregungsspektren (Abb. 4.34 (a)) liefern neben der homogenen Linienbreite der zentralen PDI-Einheit auch die spektrale Position des rein elek-



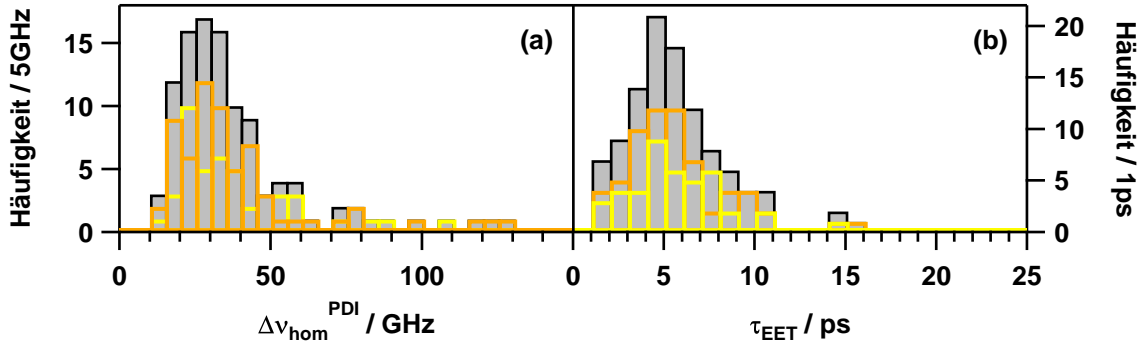


Abbildung 4.35: Homogene Linienbreiten  $\Delta v_{\text{hom}}^{\text{PDI}}$  (a) und EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{PDI-TDI}}$  (b), die durch Anpassung eines Lorentzprofils an die rein elektronischen (0,0)-Übergänge von PDI in den Anregungsspektren erhalten wurden in Abhängigkeit der in der Fluoreszenzemission gefundenen Spektrformen (1×TDI, 2×TDI) [schwarz: unabhängig; orange: 2×TDI; gelb: 1×TDI].

Tabelle 4.23: Mittelwerte und Standardabweichungen der experimentell gemessenen Donor-Linienbreiten  $\Delta v_{\text{hom}}^{\text{PDI}}$ , der daraus ermittelten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{PDI-TDI}}$  und der im Rahmen der Förster-Theorie vorhergesagten EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  in Abhängigkeit der in der Fluoreszenzemission gefundenen Spektrformen (1×TDI, 2×TDI).

Spektrform	unabhängig	2×TDI	1×TDI
$\langle \Delta v_{\text{hom}}^{\text{PDI}} \rangle / \text{GHz}$	$38 \pm 23$	$38 \pm 25$	$37 \pm 21$
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle / \text{ps}$	$5.5 \pm 2.7$	$5.5 \pm 2.8$	$5.5 \pm 2.6$
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle / \text{ps}$	$41.3 \pm 12.5$	$41.6 \pm 14.2$	$40.9 \pm 9.3$
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} / \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle$	$9.7 \pm 7.2$	$10.0 \pm 8.1$	$9.3 \pm 5.6$

tronischen (0,0)-Übergangs, die infolge des effizienten EET zu den peripheren TDI-Chromophoren nicht in den Emissionsspektren detektiert werden konnte (vgl. Abb. 4.31). Die entsprechende Verteilung ist in Abb. 4.34 (b) gezeigt. Sie stimmt im Rahmen der statistischen Genauigkeit gut mit der für die reine Monomer-Einheit gefundenen Verteilung überein (vgl. Tab. 4.20). Darüber hinaus wird keine Abhängigkeit von der Spektrform in der Fluoreszenzemission (2×TDI, 1×TDI) gefunden.

Analog zur Vorgehensweise für die homologe Reihe (Kapitel 4.2.5) erlaubt die spektrale Position der Donor-Chromophore zusammen mit den aus den Emissionsspektren ermittelten Übergangsenergien der jeweiligen Akzeptormoleküle (Abb. 4.32) eine quantitative Analyse der zugrunde liegenden EET-Dynamik im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung. Dafür wurde der Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  für jede im Experiment gefundene Donor-Akzeptor-Kombination berechnet. Die für die Simulation benötigten Masterspektren von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption sind in Abb. 4.36 gezeigt. Sie wurden entsprechend der in Kapitel 4.2.4

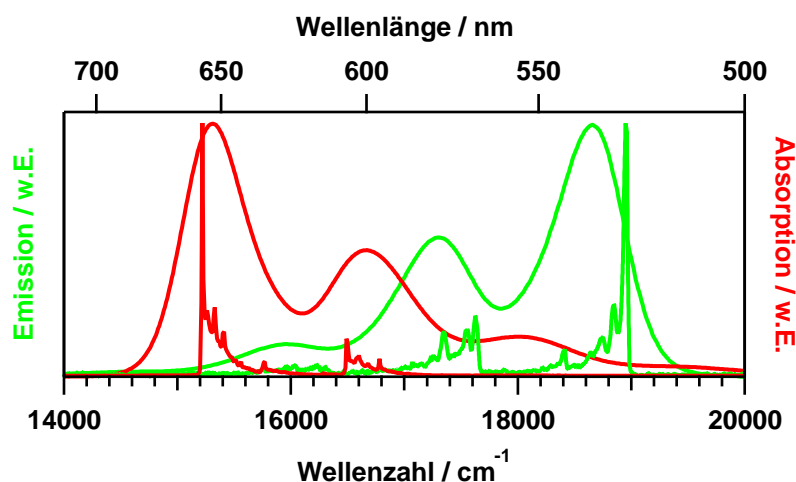


Abbildung 4.36: Für die EET-Simulation nach Förster verwendete Masterspektren von Donor-Emission (pP-PDI-pP) und Akzeptor-Absorption (pP-TDI-pP). Zusätzlich sind die entsprechenden Ensemblespektren in Toluol gegeben.

vorgestellten Methode erhalten. Des Weiteren wurde für die Berechnung wie folgt vorgegangen. Im Falle von zwei TDI-Emittern in der entsprechenden Fluoreszenzemission wurde an jeder der beiden Positionen die Absorption einer Akzeptor-Einheit angenommen, um daraus das effektive Absorptionsspektrum durch Summation beider Anteile zu generieren. Im Gegensatz dazu wurde bei Vorliegen nur eines TDI-Emitters das effektive Absorptionsspektrum mithilfe des zweifachen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_A$  von TDI genähert. Diese Vorgehensweise basiert auf der Hypothese, dass die untersuchten Moleküle immer noch intakt waren, und nur aufgrund von effizientem EET zwischen den beiden TDI-Einheiten keine zwei Emitter im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden konnten. Diese Annahme scheint nach der vorangegangenen Diskussion bzgl. der experimentell gefundenen EET-Dynamik gerechtfertigt. Die von der Förster-Theorie vorhergesagten EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  wurden dann nach Gl. 2.59 durch Kombination mit dem Donor-Emissionsspektrum und den fehlenden spektroskopischen Parametern ( $R_{\text{PDI-TDI}} = 3.4 \text{ nm}$ ,  $\kappa^2 = 4$ ,  $\phi_{\text{fl}}^{\text{D}} = 1$ ,  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}} = 3.8 \text{ ns}$  [73],  $n = 1.49$ ) bestimmt. Die resultierenden Verteilungen sind in Abb. 4.37 (a) gezeigt, die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 4.23 gegeben. Die Ergebnisse sind unabhängig von der Zahl an emittierenden TDI-Chromophoren im Rahmen der statistischen Genauigkeit identisch. Folglich kann der Fehler durch die Unsicherheit bezüglich der spektralen Position der zweiten Akzeptor-Einheit in den  $1 \times \text{TDI}$ -Emissionsspektren in guter Näherung vernachlässigt werden. Zum besseren Vergleich sind in Abb. 4.37 (b) und Tab. 4.23 zusätzlich die im Experiment gefundenen EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  gegeben. Daraus folgt, dass die im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung erwarteten Werte im Mittel ca. 8-10-mal größer

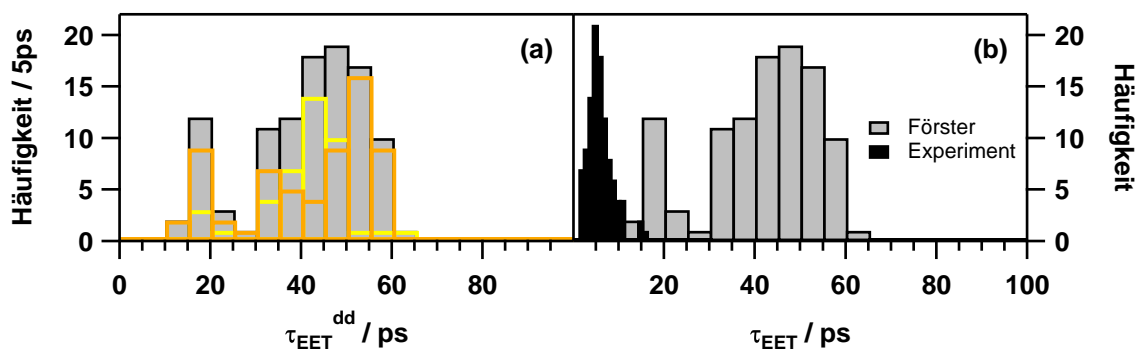


Abbildung 4.37: (a) Im Rahmen der Förster-Theorie vorhergesagte EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  in Abhängigkeit der Zahl an TDI-Emittern in den Fluoreszenzspektren [schwarz: unabhängig; orange: 2×TDI; gelb: 1×TDI]. Die Unterschiede sind gering, so dass der Fehler infolge der Unsicherheiten bzgl. der spektralen Position der zweiten Akzeptor-Einheit in den 1×TDI-Spektren vernachlässigt werden kann. (b) Vergleich mit den experimentell gemessenen EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  (schwarz).

sind. Diese Tatsache verwundert auf den ersten Blick, da für die homologe Reihe der PDI-Dimere, die Abweichungen der Förster-Theorie von den experimentellen Gegebenheiten nur ca. einen Faktor 2 beträgt (Kapitel 4.2.5). Der Fehler der Förster-Beschreibung konnte in diesem Fall vollständig auf die Vernachlässigung der höheren Multipolterme unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der molekularen Brücke zurückgeführt werden.

Die für TDI-PDI-TDI gefundene Abweichung von der Förster-Theorie erinnert an das Verhalten einer verwandten DA-Verbindung (PDI-3Ph-TDI), für die eine ähnlich große Diskrepanz (Faktor 8) bei tiefen Temperaturen gefunden wurde [73, 74]. Die Berücksichtigung höherer Multipolterme sowie der Polarisierbarkeit der Brücke konnte für Letztere nur Abweichungen in der Größenordnung eines Faktors von ca. 3.5 erklären [75, 87]. Als Ursprung für den verbleibenden Faktor von ca. 2-2.5 zwischen Experiment und quantenchemischer Rechnung wird die Möglichkeit eines zusätzlichen kohärenten Beitrages ( $T_2^*$ ) zur homogenen Linienbreite des Energiedonors diskutiert, der unabhängig vom spektralen Überlapp zwischen den Chromophoren ist. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Auftragung der experimentell gefundenen Transferraten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  gegen den jeweiligen Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$ , die auf das Zusammenspiel zweier unterschiedlicher Mechanismen hinweist [73] (Abb. 4.38 (b)). Entsprechend der Förster-Theorie wird für PDI-3Ph-TDI ein linearer Zusammenhang beobachtet und damit die Proportionalität zwischen Transferrate und Überlapp bestätigt (Gl. 2.59). Allerdings verläuft die entsprechende Gerade nicht durch den Ursprung sondern liefert einen konstanten additiven Beitrag. Die Steigung ist im Vergleich zur Förster-Theorie um einen Faktor 3.5 erhöht und entspricht der in den quantenchemischen Rechnun-

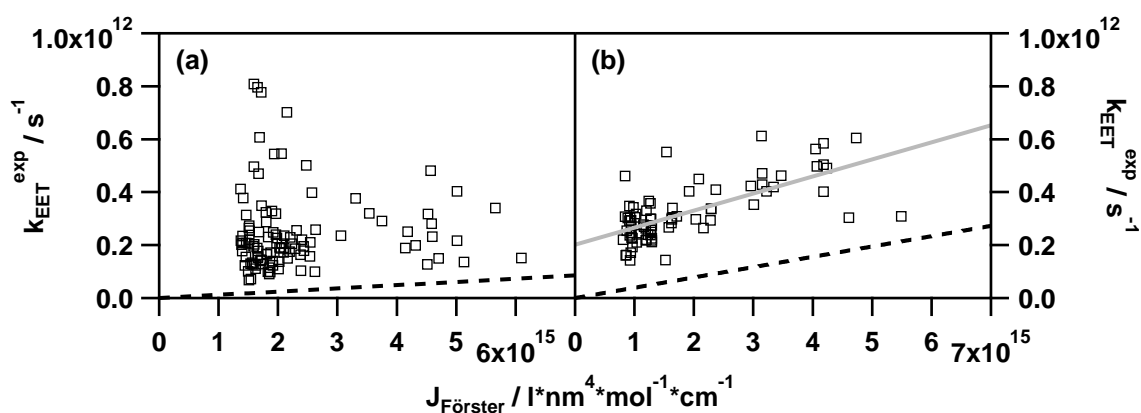


Abbildung 4.38: Experimentell gefundene EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  in Abhängigkeit des berechneten Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$ : (a) TDI-PDI-TDI, (b) PDI-3Ph-TDI (nach [73]).

gen gefundenen Abweichung zwischen der Punkt-Dipol-Näherung und der vollen elektronischen Kopplung inklusive Brückenbeiträgen.

Im Gegensatz zu PDI-3Ph-TDI erlaubt die Datenqualität von TDI-PDI-TDI keine genaue Analyse der zugrunde liegenden Gegebenheiten (Abb. 4.38 (a)). Es wird kein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der EET-Rate  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  und dem jeweiligen Förster-Überlapp  $J_{\text{Förster}}$  gefunden. Die Messwerte unterliegen einer wesentlich stärkeren Streuung, weshalb die Anpassung einer Geradengleichung als physikalisch nicht sinnvoll erscheint. Allerdings legen die signifikanten und sehr ähnlichen Abweichungen von den Vorhersagen der Förster-Theorie gleichartige Linienverbreiterungsmechanismen der PDI-Donoren in TDI-PDI-TDI und PDI-3Ph-TDI nahe.

Neben dem Vergleich mit den Vorhersagen der Punkt-Dipol-Näherung erlauben die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Anregungsspektren die experimentelle Bestimmung der elektronischen Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  zwischen der zentralen PDI-Einheit und den beiden peripheren TDI-Chromophoren (vgl. Kapitel 4.2.4). Die Anwendung der dafür verantwortlichen Ratengleichung (Gl. 2.57) gelingt durch Verknüpfung der aus den Donor-Linienbreiten  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{\text{D}}$  erhaltenen EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  mit dem jeweiligen spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$ . Dieser wurde, analog zur Vorgehensweise für die Förster-Berechnung, als Funktion des spektralen Abstandes  $\Delta\nu_{\text{PDI-TDI}}$  für jede im Experiment gefundene Donor-Akzeptor-Kombination mithilfe der Masterspektren aus Abb. 4.36 berechnet. Da der spektrale Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  nach Gl. 2.58 nur von den flächennormierten Emissions- bzw. Absorptionsspektren ( $\int f_{\text{D}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = \int a_{\text{A}}(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} = 1$ ) abhängt, kann auf die Berücksichtigung des Übergangsdipolmomentes in Form des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{A}}$  verzichtet werden. Das Vorliegen von zwei TDI-Emittern in den Fluoreszenzspektren wurde durch die Generierung effektiver Absorptionsspektren über

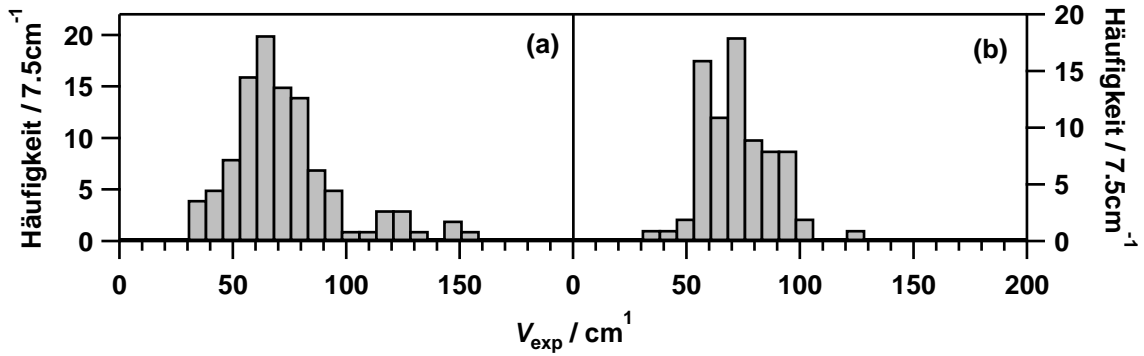


Abbildung 4.39: Elektronische Kopplungsstärken, erhalten nach Gl. 2.57 durch Kombination der gemessenen EET-Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  mit dem zum jeweiligen spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  gehörenden spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$ : (a) TDI-PDI-TDI, (b) PDI-3Ph-TDI (nach [73]).

die entsprechenden spektralen Positionen berücksichtigt, wogegen im Falle von nur einem TDI-Emitter das ursprüngliche Masterspektrum verwendet wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Verteilungen an elektronischen Kopplungsstärken sind in Abb. 4.39 (a) gezeigt, die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tab. 4.24 geben. Die Ergebnisse für die  $1 \times \text{TDI}$ -Fälle sind leicht zu größeren Werten verschoben. Allerdings beträgt der Unterschied nur ca. 10%, weshalb der Fehler im spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  infolge der Unsicherheit bzgl. der zweiten Akzeptor-Einheit in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Es wird eine mittlere Kopplungsstärke von  $72 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dieser Wert die elektronische Wechselwirkung zwischen der zentralen PDI-Einheit und beiden TDI-Chromophoren repräsentiert. Unter der Annahme identischer spektraler Überlappintegrale  $J_{\text{FGR}}^{\text{PDI-TDI}}$  und Kopplungsstärken  $V$  zwischen PDI und jeweils einem TDI, erhält man nach Gl. 2.57 folgenden Zusammenhang [210]:

$$V^{\text{PDI-TDI}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot V^{\text{PDI-2} \times \text{TDI}} \quad (4.26)$$

Die Anwendung auf die experimentell ermittelten Werte aus Abb. 4.39 (a) liefert demnach eine mittlere elektronische Kopplungsstärke zwischen dem zentralen PDI-Chromophor und einer der beiden peripheren TDI-Einheiten von  $51 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4.24). Da zurzeit noch keine quantenchemische Charakterisierung bzgl. der ADA-Verbindung vorliegt, wird für eine bessere Einordnung der Gegebenheiten erneut auf das verwandte System PDI-3Ph-TDI zurückgegriffen. Hierfür wird unter Berücksichtigung aller Multipolterme inklusive Brückeneffekten sowie nach Korrektur der Abschirmung durch die umgebende Matrix eine elektronische Kopplungsstärke von ca.  $44\text{-}49 \text{ cm}^{-1}$  zwischen PDI-Donor und TDI-Akzeptor berechnet [75, 87, 195] (Tab. 4.25). Dieser Wert scheint auf den ersten Blick in Widerspruch zu

Tabelle 4.24: Mittelwerte und Standardabweichungen der experimentell gefundenen elektronischen Kopplungsstärken  $V$  zwischen der zentralen PDI-Einheit und zwei bzw. einem TDI-Chromophor (vgl. Gl. 4.26) für TDI-PDI-TDI in PMMA ( $T = 1.2$  K).

Spektriform	unabhängig	2×TDI	1×TDI
$\langle V_{\text{exp}}^{\text{PDI-2}\times\text{TDI}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	$72 \pm 24$	$70 \pm 25$	$76 \pm 21$
$\langle V_{\text{exp}}^{\text{PDI-TDI}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	$51 \pm 17$	$49 \pm 18$	$53 \pm 15$

der zuvor für TDI-PDI-TDI gefundenen Kopplungsstärke  $\langle V_{\text{exp}}^{\text{PDI-TDI}} \rangle$  zu stehen, da hier der Abstand zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophor ca. 0.6 nm größer ist und folglich die elektronische Kopplung kleiner sein sollte. Im Gegensatz dazu findet man einen annähernd identischen Wert. Bei dieser Betrachtung darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass die experimentelle Bestimmung der Kopplungsstärke  $V_{\text{exp}}$  nur zuverlässige Ergebnisse liefert, wenn die homogene Linienbreite des Donor-Chromophors  $\Delta v_{\text{hom}}^{\text{D}}$  ausschließlich von EET infolge der elektronischen Wechselwirkung mit dem Akzeptor dominiert wird. Wie zuvor bereits im Rahmen des Vergleichs mit der Förster-Theorie diskutiert, scheint dies nicht der Fall zu sein. Die Linienbreite ist vermutlich infolge eines zusätzlichen Beitrages deutlich verbreitert, weshalb die daraus extrahierte Kopplungsstärke  $\langle V_{\text{exp}}^{\text{PDI-TDI}} \rangle$  einen zu großen Wert besitzt. Ein ähnliches Verhalten wird auch für PDI-3Ph-TDI beobachtet (Abb. 4.39 (b)). Die experimentelle Analyse der Kopplungsstärke liefert einen mittleren Wert von  $72 \text{ cm}^{-1}$ , der mehr als 50% größer als die theoretische Vorhersage unter Berücksichtigung der vollen Coulomb-Wechselwirkung inklusive Brückeneffekten ist (Tab. 4.25).

Dass kohärente Beiträge ( $T_2^*$ ) durchaus Einfluss auf die EET-Dynamik in multichromophoren Systemen haben können, wurde kürzlich sowohl für konjugierte Polymere [78, 79] als auch photosynthetische Antennenproteine [80–83] bis hoch zu Raumtemperatur gezeigt. So könnten z.B. Kohärenzzerfälle, die nur in den verbrückten PDI-TDI-Verbindungen und nicht den isolierten Molekülen auftreten, einen signifikanten Einfluss auf die homogene Linienbreite bei tiefen Temperaturen besitzen. Die Kombination der wechselwirkenden Chromophore scheint dabei für den entsprechenden Effekt von großer Bedeutung zu sein, da für die *p*-Terphenylen-verbrückten PDI-Dimere D3 (Kapitel 4.2.5) bzw. D3\* (Kapitel A.2) kein solches Verhalten beobachtet wird. Darüber hinaus scheint der entsprechende Mechanismus nur bei tiefen Temperaturen wirksam. Für ein verwandtes PDI-TDI-System mit leicht unterschiedlicher Geometrie und größerem Chromophor-Chromophor-Abstand (PDI-7Ph-TDI, [74]) können die bei Raumtemperatur beobachteten Unterschiede zwischen Experiment und Förster-Theorie sehr gut damit

Tabelle 4.25: Vergleich der elektronischen Kopplungsstärken  $V^{\text{PDI-TDI}}$  und EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  bzw. Raten  $k_{\text{EET}}^{\text{exp}}$  für das hier untersuchte Molekül (TDI-PDI-TDI) und die verwandte DA-Verbindung (PDI-3Ph-TDI) [73–75, 195] in PMMA.

Vergleich	TDI-PDI-TDI	PDI-3Ph-TDI
$V^{\text{PDI-TDI}} / \text{cm}^{-1}$ [QC]	–	44 - 49
[Exp.]	$51 \pm 17$	$72 \pm 15$
$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle / \text{ps}$	$5.5 \pm 2.7$	$3.5 \pm 1.2$
$\langle k_{\text{EET}}^{\text{exp}} \rangle / \text{s}^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{11} \pm 1.5 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{11} \pm 1.1 \cdot 10^{11}$

erklärt werden, dass Letztere weder die vollen Coulomb-Kopplung noch Brückenbeiträge berücksichtigt [75].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der hier untersuchten ADA-Verbindung der EET-Prozess von der zentralen PDI-Einheit zu den beiden peripheren TDI-Chromophoren weder im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung noch bei Berücksichtigung der vollen elektronischen Kopplung (inklusive Brückenbeiträgen) vollständig beschrieben werden kann. Für eine genauere Bestimmung des zugrunde liegenden Mechanismus sind allerdings weitere Untersuchungen zwingend erforderlich. So könnten z.B. transiente Absorptionsmessungen eine Aussage über die EET-Dynamik von PDI zu TDI bei Raumtemperatur in Lösung geben. Weicht diese stark von den hier gefundenen Werten ab, ist ein Beitrag von kohärenten Prozessen zu den im Einzelmolekülexperiment gemessenen Linienbreiten sehr wahrscheinlich, da ihr Einfluss mit steigender Temperatur stark abnehmen bzw. verschwinden sollte.

#### 4.3.2.4 Fluoreszenzanregungsspektroskopie: EET zwischen den peripheren TDI-Chromophoren

Neben dem EET vom zentralen PDI zu den beiden TDIs wurde auch der Transferprozess zwischen den peripheren TDI-Chromophoren für insgesamt 211 Moleküle mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht. Unter den gewählten Anregungsbedingungen ( $\lambda_{\text{exc}} = 633\text{-}690 \text{ nm}$ ) verhält sich das Trichromophor nur noch wie ein Dimer und sollte aufgrund des großen geometrischen Abstandes ( $R_{\text{TDI-TDI}} = 6.8 \text{ nm}$ ) eine ähnliche Anregungscharakteristik wie die „schwach“ gekoppelten Moleküle der homologen Reihe aufweisen (vgl. Kapitel 4.2.3). Typische Beispiele für die beobachteten Spektrenformen sind in Abb. 4.40 gezeigt. Die Fluoreszenzanregungsspektren werden in ca. 96% der Fälle von den rein elektronischen (0,0)-Übergängen der TDI-Einheiten dominiert, die im

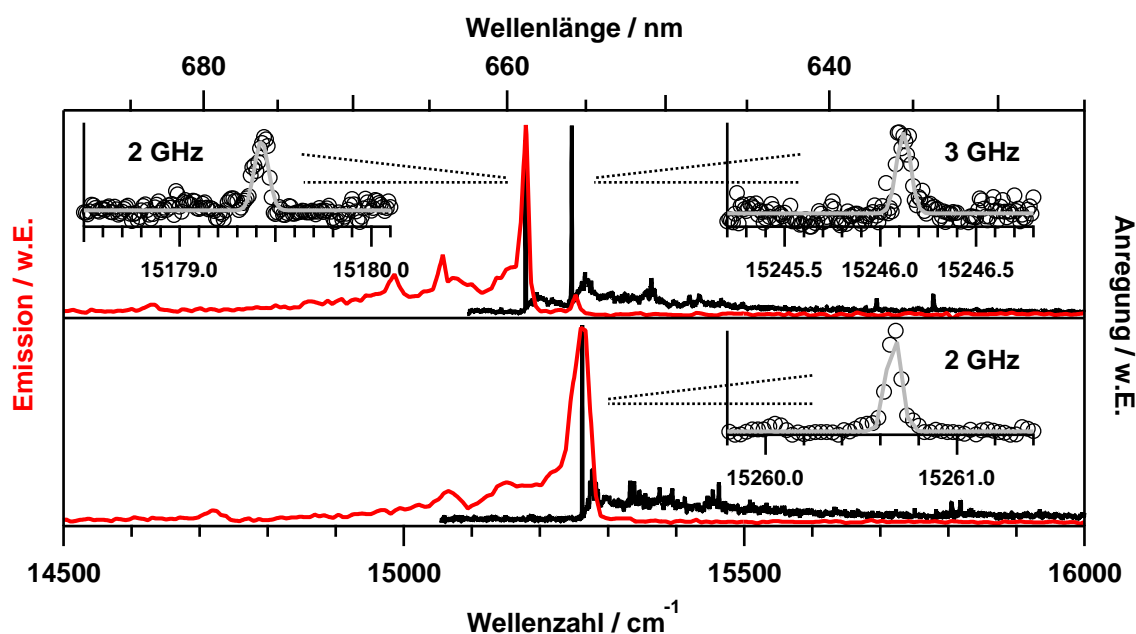


Abbildung 4.40: Typische Beispiele für Fluoreszenzanregungsspektren (2×ZPL: 62%, 1×ZPL: 34%) von TDI-PDI-TDI in PMMA ( $T = 1.2$  K) bei Abfrage der rein elektronischen (0,0)-Übergänge der peripheren TDI-Einheiten ( $I = 3-150$  W/cm<sup>2</sup>,  $t = 102.4$  s). Vergrößert sind die durch sukzessive Einengung des Anregungsbereiches aufgelösten Linienformen mit Gauß-Anpassungen gezeigt. Zusätzlich sind die in der Fluoreszenzemission gefundenen Spektren gegeben (rot).

Rahmen des Auflösungsvermögens mit den Maxima (falls vorhanden) der zugehörigen Emissionsspektren übereinstimmen. Nur ca. 4% der Moleküle zeigten keine Nullphononenlinien. Man findet für den Großteil der Moleküle (62%) zwei ZPLs in der Fluoreszenzanregung, während die 1×ZPL-Fälle wesentlich seltener vorkommen (34%). Die Anzahl der ZPLs pro Molekül ist dabei mit den unterschiedlichen Spektrenformen in der Fluoreszenzemission (2×TDI, 1×TDI) korreliert. 94% der 2×ZPL-Moleküle zeigten auch 2×TDI-Spektren mit identischen Übergangsenergien.

Allerdings verwundert der verhältnismäßig kleine Prozentsatz an 2×ZPL-Molekülen (62%) auf den ersten Blick, da in den Anregungs- im Gegensatz zu den Emissionsspektren alle Chromophore unabhängig von der Effizienz der EET-Prozesse zugänglich sein sollten. Die prozentuale Erhöhung im Vergleich zur 2×TDI-Statistik (54%) aus der Fluoreszenzemission scheint viel zu klein, um die für den EET-Prozess von PDI zu TDI gefundene Transferdynamik vollständig zu erklären (Abb. 4.35 (b)). Aufgrund der experimentellen Ergebnisse bezüglich der EET-Dynamik von PDI zu TDI und ihrer Unabhängigkeit von der Emissionsspektrenform (2×TDI, 1×TDI) wurde angenommen, dass der Großteil der 1×TDI-Spektren auf effizientem EET zwischen den TDI-Chromophoren beruht. Das Vorliegen nur noch ei-



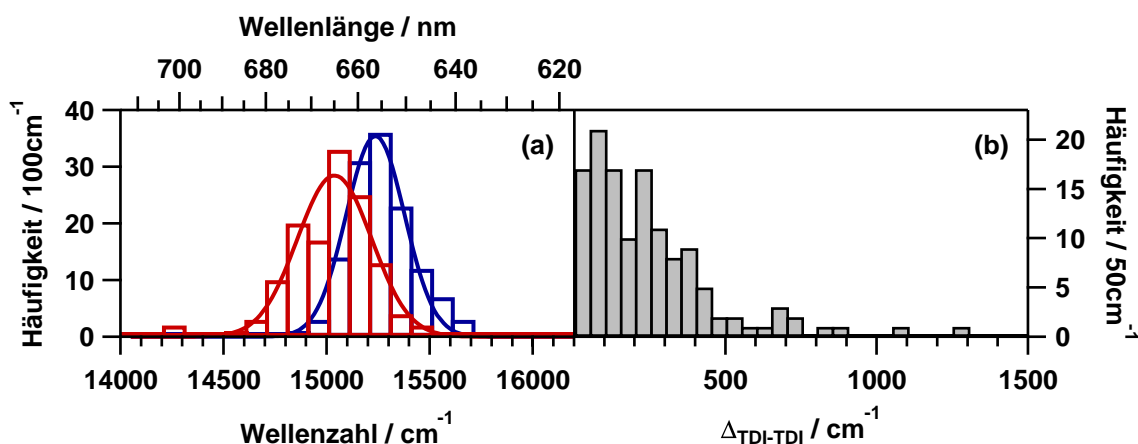


Abbildung 4.41: (a) Inhomogene Verteilungen der rein elektronischen (0,0)-Übergangsenergien der 2×ZPL-Anregungsspektren von TDI-PDI-TDI in PMMA bei Anregung der peripheren TDI-Einheiten [blau: Energiedonor, rot: Energieakzeptor]. Zusätzlich sind die angepassten Gaußfunktionen gegeben. (b) Aus den 2×ZPL-Anregungsspektren ermittelte Verteilung an spektralen Abständen  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}$  zwischen den beiden TDI-Chromophoren.

ner optisch aktiven TDI-Einheit wurde ausgeschlossen. Demnach sollten die Moleküle zwei rein elektronische (0,0)-Übergänge in den Anregungsspektren aufweisen, was wiederum gleichbedeutend mit einer deutlich größeren Wahrscheinlichkeit für diese Spektralform ist. Die Ursache für diese Unstimmigkeit ist zurzeit noch unklar. Eine mögliche Erklärung könnte eine große Zahl an „freien“ TDI-Chromophoren, verursacht durch die gewählte Syntheseroute [86], sein. Während bei Anregung mit 488 nm nur intakte ADA-Moleküle infolge direkter PDI-Absorption abgefragt werden, ist eine spektrale Unterscheidung zwischen TDI-Einheiten im Trichromophor und „unreagierte“ TDI-Vorstufe bei Verwendung von 633 nm nicht möglich. Letztere besitzt sowohl in der Emission als auch Anregung nur einen rein elektronischen (0,0)-Übergang, was die Diskrepanz zwischen der erwarteten und der experimentell in den Anregungsspektren gefundenen 2×ZPL-Anzahl erklären könnte.

Bei Vergleich der 2×ZPL-Anregungsspektren aus Abb. 4.40 mit den für die homologe Reihe (Kapitel 4.2.3) aufgenommenen (Abb. 4.12 (a)) fällt auf, dass der hochenergetische (0,0)-Übergang weder verbreitert ist noch ein Lorentzprofil besitzt. Seine Linienform kann analog zur niederenergetischen ZPL in guter Näherung mithilfe einer Gaußfunktion beschrieben werden, deren Halbwertsbreite der Linienbreite des Farbstofflasers entspricht ( $\Delta_L \approx 2\text{-}3$  GHz). Die Ursache für das stark unterschiedliche Verhalten liegt in der Zeitskala des zugrunde liegenden EET-Prozesses begründet. Der EET verläuft infolge des großen Abstandes zwischen den beiden TDI-Chromophoren, wenn auch immer noch vergleichsweise effizient, zu langsam, als dass er im gewählten Betriebsmodus des Farbstofflasers (Kapitel

Tabelle 4.26: Erwartungswerte  $\langle \nu_0 \rangle$  und Halbwertsbreiten FWHM, die mittels Anpassung einer Gaußfunktion an die in Abb. 4.41 (a) gezeigten Verteilungen der  $2 \times$ ZPL-Anregungsspektren erhalten wurden. Darüber hinaus ist auch noch der Mittelwert mit Standardabweichung für die jeweiligen spektralen Abstände  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}$  zwischen den beiden TDI-Chromophoren gegeben.

$2 \times$ ZPL-Spektren	TDI-Donor	TDI-Akzeptor
$\langle \nu_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	15235	15040
FWHM / $\text{cm}^{-1}$	335	425
$\langle \Delta_{\text{TDI-TDI}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	$245 \pm 215$	

3.1.2) aufgelöst werden kann. Bei Abfrage des hochenergetischen (0,0)-Übergangs wird wie beim Energieakzeptor einzig das Profil der Anregungslichtquelle abgebildet. Demnach kann die EET-Dynamik zwischen den peripheren TDI-Einheiten nicht direkt mit der Fluoreszenzanregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Es kann lediglich eine obere Grenze für den entsprechenden Prozess angegeben werden. Nach Gl. 2.21 folgt für eine maximale Auflösung von ca. 3 GHz, dass der EET zwischen den beiden TDIs mit einer Transferzeit  $\tau_{\text{EET}}^{\text{TDI-TDI}}$  langsamer als 50 ps erfolgen muss.

Die Verteilungen der rein elektronischen (0,0)-Übergangsenergien der  $2 \times$ ZPL-Anregungsspektren sind in Abb. 4.41 (a) gezeigt. Die jeweiligen Erwartungswerte und Halbwertsbreiten sind in Tab. 4.26 zusammengefasst. Sie stimmen sehr gut mit den bei Anregung der zentralen PDI-Einheit gefundenen Verteilungen in der Fluoreszenzemission überein (Abb. 4.32 (b)). Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass das im Experiment beobachtete spektroskopische Verhalten unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge ist und ausschließlich von der EET-Dynamik zwischen den einzelnen Chromophoren bestimmt wird. Die relativen Intensitäten der ZPLs in der Fluoreszenzanregung besitzen, im Gegensatz zu den Emissionsspektren (Abb. 4.31), keinerlei Aussagekraft bzgl. der Effizienz der zugrunde liegenden EET-Prozesse. Sie variieren mitunter stark von Molekül zu Molekül, was auf eine unzureichende Zahl an Datenpunkten für die Auflösung der elektronischen Übergänge zurückgeführt wird. Die aus den  $2 \times$ ZPL-Spektren ermittelte Verteilung an spektralen Abständen  $\Delta_{\text{TDI-TDI}}$  zwischen den beiden TDI-Chromophoren ist in Abb. 4.41 (b) gezeigt. Sie stimmt gut mit der aus den  $2 \times$ TDI-Spektren in der Emission erhaltenen Verteilung überein (Abb. 4.33 (a)). Die Mittelwerte  $\langle \Delta_{\text{TDI-TDI}} \rangle$  weichen um nur ca. 15% voneinander ab (vgl. Tabn. 4.22 und 4.26).

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch der Frage nach dem zugrunde liegenden Mechanismus für den EET-Prozess zwischen den peripheren TDI-Chromophoren

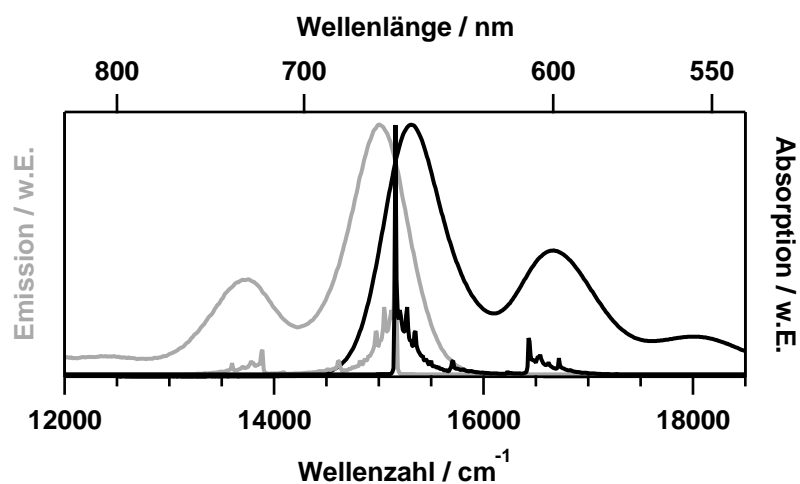


Abbildung 4.42: Für die Förster-Simulation des EET zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten verwendeten Masterspektren der zugrunde liegenden Monomer-Einheiten (pP-TDI-pP). Zusätzlich sind die entsprechenden Lösungsspektren in Toluol gegeben.

nachgegangen werden. Wie zuvor ausführlich dargelegt, erlauben die im Spektralbereich des rein elektronischen (0,0)-Übergangs aufgenommenen Fluoreszenz-anregungsspektren (Abb. 4.40), im Gegensatz zum Transferprozess zwischen PDI und TDI, keine Bestimmung der EET-Dynamik. In quantenchemischen Studien konnte gezeigt werden, dass für eine kollineare Anordnung der Übergangsdipole und geometrische Abstände in der hier vorliegenden Größenordnung (ca. 7 nm) die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Ryleneimid-Chromophoren fast ausschließlich von dem führenden Term der Multipolentwicklung bestimmt wird [75, 87]. Da die Polarisierbarkeit der Brücke nur einen geringen Einfluss auf die entsprechende Dipol-Dipol-Kopplungsstärke besitzt (ca. 5%), sollte die Förster-Theorie eine adäquate Beschreibung des zugrunde liegenden EET-Prozesses liefern. Die Anwendung der Punkt-Dipol-Näherung nach Gl. 2.59 erfolgte analog der zuvor ausführlich in Kapitel 4.2.5 beschriebenen Vorgehensweise. Dabei wurden folgende Parameter angenommen:  $R_{\text{TDI-TDI}} = 6.8 \text{ nm}$ ,  $\kappa^2 = 4$ ,  $\phi_{\text{fl}}^{\text{D}} = 0.72$  [109],  $\tau_{\text{fl}}^{\text{D}} = 3.1 \text{ ns}$  [109],  $n = 1.49$ . Die für die Berechnung des jeweiligen Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$  verwendeten Masterspektren sind in Abb. 4.42 gezeigt. Die resultierende Verteilung ist in Abb. 4.43 (a) gezeigt. Sowohl ihr Maximum ( $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} = 175 \text{ ps}$ ) als auch der zugehörige Mittelwerte ( $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle = 290 \text{ ps}$ ) sind in Einklang mit den in den Anregungsspektren gefundenen laser-limitierten Linienbreiten (vgl. Abb. 4.40). Die zugehörige EET-Effizienz  $\phi_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  kann nach Gl. 4.10 direkt aus dem geometrischen Abstand der Chromophore  $R_{\text{TDI-TDI}}$  und dem jeweiligen Förster-Radius  $R_0$  (Gl. 2.61) ermittelt werden [149]:

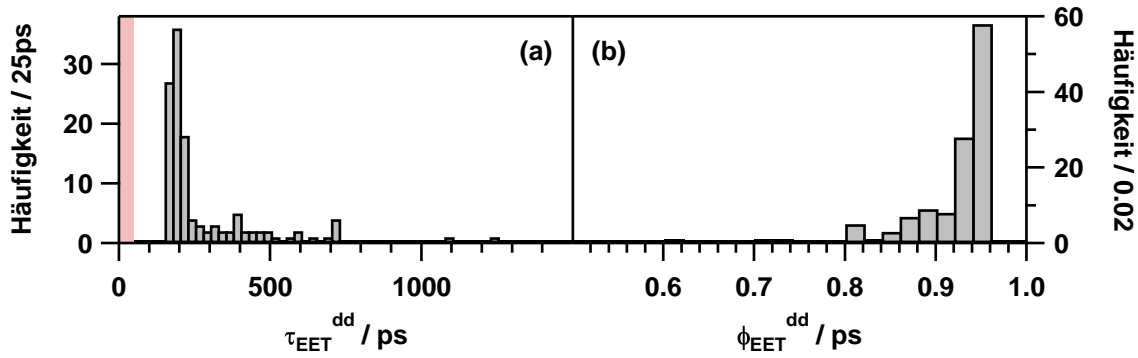


Abbildung 4.43: Im Rahmen der Förster-Theorie zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten in TDI-PDI-TDI vorhergesagte (a) EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}^{\text{dd}}$  und (b) EET-Effizienzen  $\phi_{\text{EET}}^{\text{dd}}$ . Die Mittelwerte und Standardabweichung betragen  $\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle = (290 \pm 235)$  ps bzw.  $\langle \phi_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle = 0.91 \pm 0.06$ . Der im Breitbandbetrieb des Farbstofflasers auflösbare Zeitbereich ist rötlich eingezeichnet.

$$\phi_{\text{EET}}^{\text{dd}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_{\text{TDI-TDI}}}{R_0}\right)^6} \quad (4.27)$$

Die entsprechende Verteilung ist in Abb. 4.43 (b) gezeigt. Dabei fällt auf, dass trotz der großen Entfernung zwischen Energiedonor und -akzeptor immer noch eine Transfereffizienz von mehr als 90% vorhergesagt wird. Demnach verbleibt im Mittel nur eine von zehn Anregungen auf dem Donor-Chromophor. Der Großteil wird strahlungslos auf die niederenergetische TDI-Einheit übertragen, von wo die Emission stattfindet. Ein solches Verhalten wird qualitativ auch in den Fluoreszenzemissionsspektren beobachtet (Abb. 4.33). Hier ist das Intensitätsverhältnis eindeutig zu Gunsten des Akzeptor-Chromophors verschoben, was allerdings noch keinen Beweis für das Vorliegen des Förster-Mechanismus darstellt.

Eine qualitative Abschätzung über die Gültigkeit der Förster-Theorie kann mithilfe eines einfachen Modells basierend auf den unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten der beiden TDI-Chromophore in den Emissionsspektren erfolgen. Diese sollten eine direkte Folge des EET-Prozesses zwischen den peripheren TDI-Einheiten sein. Die verwendete Anregungswellenlänge ist dabei nur für das ursprüngliche Anregungsverhältnis  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^0 / I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^0$  vor Ablauf des EET-Prozesses verantwortlich. Während bei der Verwendung von  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm die Ausgangssituation durch effizienten EET von der zentralen PDI-Einheit hergestellt wird, werden bei  $\lambda_{\text{exc}} = 633$  nm die TDI-Einheiten direkt angeregt (Abb. 4.44). Im ersten Fall wird das Verhältnis der Populationen der TDI-Chromophore durch den spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$  zwischen PDI und TDI bestimmt wird, wogegen bei Letzterem ihr jeweiliger Absorptionsquerschnitt entscheidend ist. Die Berücksichtigung dieser Tatsache gelingt mithilfe der zuvor für die Analyse des EET-Prozesses zwischen PDI und TDI berechneten

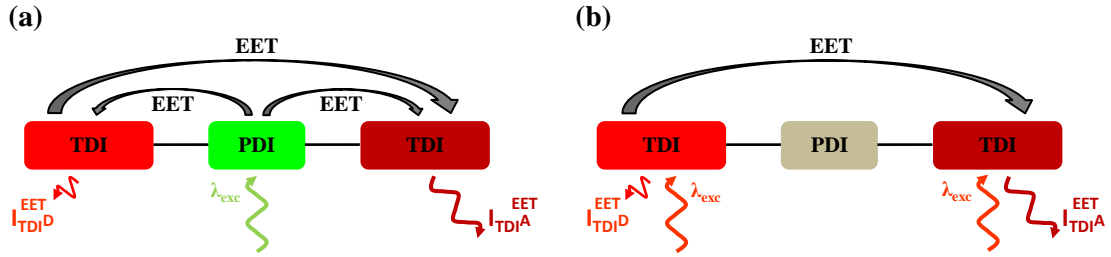


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung der verschiedenen Anregungsarten der beiden peripheren TDI-Chromophore: (a) durch effizienten EET nach Anregung der zentralen PDI-Einheit mit  $\lambda_{exc} = 488$  nm, (b) durch direkte Anregung mit  $\lambda_{exc} = 633$  nm.

Überlappungsintegrale bzw. anhand des simulierten Absorptionsspektrums (Abb. 4.42), dessen jeweilige spektrale Position an die der (0,0)-Übergänge angepasst worden war. Im nächsten Schritt wird dann der EET-Prozess zwischen den peripheren TDI-Einheiten im Rahmen des Förster-Modells betrachtet. Dabei gilt es zu beachten, dass infolge der experimentellen Durchführung bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2$  K) nur EET von hoch- zu niederenergetischem TDI erfolgen kann (vgl. Abb. 4.28). Daraus resultiert eine Zunahme der Anregungspopulation am Akzeptor  $I_{TDI^A}^{EET}$  auf Kosten des Donors  $I_{TDI^D}^{EET}$ :

$$I_{TDI^A}^{EET} = I_{TDI^A}^0 + \phi_{EET}^{dd} \cdot I_{TDI^D}^0 \quad (4.28)$$

$$I_{TDI^D}^{EET} = (1 - \phi_{EET}^{dd}) \cdot I_{TDI^D}^0 \quad (4.29)$$

Unter der Annahme identischer Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_f$  für beide TDI-Chromophore ist das Verhältnis  $I_{TDI^A}^{EET}/I_{TDI^D}^{EET}$  direkt proportional zum Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten.

In Abb. 4.45 sind die im Rahmen dieses einfachen Modells erwarteten Intensitätsverhältnisse gegen die im Experiment gefundenen Werte aufgetragen. Für den Fall einer perfekten Beschreibung der experimentellen Gegebenheiten sollten alle Wertepaare auf der ersten Winkelhalbierenden liegen. Der direkte Vergleich zeigt, dass die einzelnen Einträge mitunter stark von diesem idealen Verhalten abweichen bzw. einer großen Streuung unterliegen. Um zu überprüfen, ob die jeweiligen Wertepaare trotzdem einen linearen Zusammenhang besitzen, wurde eine Korrelationsanalyse nach Pearson durchgeführt [192]:

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \sqrt{N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (4.30)$$

Der Korrelationskoeffizient  $r$  kann dabei Werte im Bereich  $[-1; +1]$  annehmen, wo-

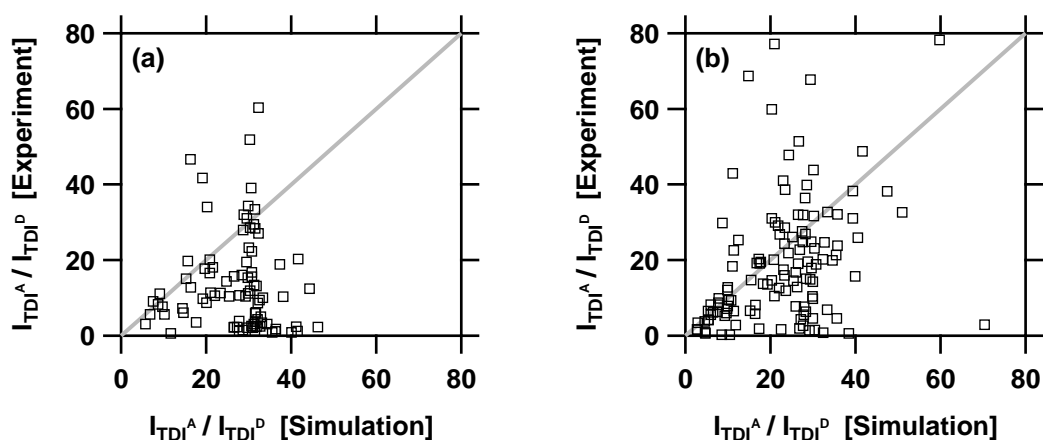


Abbildung 4.45: Korrelationsdiagramme der aus den gemessenen Fluoreszenzspektren erhaltenen Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^{\text{EET}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^{\text{EET}}$  gegen die im Rahmen des Modells erwarteten Werte: (a)  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$

bei man für  $r = +1$  ( $r = -1$ ) von einer perfekten Korrelation (Anti-Korrelation) zwischen den Daten spricht, während für  $r = 0$  keine lineare Korrelation existiert. Für Werte  $-1 < r < +1$  ist keine direkte Aussage möglich. In diesen Fällen bedient man sich der sogenannten Irrtumswahrscheinlichkeit  $P$ , die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit die betrachteten Wertepaare nicht korreliert sind [109]. Die für die Korrelationsauftragungen aus Abb. 4.45 erhaltenen Werte für  $r$  und  $P$  sind in Tab. 4.27 gegeben. Daraus folgt, dass die Wertepaare bei Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  eindeutig keine lineare Korrelation aufweisen. Anders verhält es sich für die direkte Anregung der peripheren TDI-Einheiten mit  $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ . Obwohl die Daten einer starken Streuung unterliegen, besitzen sie mit großer Wahrscheinlichkeit einen linearen Zusammenhang. Im Vergleich zur Winkelhalbierenden sind sie aber tendenziell zu kleineren Werten verschoben. Demnach überschätzen die im Rahmen des einfachen Modells erwarteten Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^{\text{EET}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^{\text{EET}}$  die experimentellen Gegebenheiten. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den zugehörigen Mittelwerten wider, die eindeutig zu größeren Werten verschoben sind (Tab. 4.27). Ein ähnliches Verhalten wird auch bei Anregung der zentralen PDI-Einheit mit  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  gefunden, was eine geringere Effizienz  $\phi_{\text{EET}}$  des Transferprozesses zwischen den peripheren TDI-Einheiten als vom Modell angenommen nahelegt.

Allerdings darf den gefundenen Unterschieden keine allzu große Bedeutung in Bezug auf die Gültigkeit des Förster-Mechanismus für den EET-Prozess zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten zugeschrieben werden. Der Einfluss höherer Multipolterme sollte sich für die vorliegende Geometrie der Chromophore genau in die entgegengesetzte Richtung auswirken und zu einer erhöhten Trans-

Tabelle 4.27: Vergleich des Korrelationskoeffizient  $r$ , der Irrtumswahrscheinlichkeit  $P$  und der Mittelwerte mit Standardabweichungen der Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^{\text{EET}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^{\text{EET}}$  für die verschiedenen Anregungsarten (Abb. 4.44).

Vergleich	$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$
$r$	-0.02	0.36
$P$	85.92%	0.01%
$I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^{\text{EET}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^{\text{EET}}$ [Exp.]	$13.5 \pm 12.6$	$18.9 \pm 16.4$
$I_{\text{TDI}^{\text{A}}}^{\text{EET}}/I_{\text{TDI}^{\text{D}}}^{\text{EET}}$ [Sim.]	$27.2 \pm 8.8$	$22.7 \pm 11.9$

ferreffizienz im Vergleich zur Punkt-Dipol-Näherung führen [75]. Wesentlich wahrscheinlicher sind Diskrepanzen infolge der Einfachheit des zugrunde liegenden Modells bzw. den damit verbundenen Annahmen. So können z.B. die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_{\text{fl}}$  der einzelnen TDI-Einheiten, bedingt durch unterschiedliche Chromophorumgebungen, durchaus starke Variationen aufweisen. Darüber hinaus scheint die Annahme einer perfekt kollinearen Anordnung der Übergangsdipole ( $\kappa^2 = 4$ ) aufgrund des sehr großen Abstandes zwischen Donor- und Akzeptor nicht mehr gerechtfertigt. Für das verwandte DA-System PDI-3Ph-TDI (Abb. 4.3) wurde bereits eine mittlere Abweichung von der Kollinearität von ca.  $20^\circ$  gemessen [70, 72, 87]. Derartige Abweichungen sollten mit steigendem geometrischen Abstand noch weiter zunehmen. Darüber hinaus müssen auch Unsicherheiten bzgl. der Bestimmung des experimentellen Intensitätsverhältnisses berücksichtigt werden. So besitzen die aufgenommen Fluoreszenzemissionsspektren im Gegensatz zu den Modellberechnungen ein endliches SNR, was im Grenzfall großer Intensitätsunterschiede zwischen den TDI-Chromophoren zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Verhältnisse führt. Dieser Effekt könnte auch die tendenzielle Verschiebung der simulierten im Vergleich zu den experimentellen Daten erklären (Tab. 4.27). Allerdings ist eine quantitative Bestimmung der Auswirkungen des endlichen SNR auf die experimentellen Daten schwierig, weshalb keine eindeutige Aussage bzgl. der Gültigkeit des Förster-Theorie für den EET-Prozess zwischen den peripheren TDI-Einheiten getroffen werden kann. Auf der anderen Seite werden aber, im Gegensatz zum Transferprozess von PDI nach TDI, auch keine Hinweise für ein Versagen der Punkt-Dipol-Näherung gefunden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in der untersuchten ADA-Verbindung neben dem erwarteten EET-Prozess von PDI zu TDI, auch noch sehr effizienter Energietransfer zwischen den beiden peripheren TDI-Einheiten stattfindet. Während Raumtemperatur-Untersuchungen nur qualitative Hinweise für Letzteren geben [87], kann er mithilfe der Tieftemperatur-Einzelmolekül-

spektroskopie nachgewiesen werden. Diese erlaubt auch die Angabe einer oberen Grenze für die zugrunde liegende EET-Dynamik. Die hohe Effizienz dieses EET-Prozesses hat zur Folge, dass bei tiefen Temperaturen die Anregungsenergie vorwiegend an einem der beiden Akzeptor-Chromophoren (TDI) lokalisiert wird. Die Energie wird bei Anregung des Donors (PDI) allerdings nicht zwangsläufig unidirektional zum Ziel transportiert. Bei Gewährleistung einer einzigen Anregung auf dem untersuchten Molekül wird sie im ersten Schritt zu einer der beiden peripheren TDI-Einheiten transferiert, bevor sie gegebenenfalls in einem zweiten Schritt effizient zum niederenergetischsten Chromophor weitergeleitet wird. Ein Teil der Anregungsenergie umläuft sozusagen einmal das gesamte Molekül, bevor sie wieder emittiert wird. Zu welchem der beiden TDI-Einheiten die Energie letztendlich übertragen wird, hängt dabei ausschließlich von der unmittelbaren Molekülumgebung ab.



# 5

## Thermische Besetzung molekularer Schwingungszustände: Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall

Die Temperatur ist eine fundamentale Eigenschaft der Materie, deren Kenntnis in vielen Bereichen der Natur und Technik von großer Bedeutung ist. Seit der Erfindung des ersten Instrumentes für ihre Bestimmung im Jahre 1593 durch Galileo Galilei hat sich ihre exakte Messung zu einer Herausforderung für die moderne Wissenschaft entwickelt [211]. Im Allgemeinen unterscheidet man dabei die Methoden nach dem Wissensstand über die den Messgrößen zugrunde liegenden physikalischen Eigenschaften. Sind diese gut bekannt, kann die damit verbundene Temperatur direkt ohne Zuhilfenahme anderer Größen aus ihnen erhalten werden (primäres Thermometer, z.B. Gasthermometer), wogegen im Falle eines sekundären Thermometers die Bestimmung nur nach vorheriger Kalibrierung erfolgen kann (z.B. Widerstandsthermometer).

Die vergangenen Jahrzehnte waren in allen Bereichen der Naturwissenschaft und Technik von einer zunehmenden Miniaturisierung und dem Vordringen in molekulare und atomare Größenordnungen geprägt. Damit einhergehend mussten sich auch die jeweiligen Untersuchungsmethoden weiterentwickeln. So rückten z.B. temperaturabhängige Prozesse in den Fokus des Interesses, die nicht mehr mit den

konventionellen Verfahren erfasst werden konnten. Als Beispiel dafür sei an dieser Stelle das Auffinden von überhitzten Stellen in mikroelektronischen Schaltkreisen genannt, die die Funktion der entsprechenden Geräte stark beeinflussen können [212]. Darüber hinaus ist ein hohes räumliches Auflösungsvermögen in der Temperaturmessung auch für die Untersuchung von biologischen Abläufen von großer Bedeutung, da hier bereits Temperaturunterschiede im Bereich einiger weniger °C über die Funktion einzelner Zellen entscheiden können [89, 90, 93]. Als eine vielversprechende Methode hat sich in diesem Zusammenhang die Fluoreszenzthermometrie erwiesen, die die absolute Temperatur anhand der Fluoreszenzintensität bestimmter optischer Übergänge in Selten-Erd-Ionen [213–215] bzw. organischen Farbstoffmolekülen [94–96] infolge der thermischen Besetzung der zugrunde liegenden Zustände misst. Ihr Vorteil gegenüber anderen Techniken besteht in der Tatsache, dass die Temperaturmessung mithilfe von optischen Methoden erfolgt. Da das räumliche Auflösungsvermögen nur von der jeweiligen Wellenlänge abhängt, ist eine Miniaturisierung, ohne die Einführung einer äußeren Störung durch die Temperaturmessung (*heat sink*), bis in den sub  $\mu\text{m}$ -Bereich ohne weiteres möglich. So wurde die Fluoreszenzthermometrie z.B. bereits erfolgreich zur Temperaturbestimmung in biologischen Zellen [91–93] eingesetzt. Allerdings handelt es sich dabei, trotz des beugungslimitierten Auflösungsvermögens, immer noch um eine Ensemblemethode, da die Fluoreszenzeigenschaften vieler Moleküle bzw. Teilchen zur Messung der Temperatur herangezogen wurden. Eine weitere Verbesserung der lokalen Sensitivität kann durch die Reduzierung der Zahl an verwendeten Messsonden realisiert werden. Das ultimative Limit stellt in diesem Zusammenhang die erfolgreiche Übertragung des Messprinzips auf die Einzelmolekülebene dar.

Grundvoraussetzung dafür ist der experimentelle Nachweis der thermischen Besetzung der molekularen Schwingungszustände am einzelnen Molekül. Dies kann durch die Detektion von anti-Stokes-Fluoreszenz im Rahmen von Ein-Photonen-Absorptionsprozessen realisiert werden [94–96]. Darüber hinaus muss die Existenz eines hohen und stabilen Fluoreszenzsignals über einen großen Zeit- und Temperaturbereich gewährleistet sein. Mit anderen Worten, die Chromophore sollten neben einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute nur eine geringe Tendenz zum Photobleichen besitzen. Diese beiden Voraussetzungen werden in guter Näherung von der Klasse der Rylenefarbstoffe erfüllt (vgl. Kapitel 4.1). Darüber hinaus muss das untersuchte Probensystem zusätzlich eine möglichst geringe zeitliche Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften, wie Fluoreszenzblinking und spektrale Diffusion, aufweisen. Die zuvor für die Untersuchungen der multichromophoren

---

Systeme verwendeten PMMA-Filme stellen sich aufgrund ihres amorphen Charakters und ihrer Wechselwirkungen mit den Gastmolekülen als ungeeignet dafür heraus [40, 47, 109]. Die Verringerung des Einflusses von spektraler Diffusion gelingt durch den Einsatz kristalliner Wirtsmaterialien (vgl. Kapitel 2.2.3). Als vielversprechend für die erfolgreiche Realisierung der Temperaturmessung am einzelnen Molekül zeigte sich das vielleicht am besten charakterisierte Wirts-Gast-System in der Einzelmolekülspektroskopie: Terrylen eingelagert in einen *p*-Terphenyl-Kristall. Neben einer hohen Fluoreszenzintensität zeichnet es sich durch eine überaus hohe Photo- und spektrale Stabilität von kryogenen Bedingungen [41, 97, 98] bis hoch zu Raumtemperatur [18, 99] aus. Diese einzigartige Kombination an spektroskopischen Eigenschaften eröffnete die Möglichkeit zahlreicher neuer experimenteller Beobachtungen [9, 11, 18, 49]. Das spektrale Verhalten ist dabei direkt mit der Struktur des Probensystems verbunden, die im Folgenden näher erläutert wird (Kapitel 5.1). Anschließend wird das allgemeine Messprinzip der Fluoreszenzthermometrie vorgestellt und die Grundvoraussetzung für seine Übertragung auf Einzelmolekülebene, die Absorption aus thermisch angeregten Molekülzuständen, für Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall am einzelnen Molekül nachgewiesen (Kapitel 5.2). In Kapitel 5.3 wird die mit der thermischen Besetzung verbundene Temperaturabhängigkeit im Detail untersucht und abschließend das Potential für die Anwendung als Einzelmolekülthermometer diskutiert.

## 5.1 Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall

### 5.1.1 Der Farbstoff Terrylen

Der Farbstoff Terrylen ( $C_{30}H_{16}$ ) ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der aus drei *peri*-kondensierten Naphthalin-Einheiten besteht und somit ebenfalls der Klasse der Rylene angehört (Abb. 5.1 (a)). Sein Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment verlaufen analog zu den PDI- und TDI-Derivaten aus Kapitel 4 entlang der molekularen Hauptachse [216]. Die Anwendbarkeit von Terrylen in der Einzelmolekülspektroskopie beruht, wie für die meisten Rylene, auf seinen überaus günstigen photophysikalischen Eigenschaften. Es überzeugt durch einen hohen Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon_A \approx 10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [217]) und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ( $\phi_{fl} = 0.7$  [218]) in Lösung.

### 5.1.2 Die Eigenschaften von kristallinem *p*-Terphenyl

Der Kristallbildner *p*-Terphenyl besteht aus drei Phenylringen, die in *para*-Position miteinander verknüpft sind (Abb. 5.1 (b)). Seine Struktur wird in der Gasphase von zwei gegenläufigen Tendenzen beeinflusst. Während die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen eine planare Anordnung der Phenylringe begünstigt, bewirkt die sterische Hinderung zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen eine Verdrillung der Phenylringe gegeneinander [219]. Durch zusätzliche Packungskräfte im Kristallgitter wird die Bewegungsfreiheit des mittleren Phenylringes stark eingeschränkt, was zu einer Librationsbewegung in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential führt, dessen Minima einer Verdrehung des zentralen Ringes um  $\pm 13^\circ$  aus der Molekülebene entsprechen [220]. Bei Raumtemperatur geschieht dieser Übergang so schnell, dass die *p*-Terphenyl-Moleküle in Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten pseudo-planar erscheinen [221]. Die resultierende Kristallstruktur ist monoklin ( $P2_1/a$ ) mit zwei nichtäquivalenten Molekülen pro Elementarzelle ( $a = 8.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.6 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$ ). Entlang der *c*-Achse ist der Kristall aus schwach gebundenen Schichten aufgebaut. Innerhalb jeder dieser Schichten sind die Moleküle in abwechselnden Reihen  $\pm 32.7^\circ$  gegen die kristallographische *b*-Achse verkippt. Die Projektion dieser Struktur auf die (*a*,*b*)-Fläche des Kristalls ist in Abb. 5.1 (c) dargestellt.

Bei 193 K findet ein Phasenübergang von der (dynamisch) ungeordneten Hochtemperatur- zur geordneten Tieftemperaturmodifikation statt [220, 222]. Die Moleküle werden in einer von zwei nicht-planaren Konformationen stabilisiert, die

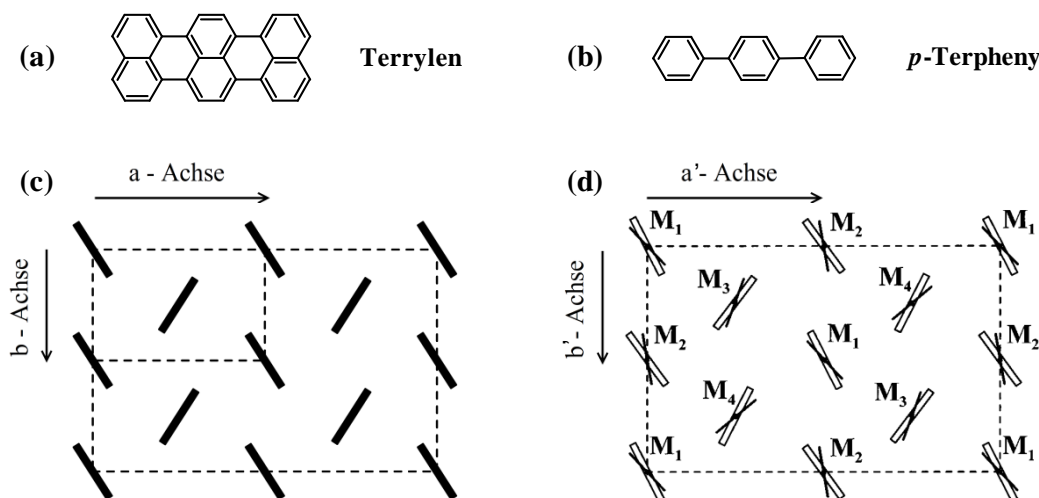


Abbildung 5.1: Strukturformeln des Farbstoffs Terrylen (a) und des Matrix-Moleküls *p*-Terphenyl (b). Darüber hinaus sind die Elementarzellen der *p*-Terphenyl-Kristalle in der (dynamisch) ungeordneten Hochtemperatur- (c) sowie der geordneten Tieftemperaturmodifikation (d) in der Projektion auf die kristallographische (a,b)- bzw. (a',b')-Ebene gegeben (nach [158]). (c) Die monokline Elementarzelle enthält zwei nichtäquivalente Moleküle, die mit ihrer langen Achse nahezu parallel zur c-Achse liegen. Die Abbildung zeigt einen größeren Ausschnitt von 2x2 Elementarzellen, um den Vergleich mit (d) zu erleichtern (nach [221]). (d) Die pseudo-monokline Elementarzelle enthält vier nichtäquivalente Moleküle die mit M<sub>1</sub> bis M<sub>4</sub> bezeichnet werden. Die nicht ausgefüllten Rechtecke geben die Orientierung der beiden äußeren Phenylringe, die dünnen Striche entsprechend die des mittleren Ringes an. Es existieren zwei mögliche Domänen, die über eine Gleitspiegelebene miteinander verknüpft und gleich wahrscheinlich sind [220, 222].

den Minima des Doppelmuldenpotentials entsprechen. Der zentrale Phenylring ist jetzt gegen die äußeren Ringe in entgegengesetzter Richtung verdreht. Die resultierende Kristallstruktur ist triklin ( $P\bar{1}$ ) mit vier nichtäquivalenten Molekülen pro Elementarzelle, deren Positionen (Einbaulagen) mit M<sub>1</sub> bis M<sub>4</sub> bezeichnet werden. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Hochtemperaturmodifikation haben die Autoren von [220, 222] für die Tieftemperaturphase statt der triklinen eine pseudo-monokline Elementarzelle gewählt, die acht Moleküle enthält ( $a' = 16.0 \text{ \AA}$ ,  $b' = 11.1 \text{ \AA}$ ,  $c' = 13.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta' = 92^\circ$ ). Die Projektion der Molekülachsen M und M' auf die (a',b')-Fläche des Kristalls ist in Abb. 5.1 (d) dargestellt. Die vier Moleküle unterscheiden sich sowohl durch den Winkel, den die Ebene der koplanaren, äußeren Phenylringe (M-Achse) zur b'-Achse des Kristalls einnimmt als auch durch den Diederwinkel zwischen dem mittleren (M'-Achse) und den beiden äußeren Ringen. Die langen Achsen der Moleküle bleiben zueinander parallel und schließen mit der c'-Achse einen Winkel von  $15^\circ$  ein, d.h. die Moleküle liegen mit ihrer langen Achse fast senkrecht zur (a',b')-Fläche des Kristalls.

### 5.1.3 Das Wirts-Gast-System

Terrylen dotierte *p*-Terphenyl-Kristalle können durch Sublimation einer Mischung beider Komponenten hergestellt werden (vgl. Kapitel 3.4.1). Dabei herrschte lange Zeit Ungewissheit über die Art und Weise des Dotierungsschemas, das letztendlich durch die Kombination von quantenchemischen Modellen [223] mit den im Experiment gefundenen Polarisationsseigenschaften [153, 158] und Stark-Verschiebungen [224] aufgeklärt werden konnte. Danach geht man davon aus, dass trotz des beträchtlichen Größenunterschied zwischen Terrylen und *p*-Terphenyl entlang der kurzen molekularen Achse (Abb. 5.1 (a), (b)) nur eine *p*-Terphenyl-Einheit des Kristallgitters durch ein Terrylen-Molekül, auf Kosten einer starken Abweichung von der idealen Kristallstruktur in seiner unmittelbaren Umgebung, ersetzt wird [158]. Daraus resultieren bei Raumtemperatur zwei verschiedene und bei tiefen Temperaturen vier verschiedene Einbaulagen (vgl. Abb. 5.1 (c), (d)). Die Substitution erfolgt dabei mit der Längsachse der Chromophore parallel zur Längsachse der Matrix-Moleküle [216]. Da aber das Übergangsdipolmoment im Terrylen entlang seiner molekularen Hauptachse verläuft, steht es annähernd senkrecht zur (a,b)- bzw. (a',b')-Ebene der Elementarzelle und somit auch zur großen Fläche des Kristallplättchens (siehe Kapitel 3.4.1). Dies wiederum ist eine ungünstige Ausrichtung der Moleküle in der Probe, da infolge der Anregungsgeometrie und des Einbaus der Probe in das Mikroskop (Kapitel 3.2) der Laserstrahl diese Fläche senkrecht trifft. Da im Experiment nur die transversale Komponente des linear polarisierten Anregungslichtes verwendet wurde, kann sein elektrisches Wechselfeld nur schwach mit dem Übergangsdipolmoment des Terrylens wechselwirken, was vergleichsweise hohe Anregungsintensitäten bedingt. Dieser Nachteil wird aber wieder von den guten photophysikalischen Eigenschaften der Terrylen-Moleküle aufgewogen und erweist sich folglich nicht als Problem. Im Nachfolgenden wird das Probensystem Terrylen in *p*-Terphenyl mit Te/pTp abgekürzt.

## 5.2 Anti-Stokes-Fluoreszenz einzelner Moleküle

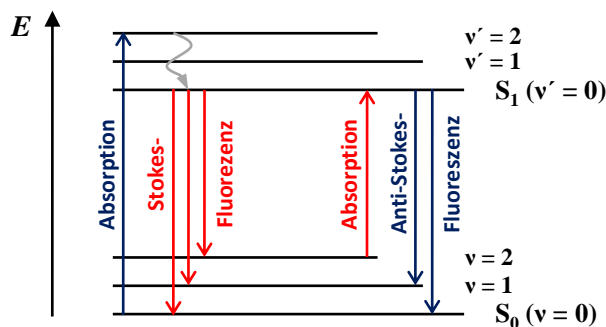


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Ursprungs von Stokes- und anti-Stokes-Fluoreszenz. Letztere stammt von Ein-Photonen-Absorptionsprozessen aus höheren Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes, die aufgrund der Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) thermisch besetzt sind (*hot band absorption*, HBA).

Die Fluoreszenzthermometrie basiert allgemein auf der Messung der thermischen Besetzung von molekularen Schwingungszuständen. Das Besetzungsverhältnis des elektronischen Grundzustandes  $\langle N_{0,0} \rangle$  zu höher angeregten Zuständen  $\langle N_{0,j} \rangle$  wird im thermischen Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) bestimmt. Es gilt [102]:

$$\frac{\langle N_{0,0} \rangle}{\langle N_{0,j} \rangle} = \frac{P_0}{P_j} = \frac{g_{0,0}}{g_{0,j}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_{0,0} - E_{0,j})}{kT}\right) \quad (5.1)$$

Hier bezeichnen  $g_{0,j}$  bzw.  $g_{0,0}$  den Entartungsgrad der jeweils betrachteten Zustände. Die Temperaturmessung beruht jetzt auf Ein-Photonen-Absorptionsprozessen aus thermisch besetzten Molekülzuständen (*hot band absorption*, HBA) [94–96]. In Kombination mit Kasha-Vavilov's Regel<sup>1</sup> folgt daraus, dass bei Anregung der Moleküle im niederenergetischen Bereich des Absorptionsspektrums neben Stokes-Fluoreszenz (SF) eine im Vergleich zur Anregungswellenlänge blauverschobene Fluoreszenz detektiert werden kann (Anti-Stokes-Fluoreszenz (ASF), Abb. 5.2). Die zugehörige Fluoreszenzintensität  $I_{ASF}$  ist in diesem Fall direkt mit dem entsprechenden Besetzungsverhältnis (Gl. 5.1) verknüpft, was die Bestimmung der absoluten Temperatur  $T$  im Sinne eines primären Thermometers ermöglicht:

$$I_{ASF} \propto \left(\frac{\langle N_{0,0} \rangle}{\langle N_{0,j} \rangle}\right)^{-1} \quad (5.2)$$

<sup>1</sup>Das Fluoreszenzspektrum organischer Farbstoffmoleküle ist unabhängig von der Anregungswellenlänge und erfolgt aufgrund von effektiver innerer Konversion und Schwingungsrelaxation immer aus den niedrigsten Schwingungsniveaus des  $S_1$ -Zustandes (vgl. Kapitel 2.1.1).

Im Falle einer Fluoreszenzquantenausbeute der Moleküle von nahe eins ( $\phi_{\text{fl}} \approx 1$ ) erlaubt die zuvor beschriebene Methode neben der Temperaturmessung auch das Kühlen der Proben (*laser cooling*). Diese potentielle Anwendung der ASF wurde bereits im Jahre 1946 von Pringsheim [225] und Vavilov [226] theoretisch vorhergesagt. Dennoch dauerte es fast weitere 50 Jahre bis dieser Effekt erfolgreich von Epstein et al. mithilfe eines  $\text{Yb}^{3+}$ -dotierten Schwermetallfluoridglases nachgewiesen werden konnte [213]. Seitdem wurde dieser Mechanismus auch in zahlreichen anderen Systemen, wie z.B. organischen Farbstofflösungen induziert [95, 227]. Die erfolgreiche Übertragung der Fluoreszenzthermometrie auf Einzelmolekülebene setzt demnach die Detektion von ASF infolge von Ein-Photonen-Absorptionsprozessen aus thermisch angeregten Zuständen einzelner Molekül voraus. Der experimentelle Nachweis eines entsprechenden Verhaltens gelingt durch Anregung der Terrylen-Moleküle im niederenergetischen Bereich der Absorptionsbande und Detektion einer im Vergleich dazu blauverschobenen Fluoreszenz, bei gleichzeitiger Gewährleistung eines linearen Zusammenhangs zwischen Fluoreszenzintensität und Anregungsleistung [96, 228, 229]. Um Absorptionsprozesse innerhalb der homogen verbreiterten Linie des rein elektronischen (0,0)-Übergangs in guter Näherung ausschließen zu können, wurde seine Position zuvor anhand des Schnittpunktes von Einzelmolekülemission und -anregung bestimmt [104, 193] und anschließend eine Anregungswellenlänge gewählt, die so stark rot verschoben war, dass sie außerhalb der homogenen Linienbreite<sup>2</sup> lag.

### 5.2.1 Fluoreszenzspektren

In Abb. 5.3 sind die Fluoreszenzspektren eines Terrylen-Moleküls für unterschiedliche Anregungswellenlängen bei Raumtemperatur gegeben. Die Anregung mit  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm und Detektion der Stokes-verschobenen Fluoreszenz (LP535+LP545) liefert ein Emissionsspektrum, wie es bereits in der Literatur für Te/pTp beschrieben ist [18, 153, 158]. Es besteht aus zwei breiten Banden abnehmender Intensität, die jeweils neben einem Maximum noch eine Schulter bei ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $290 \text{ cm}^{-1}$  geringerer Übergangsenergie aufweisen. Im Gegensatz dazu kann aufgrund des eingeschränkten Durchstimmbereiches des Farbstofflasers ( $\lambda_{\text{exc}} = 565\text{-}620$  nm, Tab. 3.2) kein Fluoreszenzanregungsspektrum über die vollständige Absorptionsbande von  $S_1 \leftarrow S_0$  aufgenommen werden. Hier wird nur das Ge-

<sup>2</sup>Z.B. wurde für Rhodamin 6G in Glycerin anhand der Phasenrelaxationszeit  $T_2^*$  [230] bzw. der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{fl}}$  [231] eine homogene Linienbreite von  $100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur abgeschätzt.



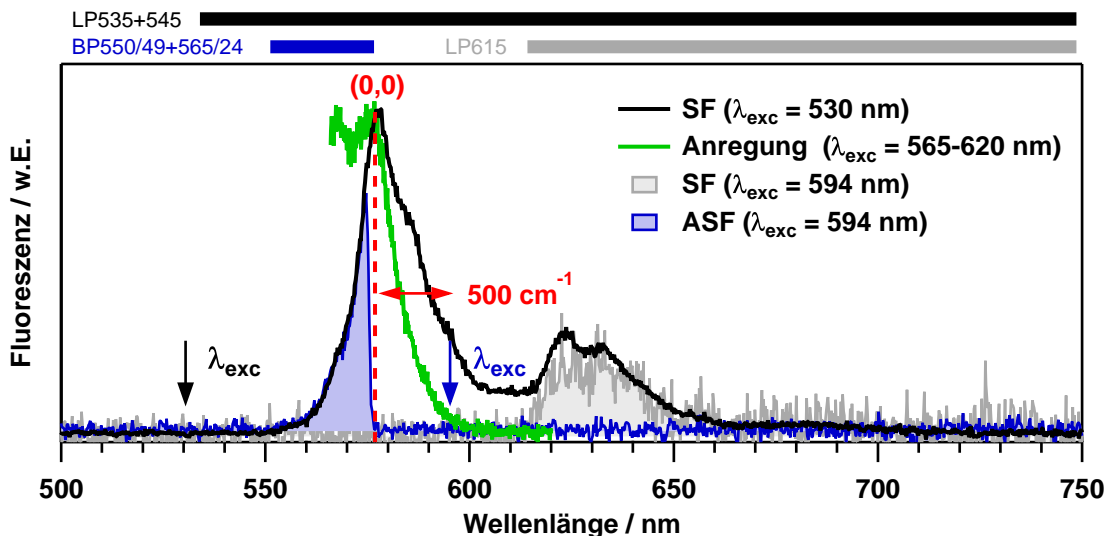


Abbildung 5.3: Fluoreszenzspektren eines Terrylen-Moleküls im *p*-Terphenyl-Kristall für unterschiedliche Anregungswellenlängen ( $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 594 \text{ nm}$ ,  $I = 11 \text{ kW/cm}^2$ ,  $t = 120 \text{ s}$ ). In Abhängigkeit der verwendeten Detektionsfilter kann sowohl Stokes- (SF) als auch anti-Stokes-Fluoreszenz (ASF) beobachtet werden. Zur Bestimmung des rein elektronischen (0,0)-Übergangs wurde zusätzlich ein Fluoreszenzanregungsspektrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 565\text{-}620 \text{ nm}$ ,  $I = 15 \text{ kW/cm}^2$ , LP633,  $t = 26 \text{ s}$ ) aufgenommen.

genstück zur ersten Bande aus der Fluoreszenzemission abgebildet. Dementsprechend ist zusätzlich zum Maximum wieder eine Schulter zu erkennen, die aber im direkten Vergleich eine wesentlich höhere Intensität besitzt. Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden, hätte man doch aufgrund der Starrheit des Terrylen-Gerüsts Spiegelsymmetrie erwartet [104, 193]. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits auf Ensembleebene beobachtet [153]. Unabhängig davon ermöglicht die Kombination mit dem zugehörigen Emissionsspektrum die experimentelle Bestimmung des rein elektronischen (0,0)-Übergangs bei Raumtemperatur. Im vorliegenden Fall ist er bei 577 nm lokalisiert, der Stokes-Shift zwischen den entsprechenden Maxima beträgt in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen ca. 2 nm [153].

Durch die Wahl geeigneter Detektionsfilter kann bei Anregung des Terrylen-Moleküls mit einer gegenüber dem (0,0)-Übergang um ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Energien verschobenen Wellenlänge ( $\lambda_{\text{exc}} = 594 \text{ nm}$ ) sowohl Stokes-Fluoreszenz (LP615) als auch anti-Stokes-Fluoreszenz (BP550/49+BP565/24) nachgewiesen werden. Die entsprechenden Spektrenformen stimmen dabei sehr gut mit der zuvor bei Verwendung von  $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$  gefundenen Emissionscharakteristik überein. Dies war auch nicht anders zu erwarten gewesen, da die Fluoreszenz nach wie vor aus identischen Zuständen des  $S_1$ -Niveaus erfolgt. Der Absorptionsquerschnitt (Gl. 2.9) hat sich aufgrund der verringerten Zahl an Zuständen infol-

ge der verwendeten Anregungswellenlänge stark reduziert, weshalb das jeweilige SNR bei gleicher Aufnahmezeit und Anregungsintensität geringer ausfällt.

### 5.2.2 Sättigungsverhalten

Dass es sich bei der beobachteten ASF um Emission infolge eines Ein-Photonen-Absorptionsprozesses handelt, wurde mithilfe von leistungsabhängigen Untersuchungen verifiziert. In Abb. 5.4 (a) sind die mittleren, gegen den Hintergrundbeitrag korrigierten Zählraten  $C(P)$  als Funktion der Anregungsleistung  $P$  dargestellt. Ihr Verlauf entspricht dem für SF nach Absorption eines Photons beobachteten Sättigungsverhalten [18, 109]. Es wird gefunden, dass für hohe Anregungsleistungen die experimentelle Fluoreszenzrate  $C(P)$  von einem anfänglich linearen Verhalten zunehmend einem Grenzwert entgegen strebt (Sättigung). Im Gegensatz dazu steigt die separat gemessene Hintergrundzählrate weiter linear an. Da die drei Triplett-Niveaus bei Raumtemperatur entartet sind, genügt zur Beschreibung der leistungsabhängigen Fluoreszenzrate  $C(P)$  des Chromophors ein kinetisches Drei-Niveau-Modell [156]. Man erhält daraus

$$C(P) = C_{\infty} \cdot \frac{P}{P + P_s} \quad (5.3)$$

wobei  $P_s$  die charakteristische Sättigungsleistung und  $C_{\infty}$  die maximale Fluoreszenzrate der ASF sind [109]. Die Auswertung nach Gl. 5.3 ergibt für das in Abb. 5.4 (a) gezeigte Molekül Werte von  $C_{\infty} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  und  $P_s \approx 27 \text{ mW}$ . Die Sättigungsintensität  $I_s$  ergibt sich aus Gl. 3.1 zu ca.  $270 \text{ kW/cm}^2$ . Ein ähnlich großer Wert wurde bereits früher für das Sättigungsverhalten der „normalen“ SF einzelner Terrylen-Moleküle im *p*-Terphenyl-Kristall gefunden [18] und spiegelt ihre ungünstige Orientierung im Vergleich zur Anregungspolarisation wider (Kapitel 5.1.3). Da die im weiteren Verlauf der Experimente verwendete Anregungsintensität ( $I = 11\text{-}15 \text{ kW/cm}^2$ ) deutlich kleiner als die in Abb. 5.4 (b) gefundene Sättigungsintensität  $I_s$  ist, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass vorwiegend Ein-Photonen-Absorptionsprozesse zur beobachteten Fluoreszenz (Stokes und anti-Stokes) beitragen. Die Wahrscheinlichkeit für ASF infolge Zwei-Photonen-Absorption von  $S_0$  nach  $S_1$  bzw.  $S_2$  ist im linearen Bereich der Sättigungskurve vernachlässigbar [96, 228, 229]. Absorptionsprozesse infolge des thermisch verbreiterten rein elektronischen (0,0)-Übergangs können aufgrund des großen spektralen Abstandes zur gewählten Anregungswellenlänge (ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) ausgeschlossen werden. Die homogene Linienbreite  $\Delta\nu_{\text{hom}}$  bei Raumtemperatur wird anhand

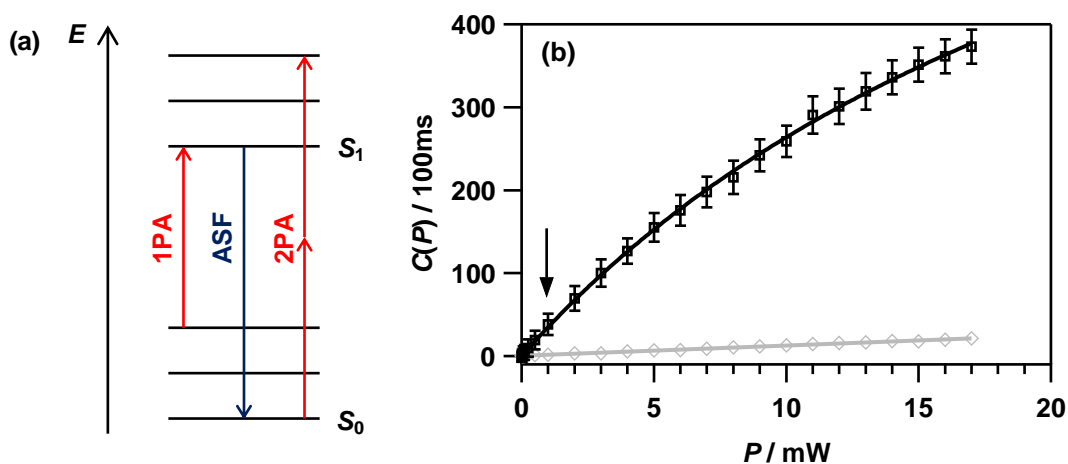


Abbildung 5.4: (a) Mögliche Mechanismen für die Herkunft der ASF: Ein-Photonen-Absorption (1PA) bzw. Zwei-Photonen-Absorption (2PA). (b) Leistungsabhängige Untersuchungen der ASF eines Terrylen-Moleküls im *p*-Terphenyl-Kristall (Abb. 5.3) bei Raumtemperatur: Mittlere, gegen den Hintergrundbeitrag korrigierte Zählraten  $C(P)$  als Funktion der Anregungsleistung  $P$  (schwarz). Zusätzlich ist die separat gemessene Hintergrundzählrate gegeben (grau). Die zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren aus Abb. 5.3 verwendete Anregungsleistung ist durch den Pfeil gegeben.

von temperaturabhängigen Untersuchungen an pP-PDI-pP (Abb. 4.3) in PMMA in der Größenordnung von wenigen  $100 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt [101]. Demnach ist der Ursprung der ASF auf die Absorption thermisch besetzter Schwingungszustände des Terrylen-Moleküls zurückzuführen (HBA).

Dass es sich dabei nicht nur um eine Besonderheit des hier untersuchten Probensystems Te/pTp sondern um eine allgemeine Eigenschaft der Rylene-Farbstoffe handelt, konnte in Zusammenarbeit mit M. Haase durch analoge Untersuchungen an PDI in PMMA nachgewiesen werden (Anhang A.4). Auch hier wird bei Anregung der Moleküle im niederenergetischen Teil des Absorptionsbandes eine zur Anregungswellenlänge blauverschobene Fluoreszenz gefunden, die auf thermische Besetzung zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung reflektiert auch die hohe Empfindlichkeit der in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethode (vgl. Kapitel 2.4). Während die direkte Absorption einzelner Moleküle allgemein nur schwer zu messen ist [60–63], liefert die Fluoreszenzspektroskopie den Nachweis, dass Absorptionsprozesse aus höheren Schwingungszuständen infolge ihrer thermischen Besetzung stattfinden. Die Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Übertragung der Fluoreszenzthermometrie auf die Einzelmolekülebene ist somit gegeben.

## 5.3 Temperaturabhängige Untersuchungen im Bereich von 209-311 K

Nachdem im vorangegangenen Kapitel 5.2 Absorptionsprozesse aus thermisch besetzten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes für Te/pTp bei Raumtemperatur nachgewiesen werden konnten, wird im Folgenden der Fokus auf die Temperaturabhängigkeit der thermischen Besetzung gelegt. Dafür mussten identische Moleküle über einen möglichst großen Temperaturbereich untersucht werden. Dass dies mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau möglich ist, konnte bereits mehrfach in der Vergangenheit erfolgreich demonstriert werden [100, 101]. Aufgrund des mit dem Probensystem Te/pTp verbundenen Phasenübergangs bei  $T = 193$  K (siehe Kapitel 5.1.2), wurde sich ausschließlich auf den Temperaturbereich zwischen 209-311 K beschränkt. Die obere Grenze ist dabei apparativer Natur und wird durch die Beschaffenheit des optischen Kryostaten bestimmt<sup>3</sup>.

In Abb. 5.5 ist ein Beispiel für eine Serie von Fluoreszenzbildern gegeben, auf denen die gleichen Terrylen-Moleküle über den gesamten Temperaturbereich anhand der Muster der Fluoreszenzspots identifiziert werden konnten. Die zur Aufnahme verwendete experimentelle Vorgehensweise ist ausführlich in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Es fällt auf, dass die Moleküle bei Verwendung von linear polarisiertem Anregungslicht in zwei verschiedene Klassen ähnlicher Signalstärke eingeteilt werden können, die den beiden Einbaulagen zugeschrieben werden [206]. Diese Tatsache spiegelt direkt das hohe Maß an Ordnung im untersuchten *p*-Terphenyl-Kristall wider. Im Gegensatz zu temperaturabhängigen Studien in amorphen Wirtsgast-Systemen [100, 101] setzte im kristallinen Te/pTp verstärktes Photobleichen erst bei Temperaturen  $> 278$  K ein, was die einzelmolekülspektroskopische Untersuchung vieler Chromophore über einen großen Zeitraum bzw. Temperaturbereich ermöglichte. Die leicht unterschiedliche Lage der Moleküle auf den Fluoreszenzbildern beruht auf der thermischen Verschiebung der Probe, die jeweils durch die manuelle Anpassung des Aufpunktes korrigiert wurde.

Bei der Durchführung der Experimente stellte sich die exakte Fokuseinstellung mithilfe der am Probenstab angebrachten Schraube (Kapitel 3.2.1) als äußerst problematisch heraus. Neben Unsicherheiten bzgl. seiner Reproduzierbarkeit für die verschiedenen Zieltemperaturen zeigte sich der Fokus auch für eine definierte Zieltemperatur nur über ein sehr kleines Temperaturintervall ( $\Delta T \approx 1$  K) stabil,

---

<sup>3</sup>Die Verwendung höherer Temperaturen könnte zur Zerstörung des Fensterkitts führen, was wiederum Undichtigkeiten im Badbetrieb zur Folge hätte.

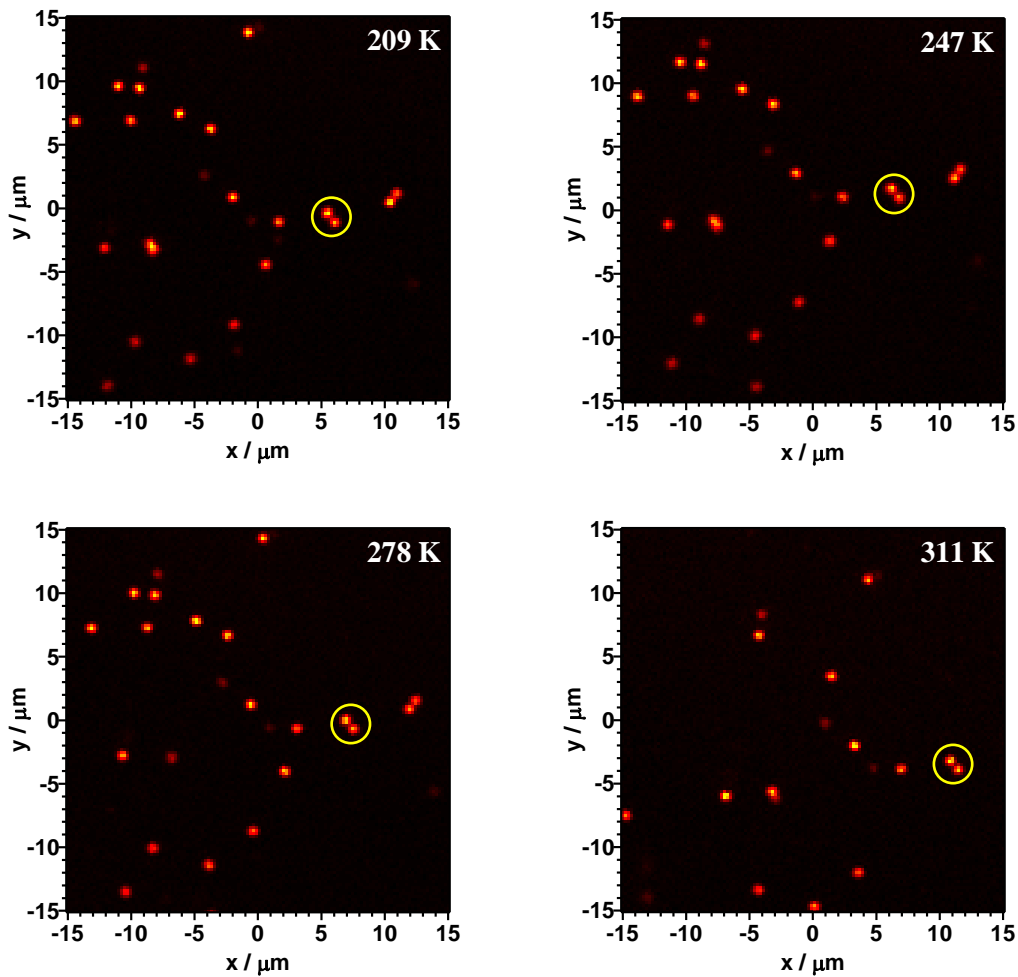


Abbildung 5.5: Serie von Fluoreszenzbildern für Te/pTp ( $\lambda_{\text{exc}} = 566 \text{ nm}$ ,  $I = 15 \text{ kW/cm}^2$ , LP568,  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ ,  $128 \times 128 \text{ pixel}$ ,  $t/\text{pixel} = 15 \text{ ms}$ ) im Temperaturbereich von 209–311 K. Anhand der Muster der Fluoreszenzspots konnten die einzelnen Moleküle immer wieder identifiziert werden. Zur besseren Orientierung ist eine besonders markante Struktur auf den verschiedenen Fluoreszenzbildern hervorgehoben.

woraus mitunter signifikante Änderungen in der Anregungs- und Detektionseffizienz im Verlauf einer Messung bei einer Zieltemperatur resultierten (vgl. Kapitel 3.2.3). Deshalb repräsentieren die in dieser Arbeit auf Einzelmolekülebene gemessenen Fluoreszenzintensitäten (SF und ASF) kein absolutes Maß für die thermische Besetzung der verschiedenen Zustände und erlauben somit keine direkte Temperaturbestimmung nach Gl. 5.1. Die Umgehung des Einflusses der jeweiligen Fokuseinstellung auf die experimentellen Daten gelingt mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie, die analog zur Absorption Informationen über die thermische Besetzung des elektronischen Grundzustandes enthält. Die niederenergetische Flanke der Anregungsspektren sollte hauptsächlich von Fluoreszenzphotonen aus Absorptionsprozessen thermisch angeregter Molekülzustände (HBA) herrühren (Abb. 5.2). Darüber hinaus liefern die Anregungsspektren im Vergleich zur

Beschränkung auf nur eine einzige Anregungswellenlänge zusätzliche Informationen über die relative Besetzung der molekularen Schwingungszustände. Die daraus erhaltenen relativen Fluoreszenzintensitäten  $\frac{I(\Delta E)}{I(0)}$  sind im Gegensatz zu den absoluten Werten (weitestgehend) unabhängig von der Fokuseinstellung, da sich etwaige Unsicherheiten in gleicher Weise auf die verschiedenen Übergänge auswirken. Insgesamt wurden 10 verschiedene Terrylen-Moleküle mittels der zuvor beschriebenen Vorgehensweise einzelmolekülspektroskopisch untersucht, wovon sich allerdings nur 3 über den gesamten Temperaturbereich von 209-311 K photochemisch stabil zeigten. Die Dauer des Experimentes erstreckte sich dabei über den Zeitraum von drei Tagen.

#### 5.3.1 Spektrale Charakterisierung

In Abb. 5.6 (a) ist ein typisches Beispiel für die Entwicklung der Fluoreszenz-emissionsspektren einzelner Terrylen-Moleküle mit steigender Temperatur gegeben. Wie aus früheren temperaturabhängigen Studien an pP-PDI-pP in PMMA bekannt [101], führt die zunehmende Beteiligung von Matrixphononen an den optischen Übergängen zu einer stetigen Verbreiterung der Einzelmolekülspektren (vgl. Abb 2.4, Kapitel 2.2.1). Damit geht gleichzeitig auch eine Umverteilung der Fluoreszenzintensitäten zwischen den verschiedenen Banden und ihren Schultern einher. So nimmt z.B. das Maximum der ersten vibronische Bande relativ zu seiner niederenergetischen Schulter mit zunehmender Temperatur immer weiter ab. Unabhängig davon bleibt das Flächenverhältnis von der ersten zur zweiten vibronischen Bande nahezu unverändert, die Schwankungen liegen im Bereich von ca. 10%.

Im Gegensatz zu den Emissionsspektren konnten die Fluoreszenzanregungsspektren, aufgrund des durch den verwendeten Laserfarbstoff begrenzten Spektralbereiches ( $\lambda_{\text{exc}} = 565\text{-}620$  nm, Tab. 3.2), nur im Bereich der ersten Absorptionsbande aufgenommen werden. Dabei wird ein ähnliches Verhalten wie in der Fluoreszenzemission beobachtet (Abb. 5.6 (b)). Mit der Verbreiterung der verschiedenen optischen Übergänge geht eine signifikante Umverteilung der Bandenintensitäten mit steigender Temperatur einher. Die relative Intensität des ersten Übergangs nimmt im Vergleich zur Schulter immer weiter ab. Das Resultat ist ein neues globales Maximum in der Fluoreszenzanregung für hohe Temperaturen ( $T > 300$  K). Darüber hinaus scheint eine Art isosbestischer Punkt bei ca. 582 nm vorzuliegen, wie er auch in den temperaturabhängigen Absorptionsspektren von

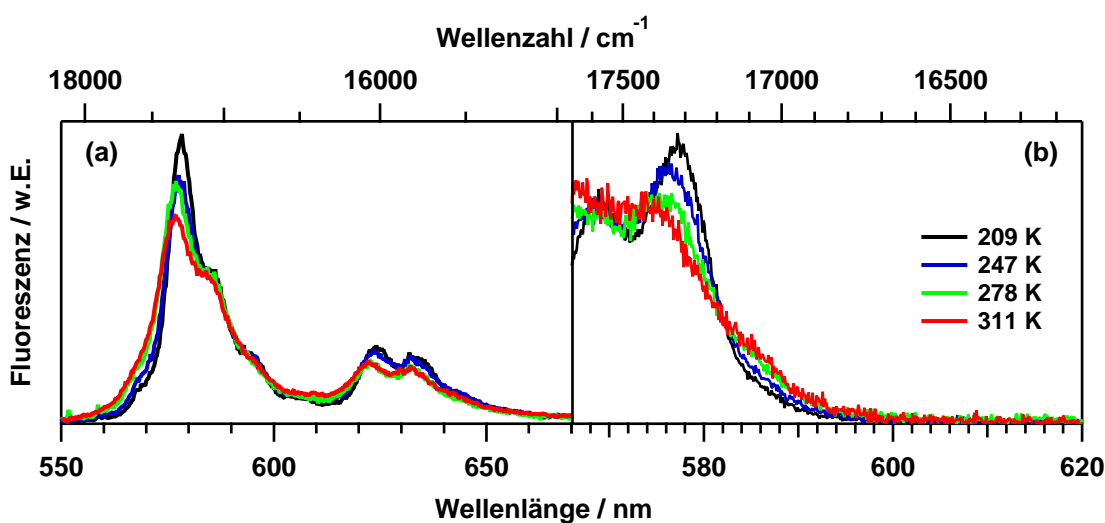


Abbildung 5.6: Typische Beispiele für die Entwicklung der flächennormierten Spektrenformen einzelner Terrylen-Moleküle im *p*-Terphenyl-Kristall im Temperaturbereich von 209-311 K: (a) Fluoreszenzemission ( $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$ ,  $I = 11 \text{ kW/cm}^2$ , LP535+LP545,  $t = 120 \text{ s}$ ), (b) Fluoreszenzanregung ( $\lambda_{\text{exc}} = 565\text{-}620 \text{ nm}$ ,  $I = 15 \text{ kW/cm}^2$ , LP633,  $t = 26 \text{ s}$ ).

Rhodamin-Farbstofflösungen gefunden wurde [96]. Die thermische Besetzung der Schwingungszustände des  $S_0$ -Niveaus spiegelt sich direkt in der niederenergetischen Flanke der Anregungsspektren ( $\lambda > 580 \text{ nm}$ ) wider. Die zugehörige Fluoreszenzintensität nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu.

### 5.3.1.1 Elektronischer (0,0)-Übergang und Stokes-Shift

Die Kombination von intensitätsnormierten Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren ermöglicht die experimentelle Bestimmung der spektralen Positionen der rein elektronischen (0,0)-Übergänge aus deren Schnittpunkten bei einer gegebenen Temperatur (vgl. Abb. 5.3) [113, 193]. Diese sollten gegenüber den Maxima um ca. den halben Stokes-Shift zu höheren bzw. niedrigeren Energien verschoben sein. Die Verteilungen der auf diese Weise für  $T = 209 \text{ K}$  erhaltenen Werte sind in Abb. 5.7 (a) gezeigt<sup>4</sup>. Entsprechend der Signalstärke der Chromophore auf den Fluoreszenzbildern (Abb. 5.5) werden auch hier im Rahmen des Auflösungsvermögens für 8 der 10 untersuchten Moleküle zwei verschiedene Übergangsenergien gefunden, die sich um ca. 1.5 nm unterscheiden und den beiden Einbaulagen der Hochtemperaturphase des *p*-Terphenyl-Kristalls zugeschrieben werden (vgl. Abb. 5.1 (c)). Nur 2 Chromophore weisen ein davon

<sup>4</sup>In Abb. 5.7 (a) wurde die Anfangstemperatur ( $T = 209 \text{ K}$ ) der vorliegenden Messreihe gewählt, da hierfür noch alle Moleküle intakt waren und folglich die statistische Signifikanz ( $\# = 10$ ) am größten ist.

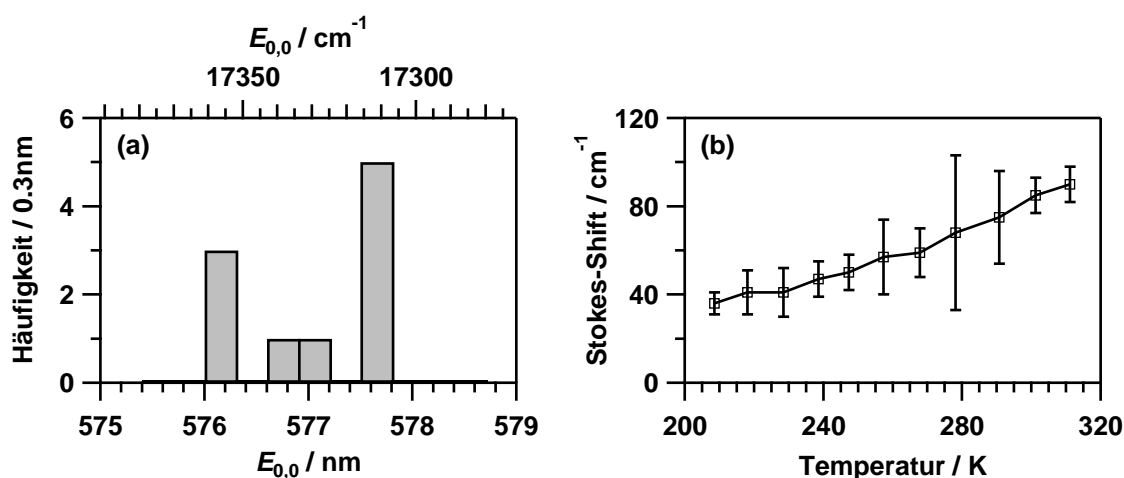


Abbildung 5.7: (a) Spektrale Positionen der rein elektronischen (0,0)-Übergänge von Te/pTp bei  $T = 209$  K, die aus den Schnittpunkten der intensitätsnormierten Fluoreszenzemissions- und Fluoreszenzanregungsspektren erhalten werden. (b) Temperaturabhängigkeit des mittleren Stokes-Shifts der untersuchten Terrylen-Moleküle.

abweichendes Verhalten auf. Ihre Übergangsenergien liegen in der Mitte zwischen den beiden Extrema von 576.2 nm und 577.7 nm. Die aus den Spektren extrahierte Temperaturabhängigkeit des mittleren Stokes-Shifts ist in Abb. 5.7 (b) dargestellt. Er nimmt im untersuchten Temperaturbereich stetig von ca.  $35 \text{ cm}^{-1}$  bis hin zu  $90 \text{ cm}^{-1}$  zu, was auf den zunehmenden Beitrag der phononischen Zustände zurückgeführt wird. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in früheren temperaturabhängigen Studien gefunden [101]. Für Raumtemperatur findet man in guter Übereinstimmung zum Ensemblewert einen mittleren Stokes-Shift von ca.  $75 \text{ cm}^{-1}$  [153].

### 5.3.1.2 Spektrenpräparation für die Boltzmann-Analyse

Die quantitative Untersuchung der temperaturabhängigen Besetzung der molekularen Schwingungszustände im Rahmen der Boltzmann-Statistik erfordert die exakte Kenntnis des rein elektronischen (0,0)-Übergangs (Gl. 5.1). Wie zuvor diskutiert, kann dieser durch die aufeinanderfolgende Aufnahme von Emissions- und Anregungsspektren bei einer gegebenen Temperatur bestimmt werden. Für die Analyse der zugehörigen Besetzungsverhältnisse (Kapitel 5.3.2) wurden die intensitätsnormierten Spektren auf eine energieproportionale Skala überführt und anschließend so skaliert, dass ihr Schnittpunkt bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Auf diese Weise wird der Einfluss von spektralen Diffusionsprozessen auf ein Minimum reduziert werden. Etwaige spektrale Verschiebungen zwischen verschiedenen Temperaturen werden vollständig eliminiert. Damit verbleiben nur noch die Unsicherheiten bzgl.



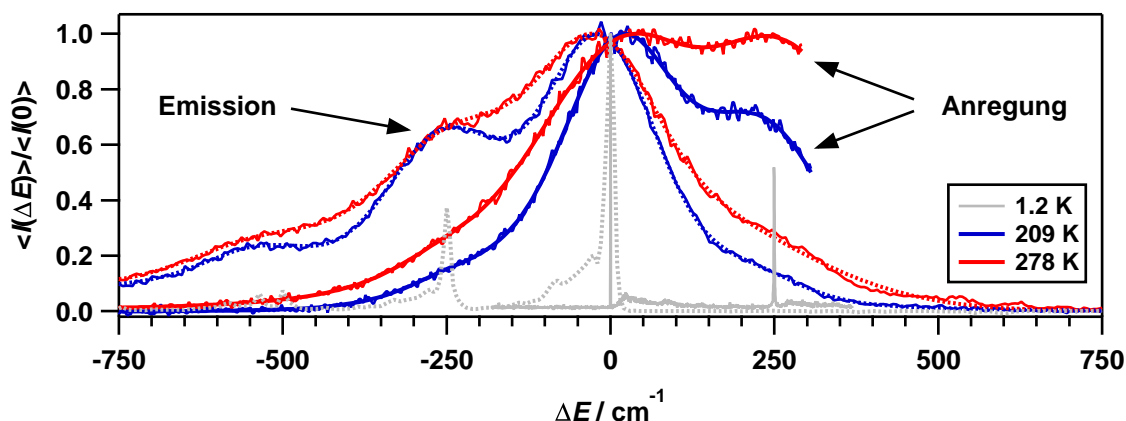


Abbildung 5.8: Direkter Vergleich von Fluoreszenzemission und -anregung ( $T = 209$  K,  $T = 278$  K) nachdem die Spektren mit der im Text beschriebenen Methode gegenüber dem Einfluss von spektraler Diffusion korrigiert worden sind. Aufgetragen ist das in der Boltzmann-Analyse (Kapitel 5.3.2) verwendete relative Intensitätsverhältnis  $\langle I(\Delta E) \rangle / \langle I(0) \rangle$  der verschiedenen molekularen Übergänge. Zusätzlich ist jeweils ein bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2$  K) gemessenes Emissions- und Anregungsspektrum von Te/pTp gegeben (vgl. Anhang A.3).

spektraler Fluktuationen während und zwischen der Aufnahme der Emission- und Anregungsspektren, die in besonders ausgeprägten Fällen anhand der Spektrenform bzw. starken Abweichungen im Stokes-Shift identifiziert werden konnten. Im weiteren Verlauf der Analyse wurden diese seltenen Ereignisse nicht weiter berücksichtigt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das untersuchte System Te/pTp allgemein eine sehr geringe Tendenz zur spektralen Diffusion [153] besitzt. In der vorliegenden Messreihe betrugen die maximalen Fluktuationen weniger als 3 nm. Zusätzlich wurden für die weitere Vorgehensweise die experimentellen Daten durch die Anpassung einer Vielzahl von Gaußfunktionen geglättet. Dies hat den Vorteil, dass auch potenzielle Auszeiten in den Fluoreszenzanregungsspektren ausgeglichen werden, die ebenfalls die Ergebnisse der Boltzmann-Analysen stark beeinflussen können.

### 5.3.1.3 „Hot Band“ Emission

Ein Beispiel für die letztlich in den Boltzmann-Analysen (Kapitel 5.3.2) verwendeten Spektrenformen ist in Abb. 5.8 gegeben. Darin fällt auf, dass analog zu den Gegebenheiten in Abb. 5.3 und entgegen der Erwartung für starre Moleküle [104, 193] auch für Temperaturen deutlich kleiner Raumtemperatur ( $T = 209$  K) keine perfekte Spiegelsymmetrie zwischen Fluoreszenzemission und -anregung vorliegt. Allerdings ist hier die Abweichung in den Intensitätsverhältnissen der

verschiedenen Übergänge wesentlich geringer. Ähnliche Beobachtungen wurden für alle untersuchten Terrylen-Moleküle gemacht. Im Allgemeinen gilt, je höher die Temperatur, desto größer die Abweichungen von der Spiegelsymmetrie zwischen der ersten vibronischen Bande und ihrer Schulter. Die Ursache für dieses Verhalten ist zum jetzigen Zeitpunkt noch ungeklärt. Im Gegensatz dazu wird jedoch eine annähernd perfekte Spiegelsymmetrie zwischen der hoch- und niederenergetischen Flanke der Emissions- und Anregungsspektren im Bereich des rein elektronischen (0,0)-Übergangs gefunden. Es werden unabhängig von der Temperatur identische Strukturmerkmale beobachtet, wie z.B. eine charakteristische intensitätsschwache Schulter um ca.  $250\text{ cm}^{-1}$ . Diese Übereinstimmung verwundert auf den ersten Blick, da dieser Teil des Anregungsspektrums hauptsächlich von Absorptionsprozessen aus thermisch angeregten Molekülzuständen bestimmt wird (HBA). Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass auch der hochenergetische Teil des Emissionsspektrums von Fluoreszenz aus thermisch angeregten Zuständen des  $S_1$ -Niveaus hervorgerufen wird (*hot band emission*, HBE), da ansonsten signifikante Unterschiede bzgl. der Spektrenform in diesen Bereichen für verschiedene Temperaturen zu erwarten wären.

Für eine quantitative Analyse der zugrunde liegenden Mechanismen ist eine detaillierte Kenntnis der vibronischen Struktur von Te/pTp erforderlich. Deshalb wurden zusätzlich Emissions- und Anregungsspektren einzelner Terrylen-Moleküle bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2\text{ K}$ ) aufgenommen. Details über die Vorgehensweise und über das gefundene spektroskopische Verhalten finden sich im Anhang A.3. Ein Beispiel für die dabei beobachteten Spektrenformen ist ebenfalls in Abb. 5.8 gegeben. Der direkte Vergleich zeigt, dass die einzelnen Banden bzw. Schultern sehr gut mit den in den Tieftemperaturspektren gemessenen optischen Übergängen übereinstimmen. So kann z.B. die dominante Schulter der ersten vibronischen Bande bei ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  eindeutig der niederfrequenten *in-plane*-Streckschwingung des gesamten Moleküls entlang seiner Längsachse zugeordnet werden (vgl. Abb. A.19 (a)). Demnach scheinen mit dem Übergang von der monoklinen Raumtemperatur- zur triklinen Tieftemperaturmodifikation des *p*-Terphenyl-Kristalls (Abb. 5.1) keine signifikanten Änderungen in den entsprechenden Schwingungsfrequenzen des Terrylens einherzugehen. Folglich können die intensitätsschwachen Schultern in der hoch- bzw. niederenergetischen Flanke von Fluoreszenzemission und -anregung bei höheren Temperaturen mit der niederfrequenten Schwingungsmode von  $S_1$  und  $S_0$  in Verbindung gebracht werden. Dass der entsprechende Übergang in den Anregungsspektren auf Absorptionsprozessen aus thermisch besetzten Zuständen beruht (HBA), ist nach den Betrachtungen zur

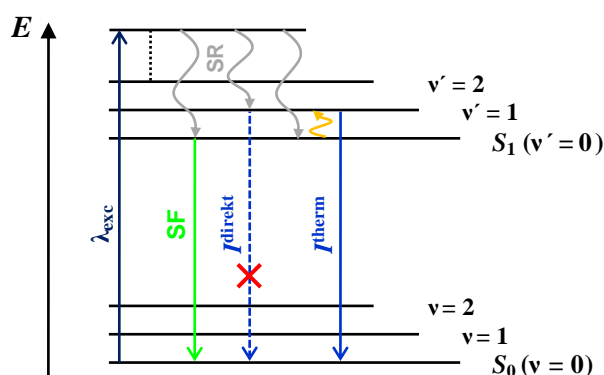


Abbildung 5.9: Herkunft der intensitätsschwachen Schulter in der hochenergetischen Flanke der Emissionsspektren. Direkte Fluoreszenz  $I^{\text{direkt}}$  nach SR in  $v' = 1$  kann aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer dieses Zustandes (7.2 ps, siehe Anhang A.3.2) im Vergleich zum elektronisch angeregten  $S_{1,0}$ -Zustand (4.2 ns [232]) in guter Näherung ausgeschlossen werden [104].

ASF einzelner Terrylen-Moleküle (Kapitel 5.2.2) sehr wahrscheinlich. Dafür spricht auch die Zunahme seiner relativen Intensität im Vergleich zum rein elektronischen (0,0)-Übergang mit steigender Temperatur.

Ähnlich verhält es sich für die intensitätsschwache Schulter in der hochenergetischen Flanke der Emissionsspektren. In diesem Fall führt die Schwingungsrelaxation (SR) infolge interner Schwingungskopplung zu einer schnellen Energieumverteilung, die in einem thermisch relaxierten Schwingungszustand endet aus dem die Emission  $I^{\text{therm}}$  erfolgt (Abb. 5.9). Direkte Fluoreszenz  $I^{\text{direkt}}$  nach vorheriger SR in  $v' = 1$  kann aufgrund der sehr kurzen Lebensdauer dieses Zustandes (7.2 ps, siehe Anhang A.3.2) im Vergleich zum elektronisch angeregten  $S_{1,0}$ -Zustand (4.2 ns [232]) in guter Näherung ausgeschlossen werden [104]. Ihr Ursprung ist demnach thermischer Natur (HBE). Diese Schlussfolgerung wird unterstützt von der Tatsache, dass analog zu den Fluoreszenzanregungsspektren auch ihre relative Intensität im Vergleich zum rein elektronischen (0,0)-Übergang mit steigender Temperatur stetig zunimmt (Abb. 5.8). Wäre die Schulter vorwiegend von direkter Fluoreszenz verursacht, würde man neben einer thermischen Verbreiterung des Übergangs keinen weiteren Einfluss der Temperatur erwarten. Letztere führt allerdings dazu, dass mit anwachsender Temperatur die vibronische Struktur der Spektren zunehmend verloren geht, was die qualitative Identifizierung des zuvor beschriebenen Effektes zunehmend erschwert.

Dass die thermische Besetzung vibronischer Zustände prinzipiell nicht nur auf den elektronischen Grundzustand beschränkt ist, konnte bereits gegen Ende der 1970er Jahre von Birks et al. für 1,12-Benzoperylen in *n*-Heptan gezeigt werden [104]. Die erfolgreiche Messung der HBE basierte dabei auf den vorteilhaften spektroskopischen Eigenschaften des verwendeten Probensystems. Neben einem

großen spektralen Abstand der betrachteten vibronischen Zustände zum rein elektronischen (0,0)-Übergang ( $\Delta E = 500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) besitzt die untersuchte Verbindung eine sehr strukturierte Spektrenform in unpolaren Lösungsmitteln. Allerdings konnte seit damals Emission aus thermisch angeregten Molekülzuständen des  $S_1$ -Niveaus nur für wenige weitere Systeme erfolgreich nachgewiesen werden [233, 234], weshalb weitläufig immer noch die Meinung vertreten wird, dass Fluoreszenz ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand ( $v' = 0$ ) des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt (vgl. Abb. 2.1). Im vorliegenden Fall (Te/pTp) beruht die Detektion der HBE, im Gegensatz zu den bereits in der Literatur diskutierten Fällen, nicht auf einem großen spektralen Abstand  $\Delta E$  zum rein elektronischen (0,0)-Übergang, sondern auf einer thermisch zugänglichen niederfrequenten Molekülschwingung, für die der zugehörige optische Übergang einen vergleichsweise großen Franck-Condon-Faktor besitzt. In den Fluoreszenzemissionsspektren bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2\text{ K}$ ) wird gefunden, dass der entsprechende Franck-Condon-Faktor im Vergleich zum dominierenden (0,0)-Übergang immer noch fast 50% beträgt (Anhang A.3.1, Tab. A.4). Die in der hochenergetischen Flanke der Emissionsspektren einzelner Chromophore beobachtete Schulter ist ein direktes Resultat dieser sehr speziellen Moleküleigenschaft. So wurden z.B. für verwandte Rylen-Systeme, deren vibronische Übergänge in die niederfrequenten Schwingungszustände deutlich kleinere Franck-Condon-Faktoren aufweisen, keinerlei Hinweise für die Existenz eines ähnlichen Verhaltens in der Einzelmolekülemission gefunden [101, 109]. Entgegen den in Abb. 5.8 gezeigten Spektren kann hier die hochenergetische Flanke der Emissionsspektren in guter Näherung mit einer Gaußfunktion beschrieben werden. Allerdings ist für Te/pTp die Beobachtung der HBE exklusiv auf die Einzelmolekülebene beschränkt, da der vergleichsweise geringe Abstand der dominierenden Schwingungsmode zum rein elektronischen (0,0)-Übergang (ca.  $250\text{ cm}^{-1}$ ) die Detektion der hochenergetischen Schulter in der Fluoreszenzemission auf Ensembleebene verhindert [153].

### 5.3.2 Boltzmann-Analyse

Die vorangegangene Diskussion bezüglich der thermischen Besetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand war überwiegend qualitativer Natur. Im Folgenden wird die zugehörige Temperaturabhängigkeit im Rahmen der Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) quantitativ analysiert. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die aus den Anregungs- und Emissionsspektren (Abb. 5.8) extrahierten relativen Intensitätsverhältnisse  $\frac{I(0)}{I(\Delta E)}$

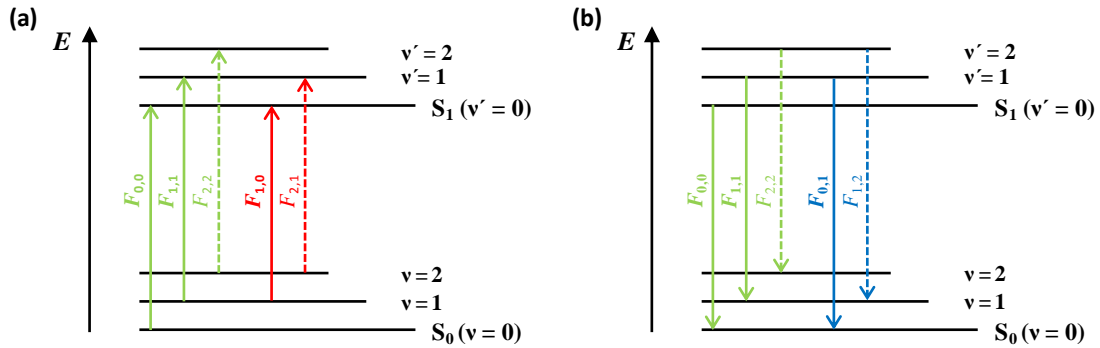


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Einflusses der Kombination von Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) und Franck-Condon-Faktoren  $F_{v_j, v'_k}$  auf die aus den Fluoreszenzanregungs- (a) und Emissionsspektren (b) extrahierten relativen Intensitäten  $I(\Delta E)$  der verschiedenen Übergänge (Abb. 5.8).

nicht direkt das Besetzungsverhältnis  $\frac{\langle N(0) \rangle}{\langle N(\Delta E) \rangle}$  (Gl. 5.1) zwischen den betrachteten Zuständen widerspiegeln. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache begründet, dass in Gl. 5.1 keine systemspezifischen Parameter wie die zu den entsprechenden Übergängen gehörenden Franck-Condon-Faktoren  $F_{v_j, v'_k}$  (Gl. 2.2) berücksichtigt werden. Diese sind aber wie zuvor diskutiert in Kombination mit den entsprechenden Boltzmann-Faktoren  $P_j$  (Gl. 2.1) maßgeblich für die bei einer bestimmten Anregungs- bzw. Detektionswellenlänge gemessene Fluoreszenzintensität verantwortlich (vgl. Abb. 5.8). Daraus resultiert aber auch eine Verfälschung der aus den Anregungs- und Emissionsspektren extrahierten relativen Intensitäten  $I(\Delta E)$  (Abb. 5.10). So enthält z.B. die dem rein elektronischen (0,0)-Übergang zugeschriebene relative Intensität  $I(0)$  einen endlichen Anteil, der von HBA bzw. HBE des Moleküls infolge thermischer Besetzung der *in-plane*-Streckschwingung stammt (Abb. 5.10). Der Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) zufolge beträgt dieser unter den gewählten Bedingungen zwischen 10-15% und muss demnach in den Analysen berücksichtigt werden. Signifikante Beiträge höherfrequenter Schwingungsmoden können aufgrund ihrer sehr kleinen Franck-Condon-Faktoren (siehe Anhang A.3.1) und des im Experiment abgefragten Temperaturbereichs ( $T = 209$ - $311$  K) ausgeschlossen werden ( $\ll 1\%$ ). Unter Annahme temperaturunabhängiger Franck-Condon-Faktoren  $F_{v_j, v'_k}$  und unter Berücksichtigung der entsprechenden Boltzmann-Faktoren  $P_j$  (Gl. 2.1) folgt daraus für die im Experiment gemessenen relativen Intensitäten des rein elektronischen (0,0)-Übergangs in Absorption und Emission:

$$I(0) \propto P_0 \cdot F_{0,0} + P_1 \cdot F_{1,1} \quad (5.4)$$

Im Gegensatz dazu ist die relative Intensität, die dem vibronischen Übergang in den niederfrequenten Schwingungszustand des Terrylens bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet

wird, in guter Näherung nur von HBA in der Fluoreszenzanregung bzw. HBE in der Fluoreszenzemission dominiert. Für die in Abb. 5.8 gewählte Auftragung gilt:

$$\begin{aligned} I_{\text{exc}}(-250) &\propto P_1 \cdot F_{1,0} \\ I_{\text{em}}(250) &\propto P_1 \cdot F_{0,1} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Damit erhält man für die in den Anregungs- bzw. Emissionsspektren (Abb. 5.8) gemessene Temperaturabhängigkeit des zugehörigen Intensitätsverhältnisses:

$$\text{Anregung: } \frac{I(0)}{I_{\text{exc}}(-250)} = \frac{F_{0,0}}{F_{1,0}} \cdot \exp\left(\frac{|-250| \text{ cm}^{-1}}{0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T}\right) + \frac{F_{1,1}}{F_{1,0}} \quad (5.6)$$

$$\text{Emission: } \frac{I(0)}{I_{\text{em}}(+250)} = \frac{F_{0,0}}{F_{0,1}} \cdot \exp\left(\frac{+250 \text{ cm}^{-1}}{0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T}\right) + \frac{F_{1,1}}{F_{0,1}}$$

Hier wurde der Ausdruck in den Exponenten so gewählt, dass direkt der Energieunterschied zwischen den Übergängen auf der  $\text{cm}^{-1}$ -Skala verwendet werden kann. Der mathematische Zusammenhang aus Gl. 5.6 ähnelt stark dem Besetzungsverhältnis der beteiligten Zustände (Gl. 5.1), ist allerdings um die system-spezifischen Franck-Condon-Faktoren von Te/pTp erweitert. Der präexponentielle Faktor  $\frac{F_{0,0}}{F_{1,0}}$  für die Fluoreszenzanregung kann unter Annahme der Erhaltung der Oszillatorstärke direkt aus den Emissionsspektren bei tiefen Temperaturen abgeschätzt werden (vgl. Anhang A.3.1, Tab. A.4). Der entsprechende Mittelwert beträgt  $(2.2 \pm 0.4)$ . Analog sollte der präexponentielle Faktor  $\frac{F_{0,0}}{F_{0,1}}$  für die HBE aus den Tieftemperatur-Anregungsspektren erhalten werden können. Aufgrund einer im Experiment unzureichend gewählten Zahl an Datenpunkten ist eine exakte Bestimmung allerdings nicht möglich. Quantenchemischen Rechnungen zufolge beträgt die Abweichung des entsprechenden Verhältnisses  $\frac{F_{0,0}}{F_{0,1}}$  vom Wert für  $\frac{F_{0,0}}{F_{1,0}}$  weniger als 5% [235] (vgl. Anhang A.3.1, Tab. A.4). Eine Aussage bzgl. der zugehörigen Achsenabschnitte in Gl. 5.6 kann im Rahmen der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie nicht erfolgen, da der dafür benötigte Franck-Condon-Faktor des (1,1)-Übergangs experimentell nicht zugänglich ist.

In Abb. 5.11 ist die im Experiment gefundene Entwicklung des jeweiligen Intensitätsverhältnisses  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$  in Fluoreszenzanregung und -emission in Abhängigkeit der Temperatur exemplarisch für 4 der 10 untersuchten Terrylen-Moleküle gezeigt. Als Fehler wurde die Differenz zwischen der zur Glättung der Spektren verwendeten Linearkombination von Gaußfunktionen und dem experimentellen Wert angenommen. Zusätzlich sind die Boltzmann-Anpassungen  $\frac{I(0)}{I(\Delta E)}$  nach den Überlegun-

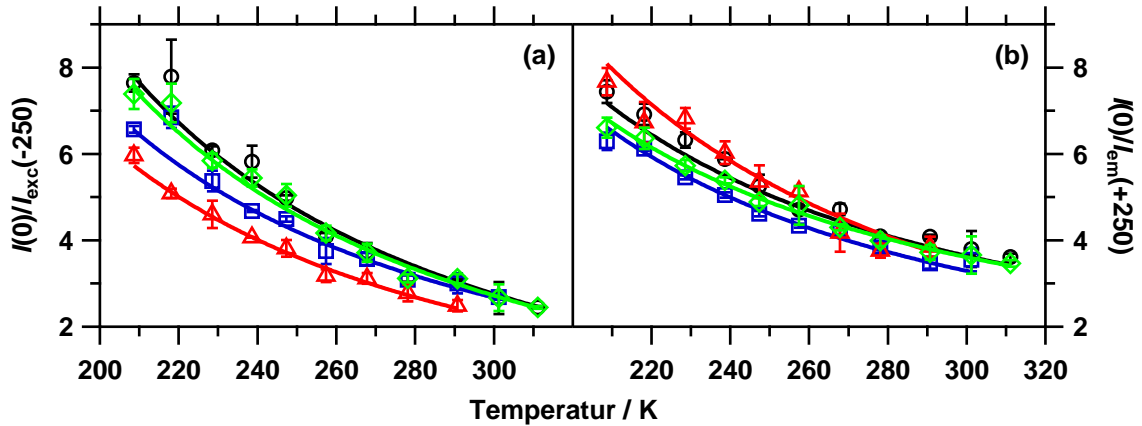


Abbildung 5.11: Temperaturabhängige Entwicklung der aus den (a) Fluoreszenzanregungs- und (b) Emissionsspektren extrahierten Intensitätsverhältnisse für die thermische Besetzung der niederfrequenten Schwingungsmode im elektronischen Grund- und angeregten Zustand für 4 der 10 untersuchten Terrylen-Moleküle (# 1: schwarz, # 2: blau, # 4: rot, # 5: grün). Zusätzlich sind die Boltzmann-Anpassungen  $I(T)$  nach Gl. 5.7 gegeben.

gen aus Gl. 5.6 gegeben:

$$\frac{I(0)}{I(\Delta E)} = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T}\right) + b \quad (5.7)$$

Dabei wurde als Randbedingung vorausgesetzt, dass der präexponentielle Faktor  $A$  nur Werte entsprechend des in den Tieftemperaturspektren gefundenen Verhältnisses  $\frac{F_{0,0}}{F_{1,0}} = 1.8\text{-}2.6$  annehmen kann. Die auf diese Weise für alle untersuchten Terrylen-Moleküle erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Hier fällt auf, dass, unabhängig von HBA oder HBE, die Resultate für  $\Delta E$  tendenziell zu kleineren Werten verschoben sind (Abb. 5.12 (a)). Der zugehörige Mittelwert weicht in der Fluoreszenzanregung um ca. 5% und in der Emission um ca. 12% von der Erwartung ( $\Delta E = 250 \text{ cm}^{-1}$ ) ab. Auch wenn die Größe des jeweiligen Fehlers in Einklang mit dem zugrunde liegende Auflösungsvermögen der Anregungs- und Emissionsspektren steht ( $5 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $20 \text{ cm}^{-1}$ ), kann er dennoch nicht die damit verbundene Systematik erklären. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten ist ein endlicher Beitrag von Absorptions- bzw. Emissionsprozessen des rein elektronischen (0,0)-Übergangs zur im Experiment gemessenen relativen Intensität  $I(\pm 250)$ , infolge seiner homogenen Linienbreite von wenigen  $100 \text{ cm}^{-1}$  denkbar [101, 231]. Im Gegensatz zu den ASF-Experimenten aus Kapitel 5.2 ist der spektrale Abstand mit ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  nicht ausreichend, um etwaige Einflüsse mit Sicherheit ausschließen zu können. Unterstützt wird diese Vermutung von den analog für  $\frac{I(0)}{I(\pm 200)}$  und  $\frac{I(0)}{I(\pm 300)}$  nach Gl. 5.7 erhaltenen  $\Delta E$ -Werten in der Fluoreszenzanregung ( $\Delta E = 189 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta E = 309 \text{ cm}^{-1}$ ). Hier nimmt der relative Fehler mit

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der durch Anpassung von Gl. 5.7 an die temperaturabhängige Änderung der Intensitätsverhältnisse (Abb. 5.11) erhaltenen Ergebnisse für den präexponentiellen Faktor  $A$ , den Energieunterschied  $\Delta E$  und den Achsenversatz  $b$ .

Molekül	$I(0)/I_{\text{exc}}(-250)$			$I(0)/I_{\text{em}}(+250)$		
	$A$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$b$	$A$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$b$
1	1.8	270	-3.8	1.8	235	-1.9
2	1.8	244	-3.1	1.8	229	-2.1
3	1.8	210	-1.7	1.8	255	-3.5
4	1.8	234	-3.3	2.6	225	-4.2
5	1.8	265	-3.7	1.8	225	-1.7
6	1.8	262	-3.8	1.8	222	-2.1
7	2.6	227	-3.8	2.6	191	-2.8
8	1.8	230	-2.5	2.6	204	-3.3
9	1.8	223	-2.9	2.6	203	-3.5
10	2.0	207	-2.1	1.8	229	-2.3
Mittelwert		$237 \pm 21$			$222 \pm 17$	

zunehmendem spektralen Abstand vom rein elektronischen (0,0)-Übergang von 6% auf 3% ab. Der Einfluss der homogenen Linienbreite des vibronischen Übergangs in den Schwingungszustand der *in-plane*-Streckschwingung auf  $I(0)$  fällt im Vergleich dazu, aufgrund des kleineren Franck-Condon-Faktors, geringer aus. Die Folge ist eine Überschätzung der aus den Spektren ermittelten relativen Intensitätsverhältnisse  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$ , woraus nach Gl. 5.7 ein tendenziell zu kleiner Wert für  $\Delta E$  in den Boltzmann-Anpassungen aus Abb. 5.11 resultiert (vgl. Tab. 5.1).

Darüber hinaus hat der geringe spektrale Abstand zwischen den Übergängen auch Auswirkungen auf die Qualität der Analysen im Allgemeinen. Die Ursache dafür liegt in der vergleichsweise geringen Temperaturabhängigkeit des Besetzungsverhältnisses (Gl. 5.1) für kleine Energieunterschiede begründet (Abb. 5.12 (b)). Das hat wiederum zur Folge, dass sich etwaige Fehler in den experimentell bestimmten relativen Intensitätsverhältnissen  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$  stärker auf die Ergebnisse der Anpassungen nach Gl. 5.7 auswirken. Dies ist auch der Grund dafür, dass der präexponentielle Faktor  $A$  in Tab. 5.1 fast ausschließlich die Extrema der vorgegebenen Randbedingung wiedergibt. Ohne die Einschränkung des präexponentiellen Faktors  $A$  auf Werte von 1.8-2.6 ist die relative Änderung des Intensitätsverhältnisses  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$  im betrachteten Temperaturbereich einfach zu gering, als dass eine eindeutige Bestimmung aller Fit-Parameter möglich wäre. Die Anpassung nach Gl. 5.7 ist dann überparametrisiert und liefert keine physikalisch sinnvollen Ergebnis-



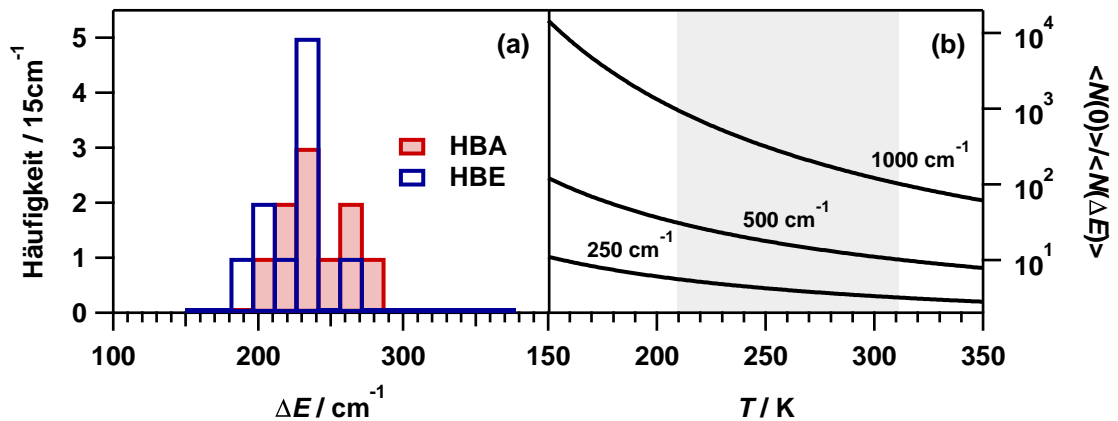


Abbildung 5.12: (a) Verteilung der aus der Boltzmann-Analyse nach Gl. 5.7 erhaltenen  $\Delta E$ -Werte für die Temperaturabhängigkeit der HBA bzw. HBE. (b) Temperaturabhängigkeit des Besetzungsverhältnisses  $\frac{\langle N(0) \rangle}{\langle N(\Delta E) \rangle}$  nach Gl. 5.1. Grau ist der im Experiment abgefragte Temperaturbereich gegeben.

se mehr. Diese Tatsache spiegeln auch die Ergebnisse der Boltzmann-Analyse für den Achsenabschnitt *b* wider. Trotz der Beschränkung von *A* anhand der experimentell gemessenen Franck-Condon-Faktoren erhält man ausschließlich negative Werte, was nicht den wahren Gegebenheiten im untersuchten System entsprechen kann (vgl. Gl. 5.6). Als Ursache dafür wird der fast lineare Zusammenhang zwischen dem Besetzungsverhältnis  $\frac{\langle N(0) \rangle}{\langle N(\Delta E) \rangle}$  für  $\Delta E = 250 \text{ cm}^{-1}$  und der Temperatur angenommen (Abb. 5.12 (b)), der eine exakte Bestimmung des Achsenversatzes als Asymptote bei hohen Temperaturen unmöglich macht. Da die extrahierten  $\Delta E$ -Werte jedoch ausschließlich von der relativen Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden, ist dieser Umstand nicht weiter von Bedeutung.

Für große Energieunterschiede  $\Delta E$  besitzt das Besetzungsverhältnis  $\frac{\langle N(0) \rangle}{\langle N(\Delta E) \rangle}$  eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit (Abb. 5.12 (b)) und ist folglich robuster gegenüber den experimentellen Unsicherheiten. Darüber hinaus können Beiträge von Absorptions- und Emissionsprozessen infolge der endlichen Linienbreite des rein elektronischen (0,0)-Übergangs zur im Experiment gemessenen relativen Intensität  $I(\Delta E)$  wegen des großen spektralen Abstandes in guter Näherung vernachlässigt werden (vgl. Kapitel 5.2.2). Allerdings können nicht beliebige  $\frac{I(0)}{I(\Delta E)}$ -Verhältnisse mit Gl. 5.7 ausgewertet werden, da für die erfolgreiche Anwendung die Kenntnis der entsprechenden Franck-Condon-Faktoren erforderlich ist. Demnach können nur die aus den Tieftemperatur-Einzelmolekülspektren bzw. quantenchemischen Rechnungen bekannten vibronischen Übergänge mit Gl. 5.7 auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Die Anwendung der Boltzmann-Analyse für den nächsthöheren dominanten Schwingungsübergang des Terrylens

bei ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  versagt jedoch bereits. Die Ursache dafür liegt in dem verhältnismäßig geringen SNR in diesen Bereichen der Spektren begründet, das besonders stark bei niedrigen Temperaturen zu Buche schlägt (vgl. Abb. 5.8). Die Folge ist eine sehr große Unsicherheit in Bezug auf die jeweiligen Messwerte von  $I(\Delta E)$ , die trotz der stärkeren Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Besetzungsverhältnisses  $\frac{\langle N(0) \rangle}{\langle N(500) \rangle}$  (Abb. 5.12 (b)) eine eindeutige Bestimmung der  $\Delta E$ -Werte unmöglich macht.

### 5.3.3 Potentielle Anwendung als Einzelmolekülthermometer

Aus Kapitel 5.3.2 folgt, dass die thermische Besetzung des Schwingungszustandes der *in-plane*-Streckschwingung des Terrylens, sowohl im elektronischen Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustand, mit der Boltzmann-Statistik (Gl. 2.1) beschrieben werden kann. Die relative Intensitätsänderung des Fluoreszenzsignals besitzt jeweils den charakteristischen Verlauf einer Exponentialfunktion. Allerdings erweist sich die experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit als fehlerbehaftet. Es wird vermutet, dass neben der thermischen Besetzung Absorptions- bzw. Emissionsprozesse des rein elektronischen (0,0)-Übergangs infolge seiner endlichen Linienbreite einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die im Experiment gemessenen Intensitäten besitzen. Das Resultat ist eine tendenzielle Unterschätzung der temperaturabhängigen Besetzung dieses Zustandes. Dieses Problem kann theoretisch durch die Wahl größerer spektraler Abstände zum rein elektronischen (0,0)-Übergang umgangen werden. Jedoch ist im vorliegenden Fall die Streuung der Messwerte für den nächsthöheren dominanten Schwingungsübergang des Terrylens infolge eines unzureichenden SNR in den entsprechenden Bereichen der Anregungs- und Emissionsspektren bereits so groß, dass die Boltzmann-Analyse versagt.

Für die Temperaturmessung mithilfe eines einzelnen Moleküls erweisen sich die Unsicherheiten in Bezug auf die experimentelle Bestimmung der thermischen Besetzung der Schwingungszustände als problematisch. Allerdings sollte sie auch keine unüberwindbare Hürde darstellen. So könnte z.B. durch Kenntnis der homogenen Linienbreite des elektronischen (0,0)-Übergangs bei höheren Temperaturen ihr Einfluss auf die experimentell gemessenen Intensitätsverhältnisse quantifiziert und in der Analyse berücksichtigt werden. Auch die Verbesserung des mit der Untersuchung einzelner Moleküle verbundenen SNR (Gl. 2.62) ist prinzipiell durch die Wahl höherer Anregungsleistungen und längerer Aufnahmezeiten möglich.

Als wesentlich problematischer für die erfolgreiche Umsetzung des Einzelmolekülthermometers stellen sich die intrinsischen Intensitätsvariationen der optischen Übergänge zwischen verschiedenen Molekülen heraus [32]. Diese schlagen sich direkt in den im Experiment gefundenen Schwankungen der relativen Intensitätsverhältnisse  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$  bei einer gegebenen Temperatur nieder (vgl. Abb. 5.11). Folglich existiert keine allgemein gültige Kalibrierkurve. Die Eichung muss für jedes Molekül separat erfolgen, weshalb die anschließende Temperaturmessung nur mithilfe zuvor charakterisierter Moleküle möglich ist. Diese Vorgehensweise setzt eine extrem hohe Photostabilität der als Messsonden verwendeten Chromophore sowie ihre eindeutige Identifizierung innerhalb einer Probe voraus. Dass diese Bedingungen von dem Probensystem Te/pTp in Kombination mit dem verwendeten experimentellen Aufbau erfüllt werden, konnte im Rahmen der temperaturabhängigen Untersuchungen erfolgreich gezeigt werden. Darüber hinaus besitzt die Aufnahme separater Kalibrierkurven den Vorteil, dass etwaige Beiträge durch die thermisch verbreiterten (0,0)-Übergänge implizit berücksichtigt werden. Demnach sollte die Temperaturmessung mithilfe eines einzelnen Terrylen-Moleküls anhand der thermischen Besetzung seines zur niederfrequenten *in-plane*-Streckschwingung gehörenden Schwingungszustandes sowohl im elektronischen Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustand möglich sein, wenn auch nur im Sinne eines sekundären Thermometers. Dies gilt es allerdings noch in weiterführenden Experimenten zu überprüfen. Dafür müssten nach der Aufnahme der Temperaturabhängigkeit des relativen Intensitätsverhältnisses  $\frac{I(0)}{I(\pm 250)}$  für die verschiedenen Moleküle die Gültigkeit der daraus erhaltenen Eichkurven in einem weiteren Temperaturzyklus bestätigt werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Übertragung der Fluoreszenzthermometrie auf die Einzelmolekülebene, die thermische Besetzung molekularer Schwingungszustände, nachzuweisen und die damit verbundene Temperaturabhängigkeit im Rahmen der Boltzmann-Statistik zu beschreiben. Die Übertragung dieses Messprinzips auf weitere Wirts-Gast-Systeme scheint prinzipiell möglich, da es sich bei dem hier untersuchten Verhalten um keine stoffspezifische, sondern eine generelle physikalische Eigenschaft der Farbstoffmoleküle handelt. Einzige Voraussetzung ist die Existenz von niederfrequenten Schwingungszuständen, die thermisch zugänglich sind. Von der Klasse der Rylenefarbstoffe wird diese Bedingung in guter Näherung erfüllt [38, 44]. Als wesentlich problematischer stellt sich die gleichzeitige Forderung nach extrem stabilen Fluoreszenzsignalen der abgefragten Moleküle dar. Amorphe Wirtsmaterialien wie das in Teilen die-

ser Arbeit verwendete PMMA scheinen dafür nicht besonders geeignet (Anhang A.4). Sie besitzen zwar den Vorteil, dass Farbstoffmoleküle unabhängig von ihrer Größe ohne größere Probleme eingelagert werden können, allerdings geht damit ein Verlust an spektraler Stabilität einher ([40, 109], vgl. Kapitel 2.2.3), der eine zuverlässige Untersuchung über einen längeren Zeitraum unmöglich macht. Aus diesem Grund ist für eine breitere Anwendung der hier beschriebenen Methode die Suche nach alternativen Wirtsmaterialien unerlässlich.

Eine Möglichkeit stellt in diesem Zusammenhang die Übertragung des Messprinzips auf Einzelmolekülexperimente in Lösung dar. Eine Vielzahl der zuvor diskutierten Probleme wie die intrinsischen Molekülvariationen und etwaige Umgebungseinflüsse könnten aufgrund der sehr schnellen in Lösung stattfindenden Prozesse eliminiert werden, was die Realisierung eines primären Einzelmolekülthermometers ermöglichen könnte. Allerdings könnte neben der genauen experimentellen Durchführung eine reduzierte Photostabilität bei einer derartigen Vorgehensweise zum Problem werden.

# 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Rylenefarbstoffe bezüglich der elektronischen Wechselwirkung sowie der thermischen Besetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand mithilfe von einzelmolekülspektroskopischen Methoden untersucht. Die Moleküle wurden hierfür in amorphe bzw. kristalline Wirtsmaterialien eingelagert und mit einem bereits zur Verfügung stehenden konfokalen Fluoreszenzmikroskop abgefragt. Die Verwendung eines optischen Kryostaten ermöglichte die Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften in einem Temperaturbereich von flüssigem Helium ( $T = 1.2$  K) bis oberhalb von Raumtemperatur ( $T = 311$  K).

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Abstandsabhängigkeit des elektronischen Kopplungsverhaltens innerhalb einer eigens dafür synthetisierten homologen Reihe von oligo(*p*-Phenylene)-verbrückten PDI-Dimeren untersucht. Erste Erkenntnisse konnten mithilfe von quantenchemischen Berechnungen im Rahmen eines vibronischen Kopplungsmodells erhalten werden. Damit wurde gefunden, dass für alle Dimere der homologen Reihe der Grenzfall „sehr starker“ elektronischer Kopplung keine Rolle spielt. Darüber hinaus konnte anhand von Simulationen bezüglich der niedrigsten vibronischen Zustände im Absorptionsspektrum gezeigt werden, dass das mit dem Probensystem verbundene Verhältnis von reduzierter Kopplungsstärke zu statischer Unordnung über das zugrunde liegende elektronische Kopplungsverhalten, „stark“ oder „schwach“, entscheidet.

In einem nächsten Schritt wurden die PDI-Dimere in Ensembleexperimenten bei Raumtemperatur charakterisiert. Die allgemeinen Spektrenformen waren dabei sehr ähnlich. Signifikante Unterschiede existierten nur in Bezug auf die zugehörigen Übergangsenergien, die relativen Bandenverhältnisse und die Fluoreszenzlebensdauern, was einer Veränderung des elektronischen Kopplungsverhaltens innerhalb der homologen Reihe zugeschrieben wurde. Während für große geometrische Abstände „schwache“ Kopplung zwischen den Chromophoren dominierte (D3, D2), wurde im Falle des direkt verknüpften PDI-Dimers (D0) ein für „starke“ Kopplung typisches spektroskopisches Verhalten gefunden. Im Gegensatz dazu entsprachen die für das *p*-Phenylen-verbrückte Dimer (D1) gemessenen optischen Eigenschaften keinem der beiden Grenzfälle, was einem „intermediären“ Kopplungsverhalten zugeschrieben wurde.

Ein detaillierteres Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse wurde mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen erhalten. Die Kombination der Ergebnisse von Fluoreszenzanregungsspektroskopie (Spektrenform) und zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (Fluoreszenzlebensdauer) erlaubte die Bestimmung des im jeweiligen System vorliegenden Kopplungsverhaltens. Während für große Chromophor-Chromophor-Abstände (D3, D2) überwiegend (> 66%) „schwache“ elektronische Kopplung mit elektronischem Energietransfer (EET) zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophoren gefunden wurde, waren die optischen Eigenschaften für den kleinsten geometrischen Abstand (D0) ausschließlich von „starker“ elektronischer Kopplung bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde für das *p*-Phenylen-verbrückte PDI-Dimer (D1) kein einheitliches Kopplungsverhalten beobachtet, weshalb es in der homologen Reihe eine Sonderstellung einnimmt. In Abhängigkeit vom untersuchten Molekül zeigte sich sowohl die für „starke“ als auch „schwache“ elektronische Kopplung typische Charakteristik. Im Unterschied zu den anderen PDI-Dimeren entscheidet hier das jeweilige Verhältnis der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  zum Energieunterschied  $\Delta_0$  zwischen den Chromophoren, welcher Kopplungsmechanismus zum Tragen kommt. Dabei ist hervorzuheben, dass das parallele Vorliegen von „starker“ und „schwacher“ Kopplung für D1 nur mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie beobachtet werden kann. Im Ensemble wurde ein über beide Grenzfälle gemittelt Verhalten gefunden, was sich in der Zuordnung eines „intermediären“ Kopplungsverhaltens widerspiegelt. Das sensible Wechselspiel zwischen der reduzierten elektronischen Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  und dem Energieunterschied  $\Delta_0$  wird hierbei vollkommen von der Ensemblemittelung überdeckt.

Neben der Beobachtung des Übergangs im Kopplungsverhalten ermöglichte die

---

homologe Reihe eine quantitative Untersuchung der Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplungsstärke im Grenzfall „schwacher“ Kopplung. Es wurde eine gute Übereinstimmung mit quantenchemisch berechneten Werten gefunden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Kopplungsstärken auf die in den Modellsystemen vorliegenden EET-Dynamiken konnten ebenfalls ermittelt werden. Die Auftragung der aus den Donor-Linienbreiten erhaltenen Energietransferraten gegen den jeweiligen geometrischen Abstand lieferte ein Entfernungsgesetz, das auf Dipol-Dipol-Kopplungen beruhende Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren nahelegt. Allerdings wurden bei Vergleich der experimentellen Werte mit den Vorhersagen der Förster-Theorie große Unterschiede gefunden (ca. Faktor 2). Das Versagen der Förster-Beschreibung konnte in guter Näherung durch die Vernachlässigung höherer Multipolterme, in Kombination mit dem Einfluss der Polarisierbarkeit der molekularen Brücke, erklärt werden. Der Ursprung für die im Experiment gemessene, annähernde  $R^{-6}$ -Abhängigkeit der Transferraten wurde auf die Dominanz des führenden Dipol-Dipol-Terms zurückgeführt. Die höheren Multipolterme sind trotz ihres signifikanten Einflusses auf die EET-Dynamiken nicht in der Lage das Entfernungsgesetz entscheidend zu beeinflussen.

Darüber hinaus eröffneten die molekularen Dimere die Möglichkeit einer gezielten Untersuchung umgebungsinduzierter Korrelationen zwischen den Übergangsenergien der Chromophore. Mithilfe eines auf Wahrscheinlichkeitsdichten basierenden Modells wurde gefunden, dass keine spektralen Korrelationen infolge ähnlicher Umgebungen der Chromophor-Einheiten für die PDI-Dimere in PMMA existieren. Diese Tatsache steht in Einklang mit dem innerhalb der homologen Reihe gefundenen Kopplungsverhalten, das aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der Ensemblevorhersage und den Einzelmolekülergebnissen keinen signifikanten Einfluss umgebungsinduzierter Korrelationen erwarten lässt.

Neben den oligo(*p*-Phenyl)-verbrückten PDI-Dimeren wurde noch ein weiteres multichromophores System, bestehend aus einer zentralen PDI- und zwei peripheren TDI-Einheiten (TDI-PDI-TDI), bezüglich der zugrunde liegenden elektronischen Wechselwirkungen untersucht. Die einzelnen Chromophore sind infolge des spektralen Energieunterschieds bzw. des großen geometrischen Abstandes untereinander „schwach“ gekoppelt, so dass sowohl elektronischer Energietransfer von PDI zu TDI als auch zwischen den beiden TDIs erfolgen kann.

Nachdem erste Erkenntnisse über die im Modellsystem wirksamen Transfermechanismen aus dem spektroskopischen Verhalten bei Raumtemperatur in Toluollösung erhalten worden war, wurden die verschiedenen EET-Pfade mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen unabhängig voneinander un-

tersucht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen auf Ensembleebene wurde bei selektiver Anregung der zentralen PDI-Einheit fast ausnahmslos Emission von TDI-Chromophoren gefunden. Neben dem offensichtlichen Energietransferprozess zwischen PDI und TDI wurden hier auch erste Hinweise für das Vorliegen eines zweiten effizienten Transfermechanismus zwischen den peripheren TDI-Einheiten beobachtet. Die in den Fluoreszenzemissionsspektren gefundenen relativen Intensitäten sind eindeutig zugunsten des niederenergetischen Energieakzeptors verschoben. Dass es sich dabei um einen Effekt infolge der elektronischen Wechselwirkung zwischen den beiden TDI-Chromophoren handelt, konnte durch ihre direkte Anregung ohne Beteiligung der zentralen PDI-Einheit bestätigt werden. Eine quantitative Bestimmung der zugrunde liegenden EET-Dynamiken war anhand der Emissionsspektren allerdings nicht möglich. Dies konnte über die frequenzselektive Adressierung der einzelnen Chromophore im Rahmen der Fluoreszenzanregungsspektroskopie realisiert werden.

So wurde für den Transferprozess von der zentralen PDI- zu den beiden peripheren TDI-Einheiten eine mittlere EET-Zeit gefunden, die ca. 8-10-mal schneller als die entsprechende Förster-Vorhersage ist. Die gefundene Abweichung konnte im Gegensatz zu den elektronisch ebenfalls „schwach“ gekoppelten PDI-Dimeren nur teilweise mit der Vernachlässigung der höheren Multipolterme inklusive Brückenbeiträgen erklärt werden. Der Vergleich mit einer verwandten Donor-Akzeptor-Verbindung (PDI-3Ph-TDI) legte die Vermutung nahe, dass der Übergang des Energiedonors infolge eines zusätzlichen kohärenten Beitrages deutlich verbreitert ist. Es scheint sich dabei ausschließlich um einen Effekt in verbrückten PDI-TDI-Verbindungen zu handeln, da für die homologe Reihe von PDI-Dimeren kein entsprechendes Verhalten beobachtet worden war.

Im Gegensatz zum Energietransfer zwischen PDI und TDI konnte die EET-Dynamik zwischen den peripheren TDI-Chromophoren nicht direkt im Anregungsexperiment gemessen werden. In diesem Zusammenhang konnte lediglich eine obere Grenze für die EET-Zeit angegeben werden. Quantenchemischen Berechnungen zufolge sollte die damit verbundene elektronische Wechselwirkung, aufgrund des sehr großen geometrischen Abstandes zwischen den beiden Chromophoren, in guter Näherung einem reinen Dipol-Dipol-Kopplungsgesetz folgen. Der Vergleich der in der Fluoreszenzemission gefundenen Intensitätsverhältnisse der TDI-Chromophore mit einem auf der Förster-Theorie basierenden Modell lieferte diesbezüglich keine eindeutige Aussage, was mit großer Wahrscheinlichkeit der Vielzahl an Näherungen bzw. experimentellen Unsicherheiten geschuldet ist. Allerdings wurden im Gegensatz zum EET-Prozess von PDI nach TDI auch keine Hin-



---

weise für ein Versagen der Punkt-Dipol-Näherung gefunden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die thermische Besetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grund- und elektronisch angeregten Zustand einzelner im *p*-Terphenyl-Kristall eingelagerter Terrylen-Moleküle im Hinblick auf die potentielle Anwendung als Einzelmolekülthermometer untersucht. Ein charakteristisches Merkmal für die Existenz einer endlichen thermischen Besetzung der Schwingungsniveaus im  $S_0$ -Zustand stellt die experimentelle Beobachtung von anti-Stokes-Fluoreszenz (ASF) dar. Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass ein entsprechendes Verhalten auch an einzelnen Molekülen bei Raumtemperatur beobachtet werden kann. Der Ursprung der ASF konnte mithilfe von leistungsabhängigen Untersuchungen eindeutig auf die thermische Besetzung der Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand zurückgeführt werden (*hot band absorption*, HBA).

Im nächsten Schritt wurde die thermische Besetzung der Schwingungsniveaus im Temperaturbereich von 209 K bis 311 K untersucht. Da die gemessenen ASF-Intensitäten aufgrund von experimentellen Limitierungen kein absolutes Maß darstellten, wurde die Boltzmann-Statistik der Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie abgefragt. Die entsprechenden Anregungsspektren ermöglichten in Kombination mit separat aufgenommenen Emissionsspektren die Bestimmung der rein elektronischen (0,0)-Übergänge sowie des zugehörigen Stokes-Shifts für einzelne Moleküle bei verschiedenen Temperaturen. Neben HBA in der Fluoreszenzanregung wurden zusätzliche Signaturen für Fluoreszenz aus höheren Schwingungszuständen des  $S_1$ -Niveaus in den Emissionsspektren gefunden, die durch Vergleich der Lebensdauern der beteiligten Zustände auf thermische Besetzung (*hot band emission*, HBE) zurückgeführt werden konnten. Die Existenz eines solchen Prozesses ist prinzipiell nicht neu, wenn auch nur unter bestimmten Randbedingungen nachweisbar. Im vorliegenden Fall von Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall beruhte die erfolgreiche Detektion der HBE auf einer thermisch zugänglichen niederfrequenten Molekülschwingung, für die der zugehörige optische Übergang einen vergleichsweise großen Franck-Condon-Faktor besitzt. Es handelt sich dabei um die erste Demonstration eines derartigen Verhaltens auf Einzelmolekülebene.

Die thermische Besetzung des Schwingungszustandes der niederfrequenten *in-plane*-Streckschwingung des Terrylens konnte, sowohl im elektronischen Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustand, mit der Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Die relative Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur besaß jeweils den charakteristischen Verlauf einer Exponentialfunktion. Allerdings

zeigte sich die experimentelle Bestimmung der zugehörigen Temperaturabhängigkeit als fehlerbehaftet. Es wurde vermutet, dass Absorptions- bzw. Emissionsprozesse infolge der endlichen Linienbreite des rein elektronischen (0,0)-Übergangs einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die im Experiment gemessenen Intensitäten besitzen. Die Folge ist eine tendenzielle Unterschätzung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Besetzung. Dieses Problem kann theoretisch durch die Wahl größerer spektraler Abstände zum rein elektronischen (0,0)-Übergang umgangen werden. Jedoch war die Streuung der Messwerte für die nächsthöhere Schwingungsmode des Terrylen aufgrund eines unzureichenden Signal-Rausch-Verhältnisses bereits so groß, dass die Boltzmann-Analyse versagte.

Trotz dieser Unsicherheiten scheint die Übertragung des Messprinzips der Fluoreszenzthermometrie auf Einzelmolekülebene möglich, wenn auch nur nach vorheriger Kalibrierung im Sinne eines sekundären Einzelmolekülthermometers. Die Aufnahme separater Kalibrierkurven vor der eigentlichen Temperaturmessung erfordert extrem hohe Photostabilitäten der als Messsonden verwendeten Chromophore sowie ihre eindeutige Identifizierung innerhalb einer Probe über einen langen Zeit- und Temperaturbereich. Dass diese Bedingungen für Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall in Kombination mit dem verwendeten experimentellen Aufbau kein prinzipielles Problem darstellen, konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich gezeigt werden.

Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden bereits im Rahmen von Tagungen vorgestellt oder befinden sich in Vorbereitung für die Veröffentlichung in Fachzeitschriften. Eine Übersicht findet sich am Ende der Arbeit.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, und C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [3] W. M. Itano, J. C. Bergquist, und D. J. Wineland, *Science* **237**, 612 (1987).
- [4] F. Diedrich und H. Walther, *Physical Review Letters* **58**, 203 (1987).
- [5] W. E. Moerner und L. Kador, *Physical Review Letters* **62**, 2535 (1989).
- [6] M. Orrit und J. Bernard, *Physical Review Letters* **65**, 2716 (1990).
- [7] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, und H. Talon, *Physical Review Letters* **69**, 1516 (1992).
- [8] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, und M. Orrit, *Journal of Chemical Physics* **98**, 850 (1993).
- [9] T. Basché, S. Kummer, und C. Bräuchle, *Nature* **373**, 132 (1995).
- [10] T. Plakhotnik, D. Walser, M. Pirodda, A. Renn, und U. P. Wild, *Science* **271**, 1703 (1996).
- [11] P. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, M. Orrit, S. Kummer, R. Kettner, S. Mais, und T. Basché, *Physical Review Letters* **75**, 1514 (1995).
- [12] E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davis, R. A. Keller, und S. A. Soper, *Chemical Physics Letters* **174**, 553 (1990).
- [13] S. Nie, D. T. Chiu, und R. N. Zare, *Science* **266**, 1018 (1994).
- [14] E. Betzig und R. J. Chichester, *Science* **262**, 1422 (1993).
- [15] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, und L. E. Brus, *Science* **272**, 255 (1996).

- [16] J. K. Trautman und J. J. Macklin, *Chemical Physics* **205**, 221 (1996).
- [17] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. Enderlein, D. J. Semin, J. C. Martin, und R. A. Keller, *Chemical Physics Letters* **269**, 365 (1997).
- [18] F. Kulzer, F. Koberling, T. Christ, A. Mews, und T. Basché, *Chemical Physics* **247**, 23 (1999).
- [19] G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, und M. Dahan, *Optics Letters* **26**, 1891 (2001).
- [20] C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kuhn, I. Gerhardt, und V. Sandoghdar, *Science* **298**, 385 (2002).
- [21] C. G. Hübner, G. Zumofen, A. Renn, A. Herrmann, K. Müllen, und T. Basché, *Physical Review Letters* **91**, 093903 (2003).
- [22] R. Hildner, D. Brinks, und N. F. van Hulst, *Nature Physics* **7**, 172 (2011).
- [23] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, und W. E. Moerner, *Nature* **388**, 355 (1997).
- [24] H. P. Lu, L. Xun, und X. S. Xie, *Science* **282**, 1877 (1998).
- [25] T. Ha, A. Y. Ting, J. Liang, W. B. Caldwell, A. A. Deniz, D. S. Chemla, P. G. Schultz, und S. Weiss, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96**, 893 (1999).
- [26] T. Plakhotnik, E. A. Donley, und U. P. Wild, *Annual Review of Physical Chemistry* **48**, 181 (1997).
- [27] W. E. Moerner und M. Orrit, *Science* **283**, 1670 (1999).
- [28] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, A. Van Orden, J. H. Werner, und R. A. Keller, *Chemical Reviews* **99**, 2929 (1999).
- [29] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, und M. Orrit, *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 1 (2000).
- [30] W. E. Moerner, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 910 (2002).
- [31] F. Kulzer und M. Orrit, *Annual Review of Physical Chemistry* **55**, 585 (2004).
- [32] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, und U. P. Wild, *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (VCH, Weinheim, 1997).

- [33] C. Gell, D. Brockwell, und A. Smith, *Handbook of Single Molecule Fluorescence Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 2006).
- [34] M. Sauer, J. Hofkens, und J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [35] A. A. Gorshelev, A. V. Naumov, I. Y. Eremchev, Y. G. Vainer, L. Kador, und J. Köhler, *ChemPhysChem* **11**, 182 (2010).
- [36] A. V. Naumov, A. A. Gorshelev, Y. G. Vainer, L. Kador, und J. Kohler, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 1734 (2011).
- [37] A. Walser, A. Renn, S. Götzinger, und V. Sandoghdar, *Chemical Physics Letters* **472**, 44 (2009).
- [38] A. B. Myers, P. Tchenio, M. Z. Zgierski, und W. E. Moerner, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 10377 (1994).
- [39] R. Kettner, J. Tittel, T. Basché, und C. Bräuchle, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 6671 (1994).
- [40] B. Kozankiewicz, J. Bernard, und M. Orrit, *Journal of Chemical Physics* **101**, 9377 (1994).
- [41] S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, T. Basché, C. Tietz, C. Glowatz, und C. Krysch, *Journal of Chemical Physics* **107**, 7673 (1997).
- [42] S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Gohde, H. Fuchs, G. Müller, und K. Müllen, *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 8435 (1997).
- [43] E. Lang, R. Hildner, H. Engelke, P. Osswald, F. Würthner, und J. Köhler, *ChemPhysChem* **8**, 1487 (2007).
- [44] F. P. Diehl, C. Roos, H. C. Jankowiak, R. Berger, A. Köhn, G. Diezemann, und T. Basché, *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 1638 (2010).
- [45] W. P. Ambrose und W. E. Moerner, *Nature* **349**, 225 (1991).
- [46] A. Zumbusch, L. Fleury, R. Brown, J. Bernard, und M. Orrit, *Physical Review Letters* **70**, 3584 (1993).
- [47] M. Haase, C. G. Hübner, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 1776 (2011).
- [48] T. Basché und W. E. Moerner, *Nature* **355**, 335 (1992).

- [49] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, und T. Basché, *Nature* **387**, 688 (1997).
- [50] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch, und R. I. Personov, *Chemical Physics Letters* **196**, 595 (1992).
- [51] M. Lippitz, C. G. Hübner, T. Christ, H. Eichner, P. Bordat, A. Herrmann, K. Müllen, und T. Basché, *Physical Review Letters* **92**, 103001 (2004).
- [52] J. Hernando, J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. van Dijk, J. J. Garcia-Lopez, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, N. F. van Hulst, und M. F. Garcia-Parajo, *Physical Review Letters* **93**, 236404 (2004).
- [53] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Kohler, T. J. Aartsma, und J. Schmidt, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 9363 (1998).
- [54] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, und J. Schmidt, *Science* **285**, 400 (1999).
- [55] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Kohler, T. J. Aartsma, und J. Schmidt, *Chemical Physics* **247**, 53 (1999).
- [56] C. Hofmann, M. Ketelaars, M. Matsushita, H. Michel, T. J. Aartsma, und J. Köhler, *Physical Review Letters* **90**, 013004 (2003).
- [57] P. Tinnefeld, J. Vogelsang, T. Cordes, C. Forthmann, und C. Steinhauer, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 8107 (2009).
- [58] T. Cordes, M. Strackharn, S. W. Stahl, W. Summerer, C. Steinhauer, C. Forthmann, E. M. Puchner, J. Vogelsang, H. E. Gaub, und P. Tinnefeld, *Nano Letters* **10**, 645 (2010).
- [59] W. C. Duim, B. Chen, J. Frydman, und W. E. Moerner, *ChemPhysChem* **12**, 2387 (2011).
- [60] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P. V. Ruijgrok, und M. Orrit, *Science* **330**, 353 (2010).
- [61] P. Kukura, M. Celebrano, A. Renn, und V. Sandoghdar, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3323 (2010).
- [62] M. Celebrano, P. Kukura, A. Renn, und V. Sandoghdar, *Nature Photonics* **5**, 95 (2011).
- [63] S. S. Chong, W. Min, und X. S. Xie, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 3316 (2010).

- [64] R. van Grondelle, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **811**, 147 (1985).
- [65] V. Sundström, T. Pullerits, und R. van Grondelle, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 2327 (1999).
- [66] V. Balzani, A. Credi, und M. Venturi, *ChemSusChem* **1**, 26 (2008).
- [67] J. L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, und V. Coropceanu, *Accounts of Chemical Research* **42**, 1691 (2009).
- [68] J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, und J. Cornil, *Chemical Reviews* **104**, 4971 (2004).
- [69] F. Laquai, Y. S. Park, J. J. Kim, und T. Basché, *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 1203 (2009).
- [70] C. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *J. Chem. Phys.* **120**, 10867 (2004).
- [71] G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of Physical Chemistry A* **109**, 6725 (2005).
- [72] B. Fückel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauss, und T. Basché, *Journal of Chemical Physics* **125**, 144903.
- [73] R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *Physical Review Letters* **98**, 047802 (2007).
- [74] G. Hinze, R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of Chemical Physics* **128**, 124516 (2008).
- [75] B. Fückel, A. Köhn, M. E. Harding, G. Diezemann, G. Hinze, T. Basché, und J. Gauss, *Journal of Chemical Physics* **128**, 074505 (2008).
- [76] C. Curutchet, F. A. Feist, B. Van Averbeke, B. Mennucci, J. Jacob, K. Müllen, T. Basché, und D. Beljonne, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7378 (2010).
- [77] T. Förster, *Annalen der Physik* **2**, 55 (1948).
- [78] E. Collini und G. D. Scholes, *Science* **323**, 369 (2009).
- [79] E. Collini und G. D. Scholes, *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 4223 (2009).

- [80] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, und G. R. Fleming, *Nature* **446**, 782 (2007).
- [81] H. Lee, Y. C. Cheng, und G. R. Fleming, *Science* **316**, 1462 (2007).
- [82] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, und G. D. Scholes, *Nature* **463**, 644 (2010).
- [83] G. D. Scholes, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2 (2010).
- [84] A. Ishizaki, T. R. Calhoun, G. S. Schlau-Cohen, und G. R. Fleming, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7319 (2010).
- [85] I. Hwang und G. D. Scholes, *Chemistry of Materials* **23**, 610 (2011).
- [86] F. Nolde, *Terrylendiimide als Biolabel und funktionelle Farbstoffe*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2008).
- [87] B. Fückel, *Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2009).
- [88] B. Fückel, G. Hinze, F. Nolde, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 7671 (2010).
- [89] O. Zohar, M. Ikeda, H. Shinagawa, H. Inoue, H. Nakamura, D. Elbaum, D. L. Alkon, und T. Yoshioka, *Biophysical Journal* **74**, 82 (1998).
- [90] M. Suzuki, V. Tseeb, K. Oyama, und S. i. Ishiwata, *Biophysical Journal* **92**, L46 (2007).
- [91] C. F. Chapman, Y. Liu, G. J. Sonek, und B. J. Tromberg, *Photochemistry and Photobiology* **62**, 416 (1995).
- [92] C. Gota, K. Okabe, T. Funatsu, Y. Harada, und S. Uchiyama, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 2766 (2009).
- [93] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Sole, und J. A. Capobianco, *ACS Nano* **4**, 3254 (2010).
- [94] C. Zander und K. H. Drexhage, *Cooling of a Dye Solution by Anti-Stokes Fluorescence*, *Advances in Photochemistry*, Vol. 20 (Wiley, New York, 1995).
- [95] J. L. Clark und G. Rumbles, *Physical Review Letters* **76**, 2037 (1996).



- [96] J. L. Clark, P. F. Miller, und G. Rumbles, *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 4428 (1998).
- [97] S. Kummer, T. Basché, und C. Bräuchle, *Chemical Physics Letters* **229**, 309 (1994).
- [98] S. Kummer, S. Mais, und T. Basché, *Journal of Physical Chemistry* **99**, 17078 (1995).
- [99] L. Fleury, B. Sick, G. Zumofen, B. Hecht, und U. P. Wild, *Molecular Physics* **95**, 1333 (1998).
- [100] T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, und T. Basché, *Chemical Physics Letters* **372**, 878 (2003).
- [101] F. P. Diehl, *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylenimid-Farbstoffen*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2007).
- [102] P. Atkins und J. de Paula, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, New York, 2006).
- [103] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* , 14 (1950).
- [104] J. B. Birks, C. E. Easterly, und L. G. Christophorou, *Journal of Chemical Physics* **66**, 4231 (1977).
- [105] W. P. Qin, B. J. Chen, G. S. Qin, G. T. Du, W. Xu, und S. H. Huang, *Science in China Series A - Mathematics Physics Astronomy* **44**, 113 (2001).
- [106] B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Quantum Mechanics* (Prentice Hall, 2000).
- [107] G. C. Schatz und M. A. Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Dover Publications, New York, 2002).
- [108] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 2005).
- [109] M. Haase, *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2010).
- [110] E. Fermi, *Nuclear Physics* (University of Chicago Press, 1950).
- [111] I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1975).

- [112] R. S. Knox und H. van Amerongen, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5289 (2002).
- [113] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley Interscience, London, 1970).
- [114] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
- [115] F. A. Feist, *Untersuchungen zur Photophysik einzelner konjugierter Polymerketten bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2010).
- [116] K. K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids - Elementary Theory of Vibrational Structure* (Plenum Press, New York, 1970).
- [117] J. Friedrich und D. Haarer, *Angewandte Chemie-International Edition* **23**, 113 (1984).
- [118] W. E. Moerner, *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [119] S. Mais, *Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 Kelvin und Raumtemperatur*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2000).
- [120] D. Hsu und J. L. Skinner, *Journal of Chemical Physics* **81**, 1604 (1984).
- [121] J. L. Skinner, *Annual Review of Physical Chemistry* **39**, 463 (1988).
- [122] R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 14364 (2004).
- [123] P. W. Anderson, B. I. Halperin, und C. M. Varma, *Philosophical Magazine* **25**, 1 (1972).
- [124] W. A. Phillips, *Bulletin of the American Physical Society* **17**, 115 (1972).
- [125] G. D. Scholes, *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 57 (2003).
- [126] S. Speiser, *Chemical Reviews* **96**, 1953 (1996).
- [127] D. L. Dexter, *Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).
- [128] B. Albinsson, M. P. Eng, K. Pettersson, und M. U. Winters, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 5847 (2007).
- [129] C. P. Hsu, *Accounts of Chemical Research* **42**, 509 (2009).

- [130] B. Albinsson und J. Martensson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7338 (2010).
- [131] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, und F. Laloë, *Quantenmechanik*, Vol. 1 (Walter de Gruyter, Berlin, 1997).
- [132] T. Förster, "Delocalized excitation and excitation transfer," in *Modern Quantum Chemistry Istanbul Lectures - Part III: Action of Light and Organic Crystals*, edited by O. Sinanoglu (Academic Press, New York, 1965).
- [133] Y. C. Cheng und G. R. Fleming, *Annual Review of Physical Chemistry* **60**, 241 (2009).
- [134] H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules* (Academic Press, New York, 1967).
- [135] F. Würthner, T. E. Kaiser, und C. R. Saha-Möller, *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 3376 (2011).
- [136] M. Kasha, H. R. Rawls, und M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure and Applied Chemistry* **11**, 371 (1965).
- [137] R. L. Fulton und M. Gouterman, *Journal of Chemical Physics* **35**, 1059 (1961).
- [138] R. L. Fulton und M. Gouterman, *Journal of Chemical Physics* **41**, 2280 (1964).
- [139] W. T. Simpson und D. L. Peterson, *Journal of Chemical Physics* **26**, 588 (1957).
- [140] D. S. McClure, *Canadian Journal of Chemistry* **36**, 59 (1958).
- [141] A. Witkowski und W. Moffitt, *The Journal of Chemical Physics* **33**, 872 (1960).
- [142] M. Pabst und A. Köhn, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 1639 (2010).
- [143] M. Pabst, B. Lunkenheimer, und A. Köhn, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 8335 (2011).
- [144] F. C. Spano, *Accounts of Chemical Research* **43**, 429 (2010).
- [145] F. C. Spano und H. Yamagata, *Journal of Physical Chemistry B* **115**, 5133 (2011).

- [146] A. Köhn, *A Note on the Radiative Decay of a Weakly Coupled Dimer*, Publikation, in Vorbereitung (2011).
- [147] F. A. Feist, *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung des Energietransfers in einer Donor-Akzeptor-Diade bei tiefen Temperaturen*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2006).
- [148] L. Stryer und R. P. Haugland, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **58**, 719 (1967).
- [149] S. E. Braslavsky, E. Fron, H. B. Rodriguez, E. S. Roman, G. D. Scholes, G. Schweitzer, B. Valeur, und J. Wirz, *Photochemical & Photobiological Sciences* **7**, 1444 (2008).
- [150] D. Beljonne, C. Curutchet, G. D. Scholes, und R. J. Silbey, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 6583 (2009).
- [151] M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen, und T. Basché, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 10445 (2004).
- [152] T. Christ, F. Kulzer, P. Bordat, und T. Basché, *Angewandte Chemie-International Edition* **40**, 4192 (2001).
- [153] 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).
- [154] W. E. Moerner und T. Basché, *Angewandte Chemie-International Edition* **32**, 457 (1993).
- [155] W. E. Moerner und D. P. Fromm, *Review of Scientific Instruments* **74**, 3597 (2003).
- [156] W. P. Ambrose, T. Basché, und W. E. Moerner, *Journal of Chemical Physics* **95**, 7150 (1991).
- [157] R. H. Webb, *Reports on Progress in Physics* **59**, 427 (1996).
- [158] F. Kulzer, *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000).
- [159] E. Hecht, *Optics* (Addison Wesley, 2001).

- [160] L. Novotny und B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [161] Coherent, *Operator's Manual - The Coherent Innova® Sabre™ R Series Ion Laser* (2005).
- [162] Coherent, *Operator's Manual - The Coherent 899-21 Ring Laser* (1998).
- [163] Coherent, *Operator's Manual - The Coherent Mira Model 900-P Laser* (2000).
- [164] M. Lippitz, *Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie und -Spektroskopie von Sauerstofftransportproteinen: Experimente zur Sauerstoffbindung und an einzelnen Proteinen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2002).
- [165] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken* (Springer, Berlin, 2007).
- [166] G. Schlegel, *Temperaturabhängige Fluoreszenzdynamik einzelner Halbleiternanokristalle*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2005).
- [167] Fianium, *Variable Repetition Rate Supercontinuum Source: SC400-PP-AOTF* (2008).
- [168] R. Métivier, T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of Luminescence* **110**, 217 (2004).
- [169] F. A. Feist, M. F. Zickler, und T. Basché, *ChemPhysChem* **12**, 1499 (2011).
- [170] J. O. Williams, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2939 (1970).
- [171] A. C. Grimsdale und K. Müllen, *Angewandte Chemie-International Edition* **44**, 5592 (2005).
- [172] A. Herrmann und K. Müllen, *Chemistry Letters* **35**, 978 (2006).
- [173] S. Demmig und H. Langhals, *Chemische Berichte* **121** (1988).
- [174] F. Würthner, *Chemical Communications*, 1564 (2004).
- [175] J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Bredas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, und F. De Schryver, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 13146 (2003).

- [176] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, und K. Müllen, *Angewandte Chemie-International Edition* **49**, 9068 (2010).
- [177] Y. Avlasevich, C. Li, und K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3814 (2010).
- [178] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, und S. R. Marder, *Advanced Materials* **23**, 268 (2011).
- [179] B. Schmaltz, T. Weil, und K. Müllen, *Advanced Materials* **21**, 1067 (2009).
- [180] C. Li, M. Y. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, und K. Müllen, *Chemical Reviews* **110**, 6817 (2010).
- [181] H. Langhals und J. Gold, *Journal für Praktische Chemie* **338**, 654 (1996).
- [182] H. Langhals und W. Jona, *Angewandte Chemie-International Edition* **37**, 952 (1998).
- [183] M. W. Holman, R. C. Liu, und D. M. Adams, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 12649 (2003).
- [184] R. C. Liu, M. W. Holman, L. Zang, und D. M. Adams, *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 6522 (2003).
- [185] M. W. Holman, P. Yan, K. C. Ching, R. C. Liu, F. I. Ishak, und D. M. Adams, *Chemical Physics Letters* **413**, 501 (2005).
- [186] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, und M. Beller, *Angewandte Chemie-International Edition* **49**, 9047 (2010).
- [187] M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U. M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, und F. C. De Schryver, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 7668 (2001).
- [188] T. Weil, E. Reuther, und K. Müllen, *Angewandte Chemie-International Edition* **41**, 1900 (2002).
- [189] G. Schweitzer, R. Gronheid, S. Jordens, M. Lor, G. De Belder, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, und F. C. De Schryver, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 3199 (2003).
- [190] TURBOMOLE, [www.turbomole.de](http://www.turbomole.de), Internetseite (2011).
- [191] F. P. Diehl, C. Roos, B. Lunkenheimer, A. Köhn, und T. Basché, *Transiti-*

- on between Weak and Strong Electronic Coupling in a Homologous Series of Molecular Dimers*, Publikation, in Vorbereitung (2011).
- [192] P. Bevington und D. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (McGraw-Hill, New York, 2003).
- [193] J. Gierschner, J. Cornil, und H. J. Egelhaaf, *Advanced Materials* **19**, 173 (2007).
- [194] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [195] C. Curutchet, B. Mennucci, G. D. Scholes, und D. Beljonne, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 3759 (2008).
- [196] J. Knoester, "Optical properties of molecular aggregates," in *Proceedings of the International School of Physics - Enrico Fermi* (Società italiana di fisica, 2002) pp. 149–186.
- [197] B. Mennucci und C. Curutchet, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 11538 (2011).
- [198] D. Braun, G. W. Becker, und B. Carlowitz, *Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie* (Hanser, München, 1990).
- [199] C. Roos, *Elektronische Kopplung in Perylendiimid-Dimeren*, Forschungsbericht (2009).
- [200] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Musiol, und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik* (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2001).
- [201] H. M. Sevian und J. L. Skinner, *Journal of Chemical Physics* **97**, 8 (1992).
- [202] H. M. Sevian und J. L. Skinner, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* (Theoretica Chimica Acta) **82**, 29 (1992).
- [203] N. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland Personal Library, Amsterdam, 2007).
- [204] K. Okamoto und M. Terazima, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 7308 (2008).
- [205] Wolfram, *Mathematica 6.0* (Wolfram Research, Illinois, 2007).
- [206] T. Christ, F. Petzke, P. Bordat, A. Herrmann, E. Reuther, K. Müllen, und T. Basché, *Journal of Luminescence* **98**, 23 (2002).

- [207] M. W. Holman, R. C. Liu, L. Zang, P. Yan, S. A. DiBenedetto, R. D. Bowers, und D. M. Adams, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 16126 (2004).
- [208] M. R. Wasielewski, *Journal of Organic Chemistry* **71**, 5051 (2006).
- [209] M. Sener, J. Strümpfer, J. Hsin, D. Chandler, S. Scheuring, C. N. Hunter, und K. Schulten, *ChemPhysChem* **12**, 518 (2011).
- [210] B. Fückel, *persönliche Mitteilung*, Light-harvesting processes (2011).
- [211] H. C. Bolton, *Evolution of the thermometer* (BiblioBazaar, 2009).
- [212] J. W. Pomeroy, M. Kuball, D. J. Wallis, A. M. Keir, K. P. Hilton, R. S. Balmer, M. J. Uren, T. Martin, und P. J. Heard, *Applied Physics Letters* **87**, 103508 (2005).
- [213] R. I. Epstein, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, T. R. Gosnell, und C. E. Mungan, *Nature* **377**, 500 (1995).
- [214] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, und L. D. Carlos, *Advanced Materials* **22**, 4499 (2010).
- [215] L. H. Fischer, G. S. Harms, und O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 4546 (2011).
- [216] S. Kummer, *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle in kristallinen Festkörpern*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1996).
- [217] Y. H. Meyer, P. Plaza, und K. Müllen, *Chemical Physics Letters* **264**, 643 (1997).
- [218] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, M. Croci, V. Palm, und U. P. Wild, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 7382 (1994).
- [219] T. Kobayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **56**, 3224 (1983).
- [220] J. L. Baudour, Y. Delugeard, und H. Cailleau, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **32**, 150 (1976).
- [221] H. M. Rietveld, E. N. Maslen, und C. J. B. Clews, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **B 26**, 693 (1970).
- [222] J. L. Baudour, H. Cailleau, Y. Delugeard, J. Desuche, A. Girard, J. Meinel, und W. B. Yelon, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **32**, 5 (1976).



- [223] P. Bordat und R. Brown, *Journal of Chemical Physics* **116**, 229 (2002).
- [224] F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle, und T. Basché, *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 2408 (1999).
- [225] P. Pringsheim, *Journal of Physics - USSR* **10**, 495 (1946).
- [226] S. Vavilov, *Journal of Physics - USSR* **10**, 499 (1946).
- [227] M. Sheik-Bahae und R. I. Epstein, *Laser & Photonics Reviews* **3**, 67 (2009).
- [228] M. Drobizhev, A. Karotki, M. Kruk, A. Krivokapic, H. L. Anderson, und A. Rebane, *Chemical Physics Letters* **370**, 690 (2003).
- [229] M. H. Bartl, B. J. Scott, G. Wirnsberger, A. Popitsch, und G. D. Stucky, *ChemPhysChem* **4**, 392 (2003).
- [230] C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, W. H. Knox, und C. V. Shank, *Chemical Physics Letters* **132**, 341 (1986).
- [231] M. D. Barnes, W. B. Whitten, S. Arnold, und J. M. Ramsey, *The Journal of Chemical Physics* **97**, 7842 (1992).
- [232] G. S. Harms, T. Irngartinger, D. Reiss, A. Renn, und U. P. Wild, *Chemical Physics Letters* **313**, 533 (1999).
- [233] H. Van Mingroot, S. De Backer, J. van Stam, M. Van der Auweraer, und F. C. De Schryver, *Chemical Physics Letters* **253**, 397 (1996).
- [234] J. M. Lupton und J. Klein, *Chemical Physics Letters* **363**, 204 (2002).
- [235] A. Köhn, *Schwingungsanalyse Terrylen*, Simulationen (2010).
- [236] R. F. Borch, M. D. Bernstein, und H. D. Durst, *Journal of the American Chemical Society* **93** (1971).
- [237] H. Kaiser, J. Lindner, und H. Langhals, *Chemische Berichte* **124**, 529 (1991).
- [238] D. Wiacek und B. Kozankiewicz, *Chemical Physics Letters* **462**, 280 (2008).
- [239] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry* (Dover Publications, 1993).
- [240] J. Huh und R. Berger, *Faraday Discussions* **150**, 363 (2011).
- [241] F. Duschinsky, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **7**, 551 (1937).



# A

## Anhang

### A.1 Synthese

Ausgangspunkt der durchgeführten organischen Synthesen waren bereits in der Literatur beschriebene Verfahren [173, 181–185, 236, 237], die gegebenenfalls erweitert bzw. leicht abgeändert wurden. Die Verbindungen **(1a)**, **(2a)**, **(3a)** und **(4)** wurden von A. Duymaz im Zeitraum vom 01.06.08 - 30.09.08 im Arbeitskreis von Prof. Basché hergestellt. Die restlichen der in diesem Abschnitt beschriebenen Substanzen wurden in Zusammenarbeit mit M. Wagner synthetisiert.

Sofern nicht anders angegeben wurden die Chemikalien wie im Fachhandel erhältlich verwendet. Die Lösungsmittel für Synthese und Reinigung wurden je nach Bedarf durch Destillation gereinigt und nach den jeweils üblichen Methoden getrocknet. Die Synthesen unter Schutzgasatmosphäre wurden mithilfe eines Argonballons realisiert.

Die chemische Charakterisierung der synthetisierten Substanzen erfolgte, soweit möglich, durch NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur (*Bruker* DRX 400:  $^1\text{H}$  bei 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  bei 100 MHz), FD-Massenspektroskopie (*Finnigan* MAT LCQ) und Elementaranalytik (*Heraus* Vario EL). Die jeweiligen Messungen wurden von der Abteilung *Allgemeine Analytik* des *Instituts für Organische Chemie* der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* durchgeführt.

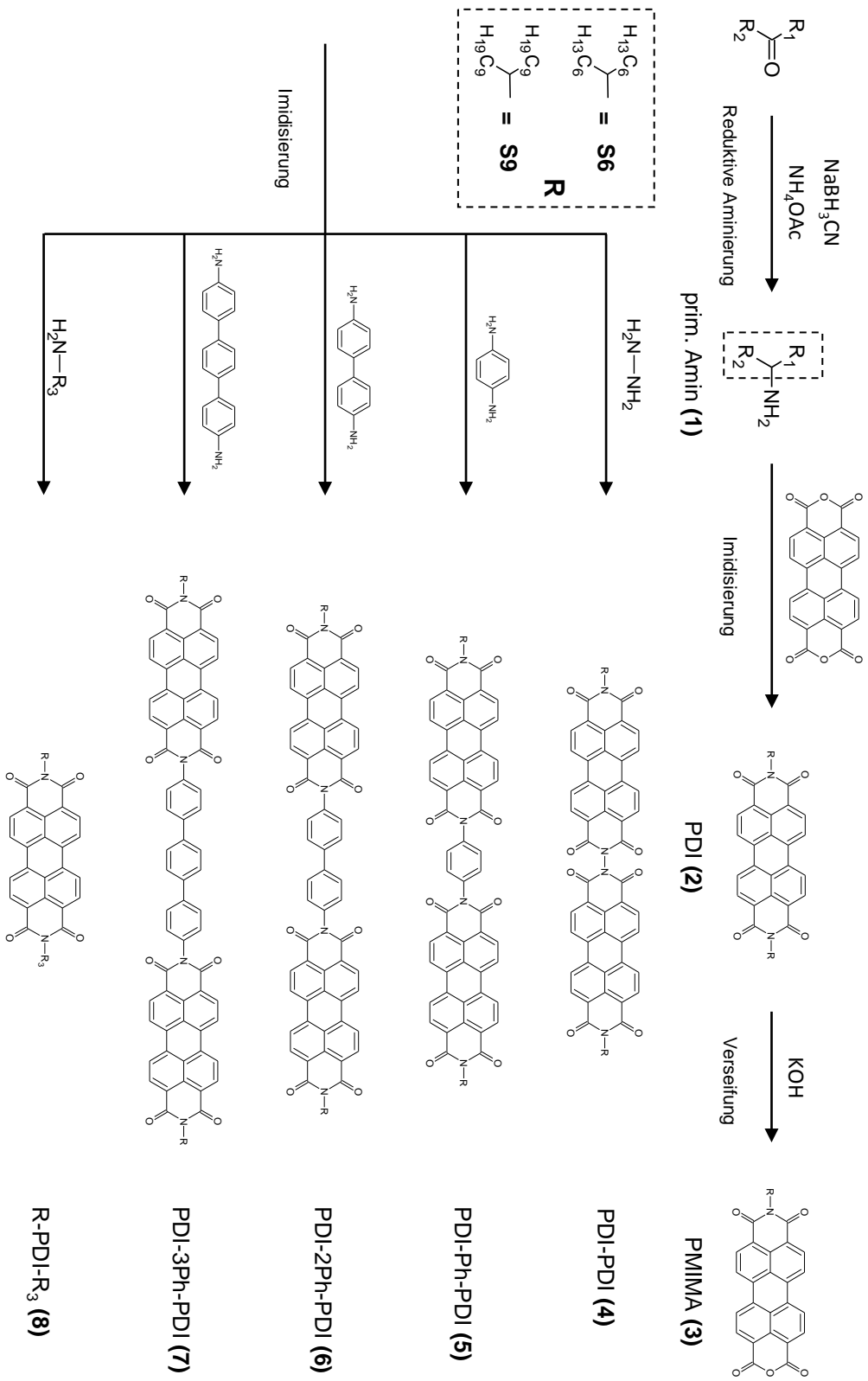


Abb. A.1: Übersicht der in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Reaktionen. Die Synthesedetails werden bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen erläutert.

## A.1.1 Synthese der primären Amine [184, 236]

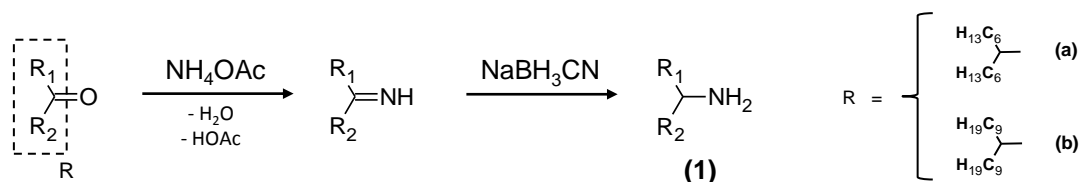


Abb. A.2: Synthese der primären Amine mittels reduktiver Aminierung.

### 1-Hexylheptylamin (1a)

5.0 g (25.5 mmol) Tridecan-7-on, 19.7 g (255 mmol) Ammoniumacetat und 1.12 g (17.8 mmol) Natriumcyanoborhydrid werden in 75 ml Methanol gegeben und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Nach erfolgreicher DC Kontrolle des Reaktionsverlaufes (Anisaldehyd als Färbereagenz für nichtumgesetztes Edukt (dunkelblau),  $R_f = 0.625$  in  $\text{CHCl}_3$ ) wird die Reaktion mit 3 ml konz. Salzsäure abgebrochen. Die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen farblosen Feststoff der in 500 ml dest. Wasser gelöst wird. Nach Einstellung des pH-Wertes mit festem Natriumhydroxid auf  $\text{pH} > 10$  wird die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als ein hellgelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 4.95 g (97%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.75$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 1.10-1.32 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.54 (s, 1 H, CH)

### 1-Nonyldecylamin (1b)

4.1 g (14.5 mmol) 10-Nonadecanon, 14.3 g (185 mmol) Ammoniumacetat und 1.04 g (16.5 mmol) Natriumcyanoborhydrid werden in 100 ml Methanol gegeben und bei Raumtemperatur gerührt bis eine klare farblose Lösung entsteht (ca. 48 h). Anschließend wird die Reaktion vorsichtig mit konz. Salzsäure abgebrochen ( $\text{pH} < 2$ ) wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, der nach Entfernung des verbleibenden Lösungsmittels im Vakuum in 300 ml dest. Wasser gelöst wird. Nach Einstellung des pH-Wertes mit festem Natriumhydroxid auf  $\text{pH} > 10$  wird die wässrige Phase viermal mit je 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als ein gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 4.00 g (97%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.84$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23-1.37 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.01 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 2.66 (s, 1 H, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 14.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 37.9 ( $\text{CH}_2$ ), 51.5 ( $\text{CHNH}_2$ )

### A.1.2 Synthese der symmetrisch substituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimide (PDI) [173, 184]

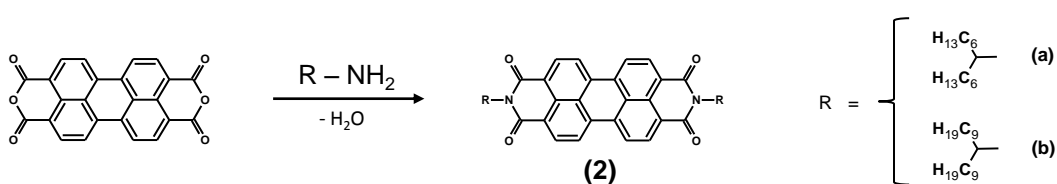


Abb. A.3: Synthese der symmetrisch substituierten PDI-Farbstoffe (PDI).

#### N,N'-bis(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (2a)

4.05 g (10.3 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid werden mit 4.95 g (24.8 mmol) 1-Hexylheptylamin (**1a**) in 15 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C für 5 h gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, 100 ml Ethanol und 400 ml 2N Salzsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit 100% Chloroform als Laufmittel ergibt das Produkt als roten Feststoff. Dieser wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 6.12 g (78%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.80$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21-1.27 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.23 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.17 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.63 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 54.7 ( $\text{CHNH}_2$ ), 123.0, 126.5, 129.6, 131.1, 131.9, 134.5 ( $\text{C}_{\text{Perylen}}$ ), 165.1 ( $\text{NC=O}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 755.1 (100) [ $\text{M}^+$ ], 377.4 (1) [ $\text{M}^{2+}$ ]

**Elementaranalyse:** 79.45% C, 8.23% H, 3.77% N

**Schmp.:** 153-154 °C

**$R_f$ -Wert:** 0.66 (Kieselgel, 100%  $\text{CHCl}_3$ )

**N,N'-bis(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (2b)**

2.2 g (5.6 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 4.0 g 1-Nonyldecylamin (**1b**) und 9.0 g Imidazol werden bei 180 °C unter Argon gerührt. Die entstehende rote Reaktionsschmelze zeigt bei fortschreitender Reaktionszeit eine zunehmende grüne Färbung. Nach 5 h wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt und 100 ml Ethanol hinzugegeben. Anschließend wird die grün-schwarze Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und 380 ml 2N Salzsäure langsam hinzugetropf. Das Rohprodukt fällt als gummiartiger dunkelroter Feststoff aus der abfiltriert wird. Dieser wird in 50 ml Chloroform gelöst und zweimal mit je 100 ml dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum auf ein Minimum reduziert und anschließend säulenchromatographisch mit 100% Chloroform über Kieselgel gereinigt. Der Farbstoff erscheint nach einem gelben Vorlauf als intensive rote Bande. Das Produkt wird anschließend durch Zugabe von Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 3.3 g (64%)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  = 0.81 (t, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.29 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.24 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m, 2 H,  $\alpha$ -CH), 8.61 (m, 8 H, CH<sub>Perylen</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  = 14.3 (CH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 24.1 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 43.0 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (CHNH<sub>2</sub>), 123.1, 126.5, 129.7, 131.2, 132.0, 134.6 (C<sub>Perylen</sub>), 163.7, 164.8 (NC=O)

**MS (FD):** m/z (%) = 922.6 (100) [M<sup>+</sup>]

**Elementaranalyse:** 80.43% C, 9.46% H, 3.14% N

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.60 (Kieselgel, 100% CHCl<sub>3</sub>)

### A.1.3 Synthese der Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imide (PMIMA) [184, 237]

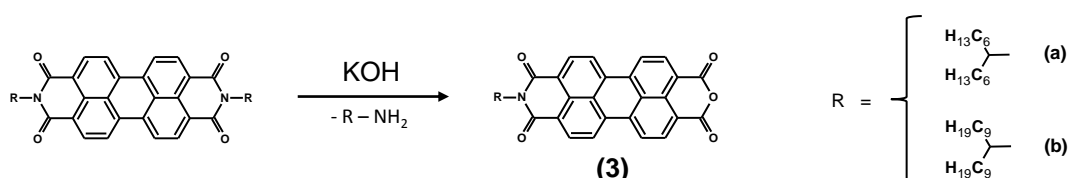


Abb. A.4: Synthese der für alle weiteren Reaktionen verwendeten Vorstufe (PMIMA).

**N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (3a)**  
2.0 g (2.6 mmol) N,N'-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (**2a**) werden in 50 ml tert-Butanol gelöst und bei 120 °C unter Rückfluss gekocht. Zu der siedenden klaren Lösung werden 0.5 g fein gemörstertes Kaliumhydroxid gegeben. Die Reaktion wird dünnschicht-chromatographisch verfolgt und nach ca. 15 min durch schnelle Zugabe von 15 ml Eisessig und 20 ml 2N Salzsäure abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der entstandene tiefrote Niederschlag abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit 100% Chloroform über Kieselgel. Zuerst wird nichtumgesetztes Edukt, danach das gewünschte Produkt erhalten. Dieses wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 0.82 g (54%)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  = 0.80 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.27 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.22 (m, 2 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m, 1 H,  $\alpha$ -CH), 8.67 (m, 8 H, CH<sub>perylene</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**  $\delta$  = 14.0 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 54.9 (CHNH<sub>2</sub>), 119.0, 123.1, 123.9, 124.3, 126.8, 127.3, 129.5, 131.1, 131.8, 133.5 (C<sub>perylene</sub>), 136.4 (OC=O), 159.9 (NC=O)

**MS (FD):** m/z (%) = 573.8 (100) [M<sup>+</sup>]

**Elementaranalyse:** 77.25% C, 6.12% H, 2.50% N

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.19 (Kieselgel, 100% CHCl<sub>3</sub>)

**N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (3b)**  
2.0 g (2.2 mmol) N,N'-bis(1-nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (**2b**) werden in 40 ml tert-Butanol gegeben und auf 75 °C erhitzt. Wenn sich der gesamte Feststoff gelöst hat gibt man 0.41 g fein gemörstertes Kaliumhydroxid hinzu und bringt das Reaktionsgemisch zum Sieden (ca. 100 °C). Die Reaktion wird dünnschicht-chromatographisch verfolgt und nach ca. 20 min durch schnelle Zugabe von 40 ml Eisessig und 20 ml 2N Salzsäure abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der entstandene dunkelrote Niederschlag abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit 100% Chloroform über Kieselgel. Zuerst wird nichtumgesetztes Edukt, danach das gewünschte Produkt erhalten. Dieses wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 0.55 g (39%)



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 0.80$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.30 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.23 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.16 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.63 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 14.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 43.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.0 ( $\text{CHNH}_2$ ), 119.3, 123.4, 124.1, 124.9, 126.8, 127.0, 129.7, 131.4, 132.1, 133.8 ( $\text{C}_{\text{Perylen}}$ ), 136.6 ( $\text{OC=O}$ ), 160.2 ( $\text{NC=O}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 657.0 (100) [ $\text{M}^+$ ]

**Elementaranalyse:** 78.02% C, 6.98% H, 2.09% N

**$R_f$ -Wert:** 0.06 (Kieselgel, 100%  $\text{CHCl}_3$ )

## A.1.4 Synthese der oligo(*p*-Phenylen)-verbrückten PDI-Dimere (PDI-(Ph)<sub>x</sub>-PDI) [181, 182, 184]

### A.1.4.1 N',N''-verbrücktes PDI-Dimer (PDI-PDI [D0])

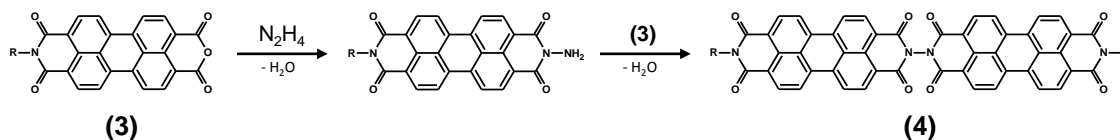


Abb. A.5: Synthese des N',N''-verknüpften PDI-Dimers PDI-PDI (D0).

### N-Amino-N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid

300 mg (0.5 mmol) N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3a**) werden mit 50 mg (1 mmol) Hydrazinhydrat in 1 g geschmolzenem Imidazol bei 130 °C für 1 h gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 4 ml Ethanol und 4 ml 2N Salzsäure hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol/Wasser (1:1) gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

**Rohausbeute:** 284 mg (93%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 0.80$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.22 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.16 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 5.57 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 8.65 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 587.9 (100) [ $\text{M}^+$ ], 572.8 (3) [ $\text{M}^+(-\text{NH}_2)$ ]

**$R_f$ -Wert:** 0.55 (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH} = 20:1$ )

### N-(1-Hexylheptyl)-N'-[N''-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-diimid]perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (4)

220 mg (0.38 mmol) N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3a**) werden mit 210 mg (0.36 mmol) N-Amino-N'-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid in 3 g geschmolzenem Imidazol bei 140 °C für 1 h gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 4 ml Ethanol und 4 ml 2N Salzsäure abgebrochen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, sorgfältig mit einer Mischung von Methanol/Wasser (1:1) gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch in zwei Schritten über Kieselgel: a) Chloroform/Ethanol (40:1) [ $R_f = 0.625$ ], b) 100% Chloroform [ $R_f = 0.1$ ]. Das Produkt wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch Zugabe von Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 220 mg (53%)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):**  $\delta = 0.80$  (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.25 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.18 (m, 2 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 8.49 (m, 16 H,  $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):**  $\delta = 14.0$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CHNH}_2$ ), 122.4, 122.8, 123.7, 126.1, 126.5, 129.3, 129.7, 132.3, 133.8, 135.5 ( $\text{C}_{\text{Perylen}}$ ), 160.2 ( $\text{NC=O}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 1145.1 (100) [ $\text{M}^+$ ]

**Elementaranalyse:** 77.03% C, 6.04% H, 4.92% N

**$R_f$ -Wert:** 0.1 (Kieselgel, 100%  $\text{CHCl}_3$ )

#### A.1.4.2 N'-(1,4-Phenyl)-N''-verbrücktes PDI-Dimer (PDI-Ph-PDI [D1])

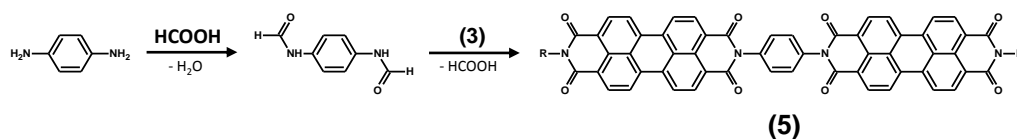


Abb. A.6: Synthese des N'-(1,4-Phenyl)-N''-verknüpften PDI-Dimers PDI-Ph-PDI (D1).

#### N,N'-1,4-Diaminobenzol-bis-formamid

2.0 g (18.5 mmol) 1,4-Diaminobenzol werden in 5 ml konz. Ameisensäure 5 h unter Rückfluss gekocht ( $t = 110$  °C). Dabei verfärbt sich die Lösung violett und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird

die Reaktionslösung unter Rühren mit 15 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und in heißem Ethanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt wird bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 2.9 g (95%)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 163.9 (100) [ $M^+$ ]

**Elementaranalyse:** 58.41% C, 4.57% H, 17.25% N

**N-(1-Nonyldecyl)-N'-[N''-(1-nonyldecyl)-N'''-(1,4-phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid]perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (5)**

500 mg (0.76 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 62.5 mg (0.38 mmol) N,N'-1,4-Diaminobenzol-bis-formamid in 4.3 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C für 6 h unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt, 65 ml Ethanol und 11 ml konz. Salzsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch in drei Schritten über Kieselgel: a) Chloroform/Ethanol (10:1) [ $R_f$  = 0.8], b) Chloroform/Methanol (95:5) [ $R_f$  = 0.8], c) 100% Dichlormethan [ $R_f$  = 0]. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes im Vergleich zu den Verunreinigungen, das Verhalten der Säule nicht dem des Dünnschicht-Chromatogramms entspricht. Das Produkt wird in starker Verdünnung als letztes eluiert, weshalb für eine vollständige Gewinnung sehr große Mengen an Eluent benötigt werden. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum auf ein Minimum reduziert. Das Produkt wird anschließend durch Zugabe von Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 15 mg (3%)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 1386.1 (45) [ $M^+$ ], 1120.7 (2) [ $M^+(-CH(C_9H_{19})_2)$ ], 853.6 (100) [ $M^+(-2 CH(C_9H_{19})_2)$ ], 693.7 (4) [ $M^{2+}$ ], 426.7 (33) [ $M^{2+}(-2 CH(C_9H_{19})_2)$ ], 284.6 (2) [ $C_{19}H_{41}N$ ]

**Elementaranalyse:** 68.89% C, 7.80% H, 3.66% N

**$R_f$ -Wert:** 0.8 (Kieselgel,  $CHCl_3/MeOH = 95:5$ )

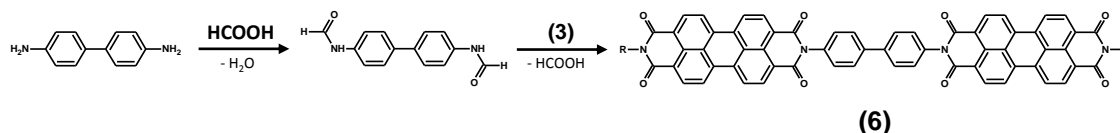
A.1.4.3 N'-(4,4'-Biphenyl)-N'''-verbrücktes PDI-Dimer (PDI-(Ph)<sub>2</sub>-PDI [D2])

Abb. A.7: Synthese des N'-(4,4'-Biphenyl)-N'''-verknüpften PDI-Dimers PDI-(Ph)<sub>2</sub>-PDI (D2).

## N,N'-4,4'-Diaminobiphenyl-bis-formamid

0.5 g (2.7 mmol) 4,4'-Diaminobiphenyl werden in 3 ml konz. Ameisensäure 4 h unter Rückfluss gekocht ( $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Nach Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur werden 8 ml Diethylether langsam unter Rühren hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 0.47 g (72%)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 240.5 (100) [ $\text{M}^+$ ], 212.4 (25) [ $\text{M}^+(-\text{CO})$ ], 184.0 (43) [ $\text{M}^+(-2\text{ CO})$ ], 92.4 (16) [ $\text{M}^{2+}(-2\text{ CO})$ ]

**Elementaranalyse:** 69.80% C, 4.82% H, 11.81% N

## N-(1-Nonyldecyl)-N'-[N''-(1-nonyldecyl)-N'''-(4,4'-biphenyl)perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid]perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (6)

230 mg (0.35 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 42 mg (0.175 mmol) N,N'-4,4'-Diaminobiphenyl-bis-formamid in 3.5 g geschmolzenem Imidazol bei  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 5 h unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca.  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, 40 ml Ethanol und 7 ml konz. Salzsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch in drei Schritten über Kieselgel: a) Chloroform/Ethanol (10:1) [ $R_f = 0.9$ ], b) Chloroform/Methanol (95:5) [ $R_f = 0.85$ ], c) Chloroform/Methanol (98:2) [ $R_f = 0.76$ ]. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum auf ein Minimum reduziert. Das Produkt wird anschließend durch Zugabe von Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 8 mg (3%)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta = 0.82$  (t, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.31 (m, 56 H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.25 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5.18 (m, 2 H,  $\alpha$ -CH), 7.45-7.47 (d, 4 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 7.83-7.85 (d, 4 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 8.68-8.79 (m, 16 H, CH<sub>Perylen</sub>)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 1463.9 (100) [ $M^+$ ], 731.9 (5) [ $M^{2+}$ ]

**Elementaranalyse:** 79.84% C, 4.67% H, 3.62% N

**$R_f$ -Wert:** 0.85 (Kieselgel,  $CHCl_3/MeOH = 95:5$ )

#### A.1.4.4 N'-(4,4''-*p*-Terphenyl)-N'''-verbrücktes PDI-Dimer (PDI-(Ph)<sub>3</sub>-PDI [D3])

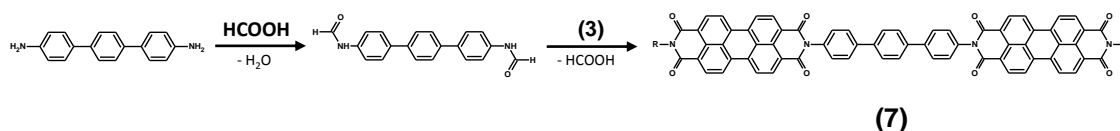


Abb. A.8: Synthese des N'-(4,4''-*p*-Terphenyl)-N'''-verknüpften PDI-Dimers PDI-(Ph)<sub>3</sub>-PDI (D3).

#### N,N'-4,4''-Diamino-*p*-terphenyl-bis-formamid

250 mg (0.96 mmol) 4,4''-Diamino-*p*-terphenyl werden in 1.6 ml konz. Ameisensäure 4 h unter Rückfluss gekocht ( $t = 110\text{ °C}$ ). Dabei verfärbt sich die Lösung violett und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur werden 5 ml Diethylether langsam unter Rühren hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Glasfritte (D4) abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und bei  $130\text{ °C}$  im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 257 mg (85%)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 315.8 (100) [ $M^+$ ]

**Elementaranalyse:** 76.11% C, 4.99% H, 8.97% N

#### N-(1-Nonyldecyl)-N'-[N''-(1-nonyldecyl)-N'''-(4,4''-*p*-terphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid]perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (7)

400 mg (0.6 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 80 mg (0.25 mmol) N,N'-4,4''-Diamino-*p*-terphenyl-bis-formamid in 6 g geschmolzenem Imidazol bei  $185\text{ °C}$  über Nacht unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca.  $80\text{ °C}$  abgekühlt, 70 ml Ethanol und 12 ml konz. Salzsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei  $130\text{ °C}$  getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch in drei Schritten über Kieselgel: a) Chloroform/Ethanol (10:1) [ $R_f = 0.8$ ], b) Chloroform/Methanol (98:2) [ $R_f = 0.7$ ], c) 100% Chloroform [ $R_f = 0.1$ ]. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum auf ein Minimum reduziert. Das Produkt wird anschließend durch Zugabe von Methanol ausgefällt,

abfiltriert und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 3 mg (1%)

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 1540.2 (100) [ $M^+$ ], 1272.8 (5) [ $M^+(-CH(C_9H_{19})_2)$ ], 1006.4 (8) [ $M^+(-2 CH(C_9H_{19})_2)$ ]

**$R_f$ -Wert:** 0.7 (Kieselgel,  $CHCl_3/MeOH = 98:2$ )

### A.1.5 Synthese der asymmetrisch substituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimide (R-PDI- $R_3$ ) [183, 185, 237]

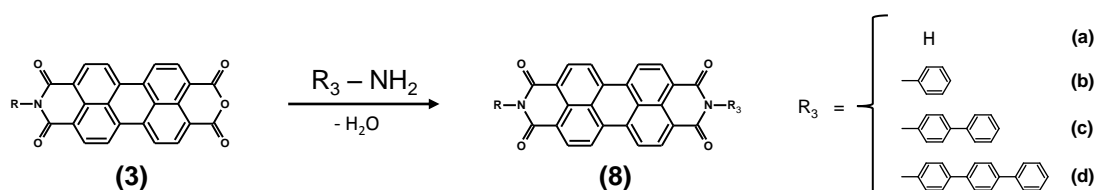


Abb. A.9: Synthese der asymmetrisch substituierten PDI-Farbstoffe (R-PDI- $R_3$ ).

#### N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (8a)

100 mg (0.15 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylen-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 20 mg (0.29 mmol) 25%iger Ammoniaklösung in 1 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C über Nacht unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt, 10 ml Ethanol und 80 ml 2N Salzsäure hinzugegeben und ca. 1 h gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform/Methanol (98:2) als Laufmittel ergibt das gewünschte Produkt als roten Feststoff [ $R_f = 0.4$ ]. Dieser wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 26 mg (26%)

**$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 0.81$  (t, 6 H,  $CH_3$ ), 1.18-1.30 (m, 28 H,  $CH_2$ ), 1.85 (m, 2 H,  $\beta-CH_2$ ), 2.24 (m, 2 H,  $\beta-CH_2$ ), 5.16 (m, 1 H,  $\alpha-CH$ ), 8.65 (m, 8 H,  $CH_{Perylen}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 656.5 (100) [ $M^+$ ]

**Elementaranalyse:** 78.16% C, 7.30% H, 4.11% N

**$R_f$ -Wert:** 0.4 (Kieselgel,  $CHCl_3/MeOH = 98:2$ )

**N-(1-Nonyldecyl)-N'-(phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (8b)**

100 mg (0.15 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 17 mg (0.18 mmol) Anilin in 1 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C über Nacht unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt, 10 ml Ethanol und 80 ml 2N Salzsäure hinzugegeben und ca. 2 h gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit 100% Chloroform als Laufmittel ergibt das gewünschte Produkt als roten Feststoff [ $R_f = 0.2$ ]. Dieser wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 70 mg (64%)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 0.81$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19-1.31 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.24 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.17 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 7.35 (d, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ ), 7.51 (t, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ ), 7.57 (t, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ ), 8.66 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):**  $\delta = 14.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ), 55.1 ( $\text{CHNH}_2$ ), 123.2, 123.5, 126.7, 126.9, 128.8, 129.1, 129.6, 130.1, 132.2, 134.5, 135.4 ( $\text{C}_{\text{Perylen}}$ ,  $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ) 163.8 ( $\text{NC=O}$ )

**MS (FD):**  $m/z$  (%) = 732.6 (100) [ $\text{M}^+$ ]

**Elementaranalyse:** 79.25% C, 7.53% H, 3.67% N

**$R_f$ -Wert:** 0.2 (Kieselgel, 100%  $\text{CHCl}_3$ )

**N-(1-Nonyldecyl)-N'-(4-biphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (8c)**

100 mg (0.15 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 30 mg (0.18 mmol) 4-Aminobiphenyl in 1 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C über Nacht unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt, 10 ml Ethanol und 80 ml 2N Salzsäure hinzugegeben und ca. 1.5 h gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit 100% Chloroform als Laufmittel ergibt das gewünschte Produkt als roten Feststoff [ $R_f = 0.45$ ]. Dieser wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 75 mg (62%)

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):**  $\delta = 0.82$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19-1.31 (m, 28 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.24 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.17 (m, 1 H,  $\alpha\text{-CH}$ ), 7.37-7.46 (m,

5 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 7.64 (d, 2 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 7.76 (d, 2 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 8.64-8.75 (m, 8 H, CH<sub>Perylen</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 27.1 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (CHNH<sub>2</sub>), 123.4, 123.6, 126.6, 126.9, 127.7, 127.9, 128.4, 129.0, 129.7, 130.2, 132.0, 134.3, 134.5, 134.7, 135.4, 140.7, 142.1 (C<sub>Perylen</sub>, C<sub>Phenyl</sub>), 164.0 (NC=O)

**MS (FD):** m/z (%) = 808.7 (100) [M<sup>+</sup>], 404.5 (5) [M<sup>2+</sup>]

**Elementaranalyse:** 80.70% C, 6.75% H, 3.30% N

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.45 (Kieselgel, 100% CHCl<sub>3</sub>)

### N-(1-Nonyldecyl)-N'-(4-*p*-terphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid (8d)

100 mg (0.15 mmol) N-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3b**) werden mit 45 mg (0.18 mmol) 4-Amino-*p*-terphenyl in 1 g geschmolzenem Imidazol bei 180 °C ca. 5 h unter Argon gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf ca. 80 °C abgekühlt, 10 ml Ethanol und 80 ml 2N Salzsäure hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit dest. Wasser gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit 100% Chloroform als Laufmittel ergibt das gewünschte Produkt als roten Feststoff [R<sub>f</sub> = 0.65]. Dieser wird in möglichst wenig Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von Methanol ausgefällt und bei 130 °C im Trockenschrank getrocknet.

**Ausbeute:** 21 mg (16%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 0.81 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.31 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.25 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 5.17 (m, 1 H, α-CH), 7.36-7.50 (m, 5 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 7.64-7.75 (m, 6 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 7.81 (d, 2 H, CH<sub>Phenyl</sub>), 8.68-8.78 (m, 8 H, CH<sub>Perylen</sub>)

**MS (FD):** m/z (%) = 884.7 (100) [M<sup>+</sup>], 442.3 (3) [M<sup>2+</sup>]

**Elementaranalyse:** 80.33% C, 6.40% H, 2.91% N

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.65 (Kieselgel, 100% CHCl<sub>3</sub>)



## A.2 *p*-Terphenylen-verbrücktes PDI-Dimer (D3\*)

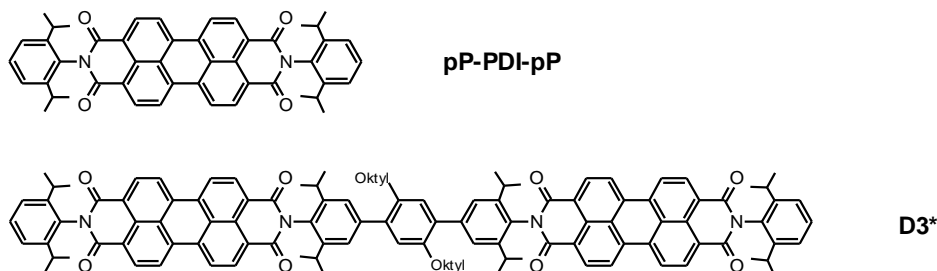


Abb. A.10: Strukturformel des zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *p*-Terphenylen-verbrückten PDI-Dimers (D3\*) sowie des als Basischromophor angenommenen PDI-Derivats (pP-PDI-pP).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich ein weiteres *p*-Terphenylen-verbrücktes PDI-Dimer (D3\*), das in der AG Müllen (MPI-P Mainz) hergestellt wurde, mithilfe der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie untersucht<sup>1</sup>. Seine Strukturformel ist in Abb. A.10 gezeigt. Im Vergleich zu dem in Kapitel 4.2 diskutierten *p*-Terphenylen-verbrückten PDI-Dimer (D3), sind zur Erhöhung der Löslichkeit, zusätzliche Alkylgruppen an der molekularen Brücke, auf Kosten einer potentiellen Verdrillung der sonst starren Phenylringe, eingeführt worden. Der Abstand zwischen den Masseschwerpunkten der einzelnen Chromophore bleibt dadurch in guter Näherung unverändert und beträgt nach wie vor ca. 2.6 nm. Des Weiteren sind die terminalen Imid-Stickstoffatome nicht mehr mit sekundären Alkylresten, sondern mit Diisopropylphenyl-Gruppen (pP) substituiert. Dies sollte nach den Ausführungen aus Kapitel 4.1 allerdings keinerlei Auswirkungen auf die grundlegenden spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Chromophor-Einheiten besitzen. Nur die Feinstruktur im niederfrequenten Bereich der Einzelmolekülspektren sollte infolge veränderter Schwingungsmoden leichte Unterschiede aufweisen [44]. Diese Tatsache wurde durch Annahme des im Rahmen der Diplomarbeit untersuchten PDI-Derivats pP-PDI-pP als Basischromophor in den durchgeführten Analysen berücksichtigt [101].

Im Folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse der Einzelmoleküluntersuchungen kurz zusammengefasst. Es wird in guter Näherung ein identisches Verhalten verglichen mit dem *p*-Terphenylen-verbrückten PDI-Dimer (D3) der homologen Reihe gefunden (Tab. A.1). Demnach werden die spektroskopischen Eigenschaften der hier untersuchten Systeme ausschließlich von der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Übergangsmomenten der Chromophore bestimmt.

<sup>1</sup>Erste Ergebnisse diesbezüglich finden sich auch schon in der Diplomarbeit [101].

Tab. A.1: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse für das zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit untersuchte *p*-Terphenylen-verbrückte PDI-Dimer (D3\*). Für einen direkten Vergleich sind die Resultate für das *p*-Terphenylen-verbrückte PDI-Dimer (D3) der homologen Reihe gegeben. Dabei wurde sich ausschließlich auf den mittels P546 zugänglichen Spektralbereich beschränkt, woher teilweise auch die Unterschiede im Gegensatz zu den vorherigen Angaben (Kapitel 4.2) stammen.

Vergleich		D3*	D3
Emission	#	265	251
	Typ 1	79%	69%
	Typ 2	9%	12%
	Typ 3	12%	19%
	$\langle x_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	18785	18830
	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	340	320
	$\sigma / \text{cm}^{-1}$	145	135
Anregung	#	188	211
	2xZPL	72%	70%
	1xZPL	25%	29%
	keine ZPL	3%	1%
	$\langle x_A \rangle / \text{cm}^{-1}$	18765	18790
	FWHM <sub>A</sub> / $\text{cm}^{-1}$	310	270
	$\langle x_D \rangle / \text{cm}^{-1}$	18960	18990
	FWHM <sub>D</sub> / $\text{cm}^{-1}$	310	240
	$\langle x_D \rangle - \langle x_A \rangle / \text{cm}^{-1}$	195	200
	$\langle \Delta v_{\text{hom}}^D \rangle / \text{GHz}$	100 ± 40	100 ± 40
	$\Delta / \text{cm}^{-1}$	190 ± 120	210 ± 150
	$\langle \tau_{\text{EET}} \rangle / \text{ps}$	1.9 ± 0.8	1.8 ± 0.6
	$\langle \tau_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle / \text{ps}$	5.5 ± 2.5	4.0 ± 1.5
	$\langle k_{\text{EET}} \rangle / \langle k_{\text{EET}}^{\text{dd}} \rangle$	3.0	2.2
	$\langle V_{\text{exp}} \rangle / \text{cm}^{-1}$	34 ± 6	34 ± 6
$\langle \Delta_0 \rangle / \text{cm}^{-1}$	190 ± 120	210 ± 150	

Diese Tatsache bekräftigt noch einmal die Wahl der oligo(*p*-Phenylen)-verbrückten PDI-Dimere als Modellsystem für die abstandsabhängige Untersuchung des elektronischen Kopplungsverhalten (Kapitel 4.2).

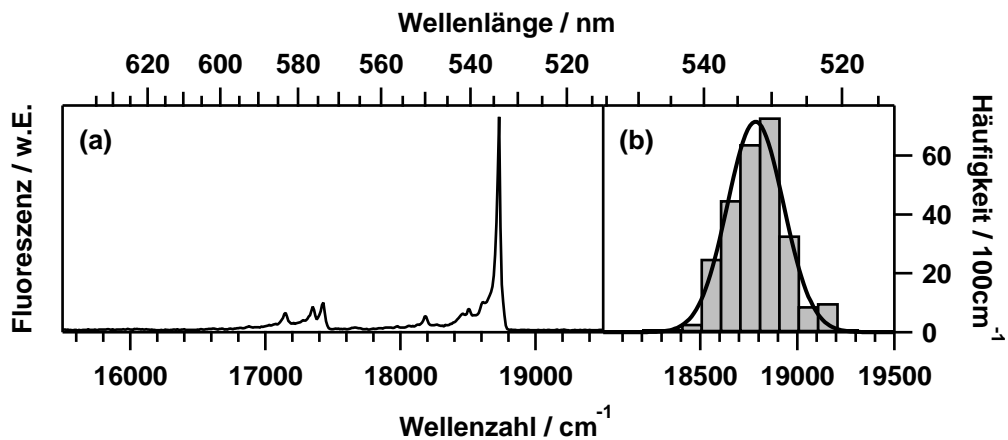


Abb. A.11: (a) Typisches Fluoreszenzemissionsspektrum (Typ 1) des *p*-Terphenylenverbrückten PDI-Dimers (D3\*) in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm,  $I = 2\text{-}3$  kW/cm<sup>2</sup>,  $t = 10$  s). (b) Inhomogene Verteilung der spektralen Positionen der elektronischen (0,0)-Übergänge mit angepasster Gaußfunktion.

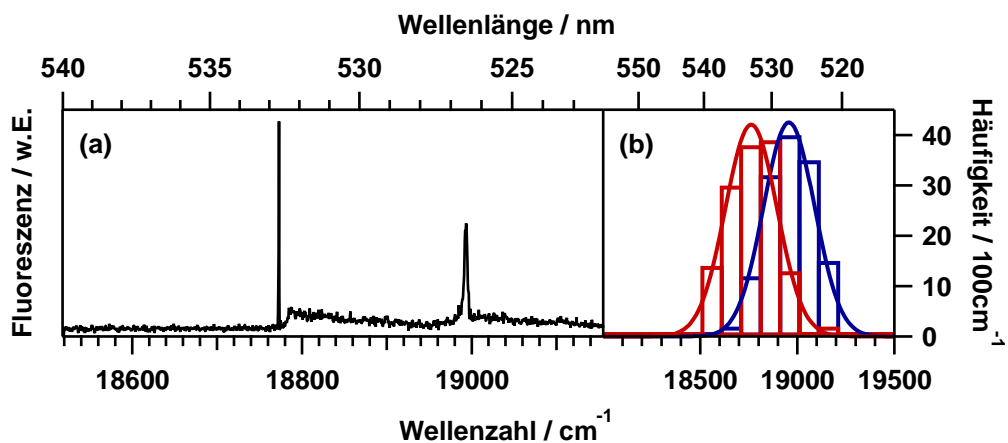


Abb. A.12: (a) Typisches Fluoreszenzanregungsspektrum (2xZPL) des *p*-Terphenylenverbrückten PDI-Dimers (D3\*) in PMMA bei  $T = 1.2$  K ( $I = 50$  W/cm<sup>2</sup>,  $t = 51.2$  s). (b) Aus den 2xZPL-Spektren erhaltene inhomogene Verteilungen der elektronischen (0,0)-Übergänge von Energiedonor (blau) und -akzeptor (rot) mit angepassten Gaußfunktionen.

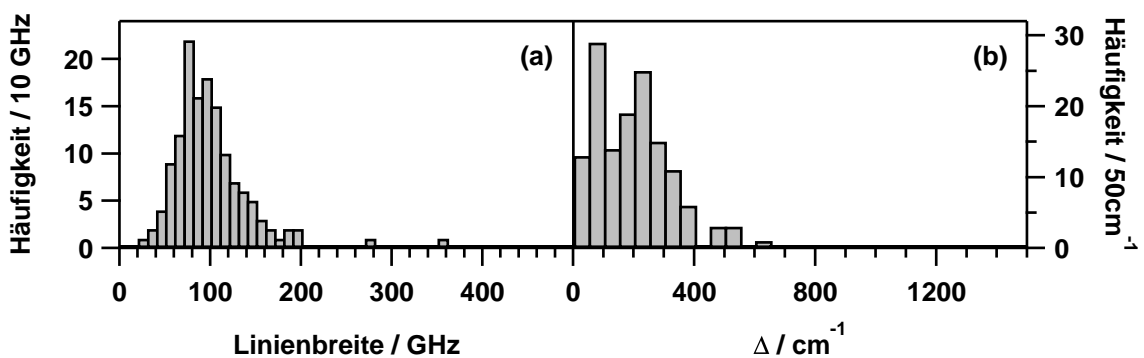


Abb. A.13: (a) Verteilung der in den Fluoreszenzanregungsspektren gefundenen Donor-Linienbreiten ( $\Delta V_{\text{hom}}^{\text{D}}$ ). (b) Verteilung der spektralen Abstände  $\Delta$  zwischen Donor- und Akzeptor-ZPL.

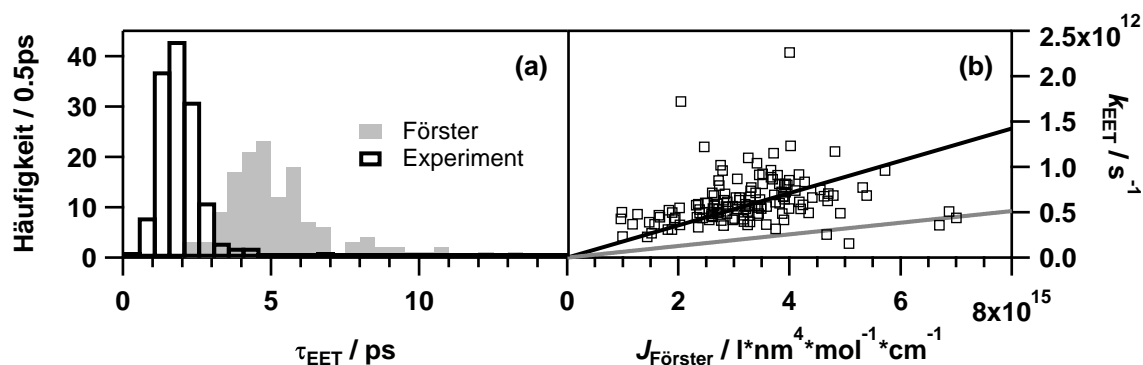


Abb. A.14: (a) Vergleich der experimentell gemessenen mit den im Rahmen der Förster-Theorie, auf Grundlage der entsprechenden spektralen Donor-Akzeptor-Positionen, vorhergesagten EET-Zeiten  $\tau_{\text{EET}}$ . (b) Experimentell gefundene EET-Raten  $k_{\text{EET}}$  in Abhängigkeit des auf Grundlage der entsprechenden spektralen Donor-Akzeptor-Positionen berechneten Förster-Überlapps  $J_{\text{Förster}}$ . Die Anpassung nach Gl. 4.7 ist schwarz eingezeichnet. Zusätzlich ist die im Rahmen der Förster-Theorie, anhand der spektroskopischen Daten erwartete Abhängigkeit gegeben (grau).

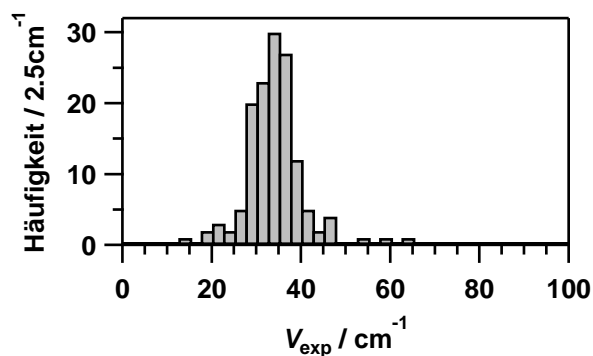


Abb. A.15: (a) Nach Gl. 4.4, durch Kombination der gemessenen EET-Raten  $k_{\text{EET}}$  mit dem zum jeweiligen spektralen Donor-Akzeptor-Abstand  $\Delta$  gehörenden spektralen Überlapp  $J_{\text{FGR}}$ , erhaltene elektronische Kopplungsstärken  $V_{\text{exp}}$ .

---

## A.3 Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall ( $T = 1.2$ K)

Für die einzelmolekülspektroskopische Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von Te/pTp bei tiefen Temperaturen ( $T = 1.2$  K) wurde wie folgt vorgegangen. Im Gegensatz zu früheren Studien, die auf der spektralen Isolierung einzelner Chromophore basierten [158, 216], erfolgte die Anregung der räumlich isolierten Terrylen-Moleküle nicht-resonant, sondern analog zur Vorgehensweise für die multichromophoren Systeme (Kapitel 4) in die höheren Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustandes bzw. deren Phononenseitenbanden. Nach der strahlungslosen Schwingungsrelaxation in den niedrigsten Schwingungszustand des  $S_1$ -Niveaus erfolgt von dort die Emission in den elektronischen Grundzustand (vgl. Abb. 2.1). Dies hat den Vorteil, dass die zugehörigen Fluoreszenzphotonen gegenüber der Anregungslichtquelle zu niedrigeren Energien verschoben sind, was ihre effektive Abtrennung erlaubt und die Detektion des vollständigen Emissionsspektrums ermöglicht. Die Wahl der Anregungswellenlänge fiel auf  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm. Da im Anschluss an die Fluoreszenzemissionsspektren auch noch Anregungsspektren von den entsprechenden Molekülen aufgenommen wurden (Kapitel A.3.2), musste zur Gewährleistung eines optimalen Anregungs- bzw. Detektionsfokus auf eine Mittenwellenlänge  $\lambda_{\text{foc}} = 566$  nm zwischen den Extrema 530 nm und 620 nm fokussiert werden. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen (Spaltbreite 150  $\mu\text{m}$ ) wurde unter diesen Bedingungen zu 20  $\text{cm}^{-1}$  in der Niedrigauflösung und 2  $\text{cm}^{-1}$  in der Hochauflösung bestimmt.

### A.3.1 Fluoreszenzemissionsspektroskopie

#### A.3.1.1 Niedrigauflösung

Insgesamt wurden 25 Terrylen-Moleküle mittels der niedrigaufgelösten Fluoreszenzemissionsspektroskopie untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Spektrentypen gefunden, die ein stark unterschiedliches Aussehen aufweisen (Abb. A.16). Sie unterscheiden sich bzgl. ihrer jeweiligen Zahl an rein elektronischen Übergängen bzw. deren vermeintlicher „Aufspaltung“. Während die Spektren des Typs 1 (Abb. A.16 (a), (b)) eine sehr ausgeprägte Schwingungsstruktur besitzen, zeigt der Typ 2 (Abb. A.16 (c)) eine wesentlich unstrukturiertere Spektrenform. Letztere besitzen mehrere Maxima im Bereich des rein elektronischen (0,0)-Übergangs bzw. der niederfrequenten Schwingungsmode und erinnern damit stark an das Fluoreszenzanregungsspektrum einer hochdotierten, polykristallinen

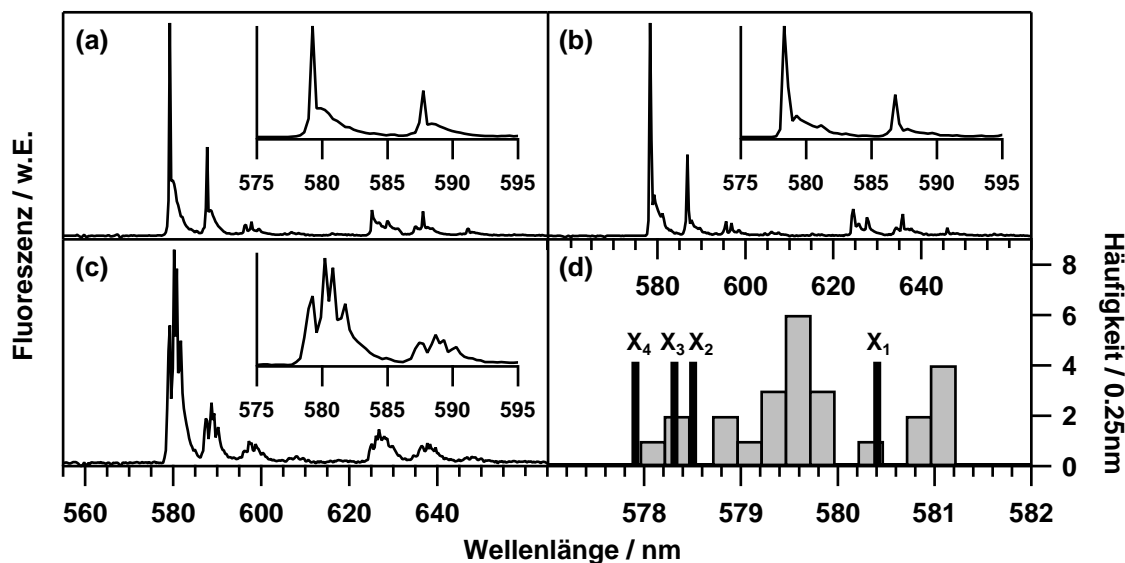


Abb. A.16: Unterschiedliche Fluoreszenzemissionsspektrentypen von Te/pTp bei  $T = 1.2$  K in der Niedrigauflösung ( $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm,  $I = 11$  kW/cm<sup>2</sup>, LP545 + LP555,  $t = 60$  s): (a) Typ 1 ( $X_1$ ), (b) Typ 1 ( $X_2$ - $X_4$ ), (c) Typ 2. Der Bereich um den rein elektronischen (0,0)-Übergang sowie den vibronischen Übergang in den niederfrequenten Schwingungszustand bei ca. 250 cm<sup>-1</sup> ist zusätzlich auch noch einmal vergrößert dargestellt. Darüber hinaus sind in (d) die inhomogene Verteilung der (0,0)-Übergänge sowie die in der Literatur beschriebene spektrale Position der verschiedenen Einbaulagen  $X_1$  bis  $X_4$  gegeben [158, 216].

Te/pTp-Probe [158, 216]. Neben mehreren Terrylen-Molekülen im Anregungsfokus scheint spektrale Diffusion, infolge einer nicht perfekt bzw. stark gestörten kristallinen Molekülumgebung, als wahrscheinlichste Ursache für das Auftreten dieser Spektrenform. Anders verhält sich die Sache für die Typ 1 Spektren. Sie werden eindeutig vom rein elektronischen (0,0)-Übergang sowie dem vibronischen Übergang in den niederfrequenten Schwingungszustand um ca. 250 cm<sup>-1</sup> dominiert. Im zugehörigen Frequenzbereich (0-450 cm<sup>-1</sup>) ist ca. 60% der gesamten Fluoreszenzintensität von Te/pTp bei tiefen Temperaturen konzentriert, wovon ca. 20% ( $\pm 2\%$ ) bzw. 9% ( $\pm 1\%$ ) auf die Nullphononenlinien der beiden Übergänge entfallen.

In Abb. A.16 (d) ist die Verteilung der aus den Emissionsspektren ermittelten rein elektronischen (0,0)-Übergänge gegeben. Für einen besseren Vergleich sind zusätzlich die in der Literatur beschriebenen spektralen Positionen der verschiedenen Einbaulagen  $X_1$  bis  $X_4$  gegeben. Es wird nur bedingt eine gute Übereinstimmung gefunden. Die auf Einzelmolekülebene ermittelten Übergangsfrequenzen sind tendenziell zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine fehlerhafte Kalibrierung der Detektionsgeräte kann im vorliegenden Fall nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus erweist sich die Zuordnung der untersuchten Moleküle zu den ver-

Tab. A.2: Häufigkeiten der verschiedenen für Te/pTp bei  $T = 1.2$  K gefundenen Spektrenformen in Abhängigkeit der jeweils zugeordneten Einbaulage  $X_1$  bis  $X_4$ .

Einbaulage	Spektrenform		
	Typ 1	Typ 2	$\Sigma$
$X_1$	0	7	7
$X_2$ - $X_4$	15	3	18
$\Sigma$	15	10	25

schiedenen Einbaulagen  $X_1$  bis  $X_4$  des *p*-Terphenyl-Kristalls [158, 216] aufgrund der geringen spektralen Abstände ( $X_1$ : 580.4 nm,  $X_2$ : 578.5 nm,  $X_3$ : 578.3 nm,  $X_4$ : 577.9 nm) als äußerst schwierig. Eine eindeutige Klassifizierung kann demnach nur für Moleküle in  $X_1$  erfolgen, eine weitere Unterscheidung zwischen den Einbaulagen  $X_2$  bis  $X_4$  ist nicht möglich.

Die Häufigkeiten der verschiedenen Spektrenformen in Abhängigkeit der jeweils zugeordneten Einbaulage sind in Tab. A.2 zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass ca. 1/4 der untersuchten Moleküle aufgrund ihrer Übergangsfrequenz der  $X_1$ -Position zugeordnet werden. Die restlichen 3/4 der Chromophore verteilen sich demnach auf die Einbaulagen  $X_2$  bis  $X_4$ , was in guter Näherung der Annahme einer Gleichverteilung unter den vier verschiedenen Gitterpositionen im *p*-Terphenyl-Kristall entspricht (Abb. 5.1 (d)). Darüber hinaus fällt auf, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Typ 1 bzw. Typ 2 Spektrums direkt mit den entsprechenden Einbaulagen  $X_1$   $X_2$ - $X_4$  korreliert ist. Alle 7 Moleküle, die der Position  $X_1$  zugeordnet wurden besitzen z.B. eine Typ 2 Charakteristik. Im Gegensatz dazu zeigen ca. 83% der Moleküle aus den zusammengefassten Positionen  $X_2$ - $X_4$  eine Typ 1 Spektrenform. Diese Tatsache steht in Einklang mit der in früheren Messungen am System Te/pTp beobachteten spektralen Stabilität der verschiedenen Einbaulagen [158, 216]. Hier wurde gefunden, dass die Positionen  $X_2$  und  $X_4$  eine extrem hohe Fluoreszenzzahlrate und Photostabilität besitzen, Eigenschaften die mit der strukturierten Spektrenform des Typ 1 vereinbar sind. Im Gegensatz dazu zeigen Terrylen-Moleküle der Einbaulagen  $X_1$  und  $X_3$  bei längerer resonanter Anregung lichtinduzierte spektrale Sprünge, die auf Konformationsänderungen benachbarter *p*-Terphenyl-Moleküle<sup>2</sup> zurückgeführt werden konnten (nichtphotochemisches Lochbrennen) [158]. Das Photoprodukt der Position  $X_3$  ist dabei nicht stabil und wandelt sich innerhalb einiger zehn Sekunden wieder in den Originalzustand um, während für die Position  $X_1$  ein stabiles und durch resonante Anregung reversibles Photoprodukt gebildet wird, das um ca. 1 nm (850 GHz) zu höheren Wellenlän-

<sup>2</sup>Flip-Flop-Bewegungen der mittleren Phenylringe

gen verschoben ist [158]. Ein ähnlicher spektraler Abstand wird auch zwischen den einzelnen Maxima im Bereich der rein elektronischen (0,0)-Übergänge des Typ 2 gefunden (Abb. A.16 (c)). Demnach könnte die nicht-resonante Anregung der Terrylen-Moleküle einen ständigen Wechsel zwischen den verschiedenen Photoprodukten induzieren, was letztendlich die hohe Wahrscheinlichkeit des Typ 2 für diese Einbaulage verursacht.

#### A.3.1.2 Hochauflösung

Sechs der zuvor mittels niedrigauflöser Fluoreszenzemissionspektroskopie charakterisierten Terrylen-Moleküle wurden zusätzlich in der Hochauflösung untersucht. Dabei wurde sich ausschließlich auf diejenigen Chromophore beschränkt, die ein Typ 1 Verhalten in der Niedrigauflösung gezeigt hatten (Abb. A.16 (a), (b)). In Abb. A.17 sind zwei Beispiele für hochauflöste Fluoreszenzspektren von Te/pTp im Bereich des rein elektronischen (0,0)-Übergangs und des vibronischen Übergangs in den niederfrequenten Schwingungszustand bei ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  gegeben. In beiden Fällen sind neben den dominierenden Übergängen weitere Linien sichtbar, die aufgrund der identischen Intensitätsverhältnisse und Aufspaltungen spektraler Diffusion zugeschrieben werden. Ein solches Verhalten wurde für alle in der Hochauflösung untersuchten Chromophore ( $\# = 6$ ) beobachtet, die Anzahl der Übergänge und deren relative Intensitäten variierten von Molekül zu Molekül. Bei den in Abb. A.17 gezeigten Beispielen handelt es sich jeweils um die entsprechenden Grenzfälle für (a) starke bzw. (b) schwache spektrale Diffusion.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass in der vorliegenden Arbeit im Gegensatz zu früheren Studien [158, 216] keine „Doppelstruktur“ für die niederfrequente Schwingungsmode mit Abstand ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Das Vorliegen einer zweiten niederfrequenten Mode für Te/pTp wurde von den Autoren einer Abweichung von der perfekten  $D_{2h}$ -Symmetrie durch den Einbau in den *p*-Terphenyl-Kristall zugeschrieben, die einen Intensitätstransfer in eine normalerweise nicht Franck-Condon-aktive Mode mit ähnlicher Schwingungsfrequenz bewirkt [41]. Hierfür kommt z.B. eine helikale Verdrillung des Terrylergerüsts in Frage ( $D_2$ -Symmetrie). Das Fehlen einer solchen Struktur legt folglich nahe, dass die hier untersuchten Terrylen-Moleküle keiner signifikanten Verzerrung unterliegen. Bleibt jedoch die Frage nach der Ursache für dieses stark unterschiedliche Verhalten. Abweichungen infolge unterschiedlicher Probenqualitäten, wie sie in [238] diskutiert werden, können in erster Näherung vernachlässigt werden, da die Kristalle nach der gleichen Methode (Sublimation, siehe Kapitel 3.4.1) erhal-



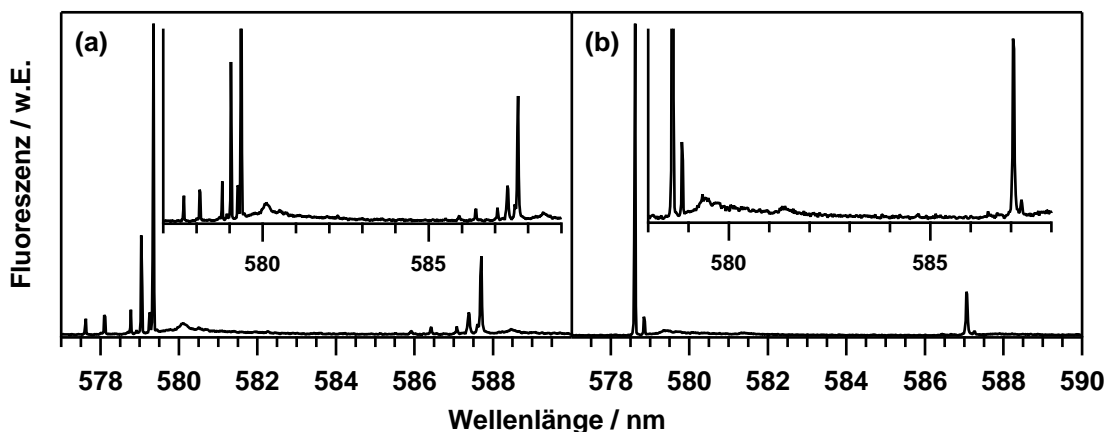


Abb. A.17: Unterschiedliche Fluoreszenzemissionsspektrentypen von Te/pTp bei  $T = 1.2$  K in der Hochauflösung ( $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm,  $I = 11$  kW/cm<sup>2</sup>, LP545 + LP555,  $t = 60$  s): (a) starke, (b) schwache spektrale Diffusion. Der Bereich um den rein elektronischen (0,0)-Übergang sowie die niederfrequente Molekülschwingung bei ca. 250 cm<sup>-1</sup> ist zusätzlich auch noch einmal vergrößert dargestellt.

ten wurden. Ein unzureichendes Auflösungsvermögen kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da eine potentielle „Aufspaltung“ von ca. 10 cm<sup>-1</sup> ohne Probleme in der Hochauflösung detektierbar sein sollte. Zum jetzigen Zeitpunkt kann keine zufriedenstellende Erklärung für die gefundenen Unterschiede gegeben werden. Allerdings darf bei dieser Diskussion nicht vergessen werden, dass alle früheren Experimente an Te/pTp [41, 158, 216] auf der resonanten Anregung des rein elektronischen (0,0)-Übergangs beruhten. Im Gegensatz dazu erfolgte in der vorliegenden Arbeit die Anregung der Terrylen-Moleküle nicht-resonant, d.h. in höhere Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustandes bzw. deren Phononenseitenbanden. Ein möglicher Einfluss dieser Vorgehensweise auf das Vorhandensein der „Doppelstruktur“ ist zurzeit noch unklar.

### A.3.1.3 Schwingungsanalyse

Terrylen (C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>), das aus 46 Atomen aufgebaut ist, besitzt 132 (3N-6) verschiedene Normalschwingungen, von denen nach gruppentheoretischen Überlegungen bei einer D<sub>2h</sub>-Symmetrie 23 optisch aktiv sind (Rasse A<sub>g</sub>) [102, 239]. Vernachlässigt man die vier totalsymmetrischen CH-Valenzschwingungen, die erst bei ca. 3000 cm<sup>-1</sup> erscheinen, verbleiben 19 aktive Normalschwingungen, die in den hier betrachteten Frequenzbereich fallen [38].

Die Schwingungsstruktur des elektronischen Grundzustandes der Terrylen-Moleküle kann aus den Fluoreszenzemissionsspektren von Te/pTp bei  $T = 1.2$  K,

vielmehr aus dem relativen Abstand der vibronischen (0,i)-Übergänge zum rein elektronischen (0,0)-Übergang erhalten werden. Dafür müssen die Einzelmolekülspektren zuerst auf eine energieproportionale Skala ( $\text{cm}^{-1}$ ) überführt und anschließend der (0,0)-Übergang auf  $0 \text{ cm}^{-1}$  skaliert werden [101]. Danach ermöglicht die Niedrigauflösung direkt die Bestimmung der optisch aktiven Schwingungsmoden des jeweiligen Moleküls, allerdings nur mit einem Auflösungsvermögen von ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Mögliche Feinstrukturen bleiben hierbei verborgen. Dieses Problem kann mithilfe der Hochauflösung umgangen werden. Allerdings wird der CCD-Chip der verwendeten Kamera aufgrund der hohen Dispersion des verwendeten Gitters nur mit einem Bruchteil der vom Molekül emittierten Fluoreszenz ausgeleuchtet. In diesem Fall kann die Schwingungsstruktur durch die sequentielle Aufnahme des gesamten Fluoreszenzbereiches und späteres Zusammenfügen der einzelnen Teilspektren mit einem Auflösungsvermögen von ca.  $2 \text{ cm}^{-1}$  erhalten werden. Die Auswirkungen von spektraler Diffusion im Frequenzbereich um den rein elektronischen (0,0)-Übergang bzw. der dominierenden Schwingungsmode bei ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. A.17) wurde durch Vergleich der Aufspaltungsmuster korrigiert. Der Einfluss der spektralen Diffusion auf die höherfrequenten Schwingungsmoden ist aufgrund der wesentlich geringeren Intensitäten der beteiligten Übergänge nicht nachweisbar und kann in guter Näherung für die Schwingungsanalyse vernachlässigt werden. Eventuelles Photobleichen und längere Auszeiten während der Spektrenaufnahme wurden durch Vergleich der zugehörigen Fluoreszenzzeitspuren ausgeschlossen.

Ein Beispiel für ein über den gesamten Spektralbereich aufgenommenes, hochaufgelöstes Emissionsspektrum von Te/*p*Tp (Einbaulage  $X_2$ - $X_4$ ) ist in Abb. A.18 gezeigt. Zum besseren Vergleich ist zusätzlich die entsprechende Niedrigauflösung gegeben. Wie nicht anders erwartet werden im Rahmen des jeweiligen Auflösungsvermögens identische Schwingungsfrequenzen gefunden. Einzig die Schwingungsfeinstruktur im Bereich  $1270$ - $1290 \text{ cm}^{-1}$  kann in den niedrigaufgelösten Fluoreszenzspektren nicht vollständig aufgelöst werden. Das Fehlen mancher vibronischer Übergänge in der Hochauflösung wird auf eine unzureichende Signalstärke bei der im Experiment gewählten Aufnahmezeit ( $t = 60$  s) aufgrund ihrer sehr kleinen Franck-Condon-Faktoren zurückgeführt. In Tab. A.3 sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen und ihre relativen Intensitäten zusammengefasst. Darüber hinaus sind auch noch die aus der Niedrigauflösung für die Einbaulage  $X_1$  sowie die für die restlichen hochaufgelösten Einzelmolekülspektren erhaltenen Werte gegeben. Demnach wird kein signifikanter Unterschied für die Schwingungsfrequenzen der Einbaulagen  $X_1$  und  $X_2$ - $X_4$  gefunden. Sie sind im Rah-

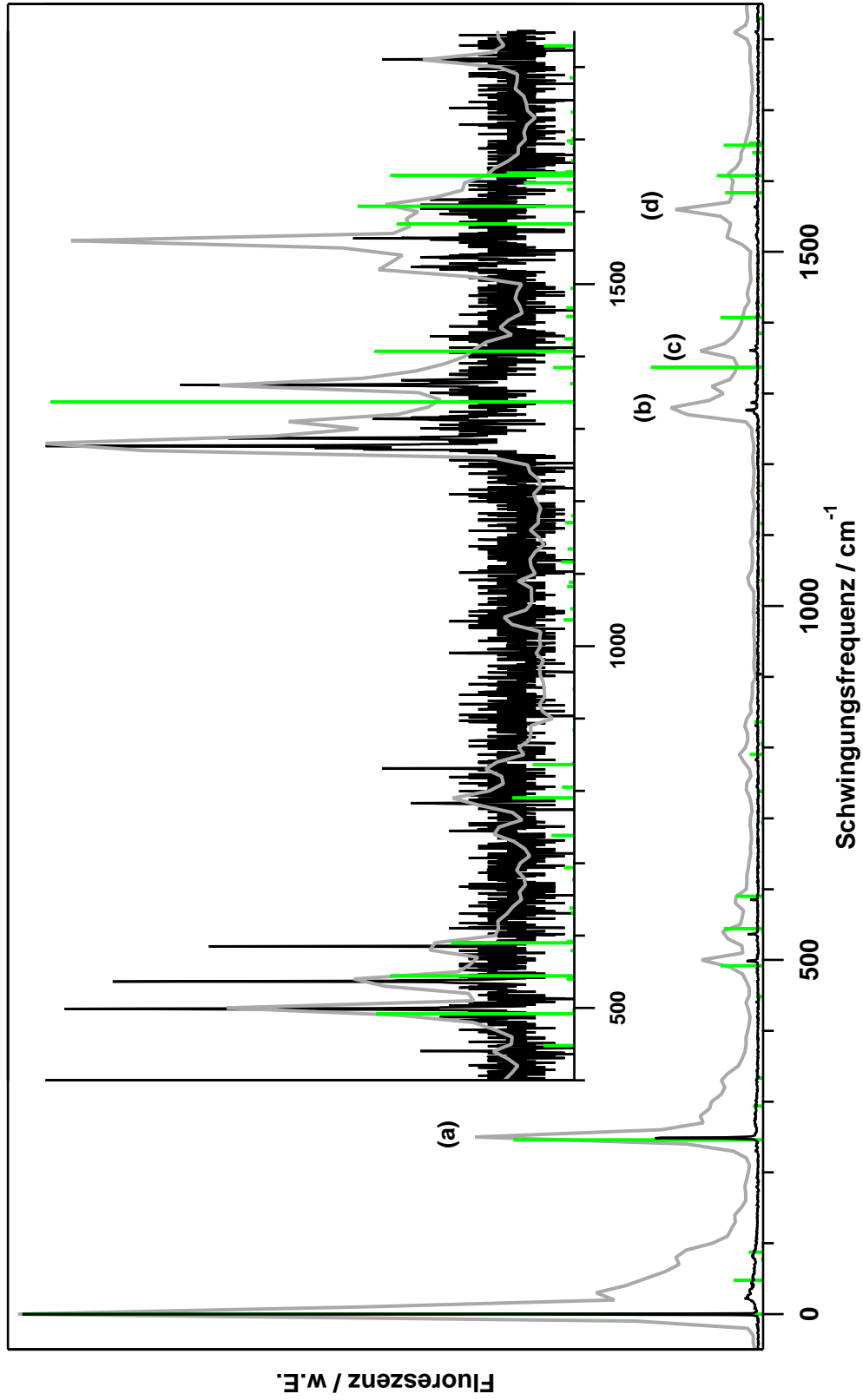


Abb. A.18: Niedrigaufgelöstes (grau) und hochaufgelöstes (schwarz) Fluoreszenzemissionsspektrum von Te(pTp) (Einbaulage X<sub>2</sub>-X<sub>4</sub>) bei  $T = 1.2$  K über den gesamten Fluoreszenzbereich. Eingefügt ist eine Vergrößerung der experimentell gefundenen Schwingungsfrequenzen im Bereich 400-1850  $\text{cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist ein quantenchemisch berechnetes Schwingungsspektrum (grün) (B3LYP, SVP) von planarem Terrylen ( $D_{2h}$ -Symmetrie) gegeben. Die Übergänge der in Abb. A.19 graphisch dargestellten Normalmoden sind mit (a)-(d) gekennzeichnet.

Tab. A.3: Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Te/pTp mit qualitativer Intensitätszuordnung (vs: *very strong*, s: *strong*, m: *medium*, w: *weak*, vw: *very weak*), wie sie in der Fluoreszenzemission (Niedrig- und Hochauflösung) für die verschiedenen Einbaulagen ( $X_1$  und  $X_2$ - $X_4$ ) gefunden wurden. Zur besseren Einordnung sind zusätzlich die Ergebnisse von QC-Rechnungen (B3LYP, SVP) gegeben.

#	G150			G1800			QC [235]						
	$X_1$	$X_2$ - $X_4$	Int.	$X_1$	$X_2$ - $X_4$	Int.	Vak.	Int.	Abb. A.19				
1	240	250	vs	(1) 248	(2) 248	(3) 248	(1) 245	(2) 249	(3) 249	vs	246	vs	(a)
2	430	440	vw	440	440	439	439	-	440	vw	448	vw	
3	490	500	m	497	497	496	490	499	499	m	492	m	
4	530	540	w	536	536	536	535	537	537	m	544	m	
4	570	580	w	584	583	580	583	585	585	w	590	m	
6	740	740	vw	739	740	741	-	-	745	vw	738	vw	
7	780	790	w	783	783	782	-	-	783	vw	790	w	
8	820	830	vw	-	-	-	-	-	831	vw	836	w	
9	1030	1040	vw	1034	1033	-	-	-	-	vw	-	-	
10				1271	1269	1271	1272	1274	1272	w	1337	s	(b)
11	1270	1280	m	1275	1273	1274	1274	1278	1276	w	-	-	
12				1286	1282	1286	1283	1289	1287	w	-	-	
13	1300	1310	w	1313	1312	1312	1313	1316	1314	vw	1385	vw	
14	1350	1360	m	1359	1357	1356	1361	1362	1361	w	1407	m	(c)
15	1510	1520	w	1516	1514	1518	1514	1523	1524	vw	1583	m	
16	1530	-	w	-	1531	1534	1528	1526	1537	vw	1608	m	(d)
17	1550	1560	m	1561	1559	1558	1560	1563	1562	m	1650	m	
18	1600	1610	w	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
19	1800	1810	vw	-	1806	1805	1805	1812	1811	vw	1896	w	

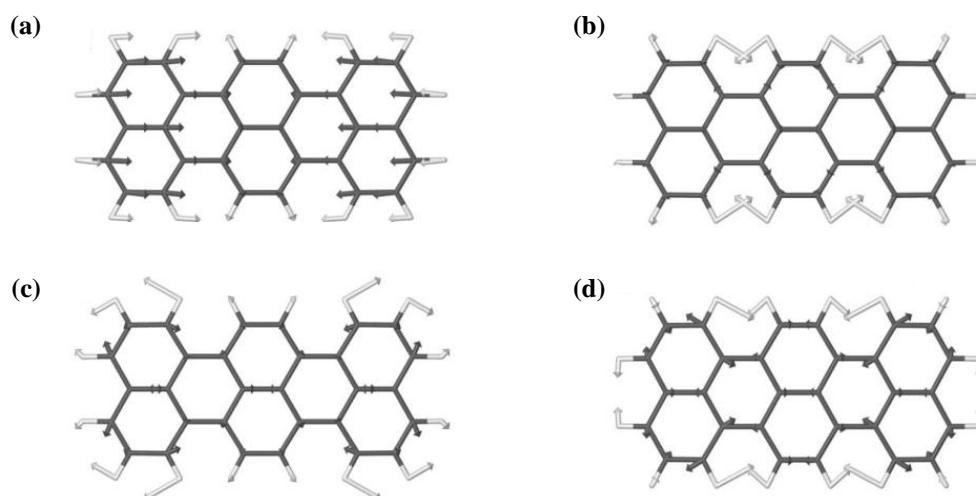


Abb. A.19: Graphische Darstellung der vier intensivsten Normalschwingung aus Abb. A.18: (a) ca.  $250\text{ cm}^{-1}$ , (b) ca.  $1270\text{ cm}^{-1}$ , (c) ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$ , (d)  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend ihrer Rasse ( $A_g$ ) sind sie alle totalsymmetrisch bzw. *in-plane*. Die H-Atome sind hier hellgrau, die C-Atome schwarz gezeichnet. Die Richtung der mit der Schwingung verbundenen Atomauslenkung ist durch die Pfeile gegeben. (aus [240])

men des Auflösungsvermögens weitestgehend identisch und stimmen mit den Werten aus früheren Studien an Te/pTp sehr gut überein [41, 216]. So wird z.B. die Frequenz der dominierenden Molekülschwingung in der Hochauflösung zu  $(248 \pm 1)\text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Zur besseren Einordnung des im Experiment beobachteten Verhaltens wurde zusätzlich eine quantenchemische Studie bzgl. der Schwingungsstruktur von planarem Terrylen ( $D_{2h}$ -Symmetrie) im Vakuum am absoluten Nullpunkt von A. Köhn durchgeführt [235]. Die Ergebnisse sind sowohl in Abb. A.18 als auch Tab. A.3 gegeben. Im Gegensatz zu einem ähnlichen Vergleich für pP-PDI-pP [44] wurde eine weniger exakte Berechnungsmethode als Grundlage gewählt. So wurde angenommen, dass analog zum vibronischen Kopplungsmodell aus Kapitel 2.3.3, der Grund- sowie der angeregte Zustand im Rahmen des „Modells der verschobenen harmonischen Oszillatoren“ beschrieben werden können. Unterschiede zwischen den beiden Potentialflächen, die durch andere Effekte, wie z.B. Duschinsky-Rotation [241] hervorgerufen werden, wurden demnach nicht betrachtet. Es wird eine sehr gute Übereinstimmung bezüglich der Lage der Schwingungsbanden und ihrer relativen Intensitäten gefunden, welche eine direkte Zuordnung zu den jeweiligen Molekülschwingungen ermöglicht. Die Überschätzung der hochfrequenten Schwingungsmoden ( $\nu > 1000\text{ cm}^{-1}$ ) des untersuchten Moleküls um bis zu 5% resultiert aus der Vernachlässigung von Anharmonizitäten in der gewählten Berechnungsmethode. In Abb. A.19 sind die entsprechenden Normalschwingun-

Tab. A.4: Vergleich der aus der Niedrigauflösung ermittelten Anteile des (0,0)- und des (0,1)-Übergangs am Fluoreszenzspektrum mit den quantenchemisch berechneten Franck-Condon-Faktoren.

Experiment	$I_{0,0}/I_{\text{tot}}$ 20% $\pm$ 2%	$I_{0,1}/I_{\text{tot}}$ 9% $\pm$ 1%	$I_{0,0}/I_{0,1}$ 2.2 $\pm$ 0.4
QC	$F_{0,0}$ 35%	$F_{0,1}$ 13%	$F_{0,0}/F_{0,1}$ 2.7

gen für die vier intensivsten Banden graphisch dargestellt. Entsprechend der mit der  $D_{2h}$ -Symmetrie verbundenen Rasse  $A_g$  sind alle totalsymmetrisch. In Einklang mit der Literatur [38, 41] wird gefunden, dass es sich bei der niederfrequenten Schwingungsmode um eine *in-plane*-Streckschwingung des gesamten Moleküls entlang seiner Längsachse handelt (Abb. A.19 (a)). Der zugehörige Franck-Condon-Faktor  $F_{0,1}$  beträgt ca. 13%, was gut mit dem aus den niedrigaufgelösten Fluoreszenzemissionsspektren ermittelten Anteil des entsprechenden (0,1)-Übergangs übereinstimmt ( $I_{0,1}/I_{\text{tot}} = 9\%$ ). Neben dem absoluten Anteil wird auch die relative Intensität der Bande im Vergleich zum rein elektronischen (0,0)-Übergang gut wiedergegeben (vgl. Abb. A.18). Das quantenchemisch berechnete Verhältnis  $F_{0,0}/F_{0,1}$  weicht nur um ca. 20% von dem experimentell gemessenen  $I_{0,0}/I_{0,1}$ -Wert ab (Tab. A.4). Im Gegensatz dazu werden für die verbleibenden Moden aus Abb. A.19 ((b)-(d)) größere Abweichungen zwischen Experiment und Theorie beobachtet, was auf die Ungenauigkeiten der verwendeten Berechnungsmethode zurückgeführt wird. Unabhängig davon spiegeln ihre relativen Intensitäten die experimentellen Gegebenheiten in guter Näherung wider. Im Vergleich zu der niederfrequenten Mode aus Abb. A.19 (a) handelt es sich hierbei um *in-plane*-Biegeschwingungen des aromatischen Systems, die infolge einer stärkeren Beteiligung der H-Atome eine wesentlich höhere Frequenz besitzen.

### A.3.2 Fluoreszenzanregungsspektroskopie

Im Gegensatz zu der Fluoreszenzemissionsspektroskopie (Kapitel A.3.1) liefert die Anregungsspektroskopie direkte Hinweise auf die Schwingungsstruktur des elektronisch angeregten Zustandes. Aus diesem Grund wurden zusätzlich für 16 Terrylen-Moleküle Fluoreszenzanregungsspektren mithilfe des Farbstofflasers (vgl. Tab. 3.2) im Bereich des rein elektronischen (0,0)-Übergangs sowie des vibronischen Übergangs in den niederfrequenten Schwingungszustand bei ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Typische Beispiele für die beobachteten Spektrentypen sind in Abb.

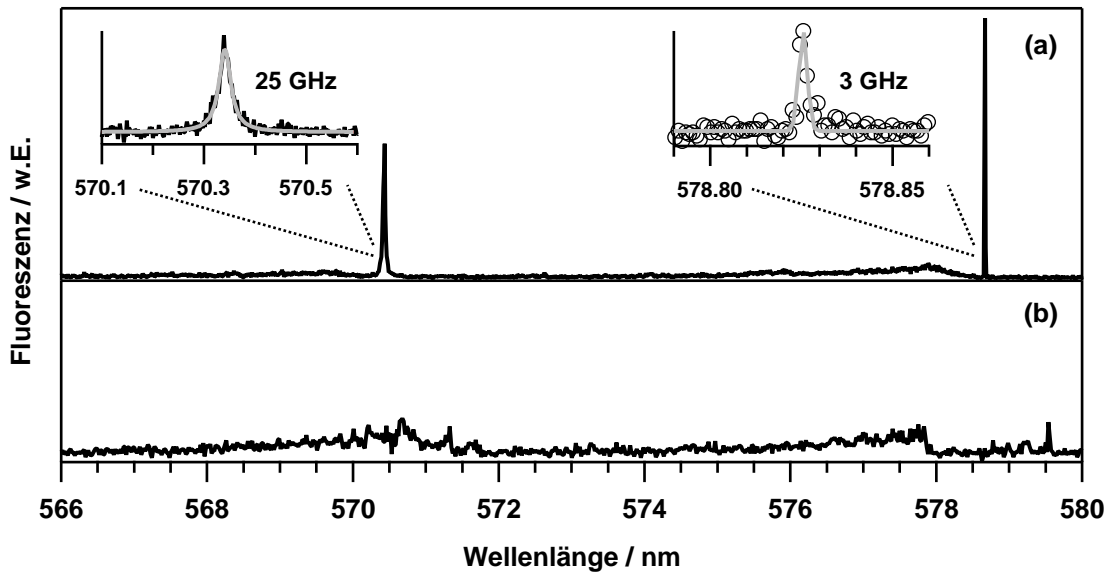


Abb. A.20: Typische Beispiele für Fluoreszenzanregungsspektren von Te/pTp bei  $T = 1.2 \text{ K}$  ( $I = 1.5 \text{ kW/cm}^2$ ,  $t = 102.4 \text{ s}$ ). Das jeweilige Aussehen ist dabei direkt mit der Spektrenform des zugehörigen Emissionsspektrums (Typ 1, Typ 2, vgl. Abb. A.16) korreliert. (a) Zwei dominante Nullphononenlinien unterschiedlicher Linienbreite, wovon die niederenergetische laser-limitiert und die hochenergetische demgegenüber deutlich verbreitert ist (80% Typ 1, 0% Typ 2). Vergrößert sind die durch sukzessive Einengung des Anregungsbereiches aufgelösten Linienformen gezeigt. (b) Keine dominanten Nullphononenlinien gepaart mit einem wesentlich geringeren SNR und starken, teilweise nicht reproduzierbaren Intensitätsfluktuationen (20% Typ 1, 100% Typ 2).

A.20 gezeigt. Das jeweilige Aussehen ist dabei direkt mit der Spektrenform des zugehörigen Emissionsspektrums korreliert. Ca. 80% der untersuchten Moleküle ( $\# = 9$ ) des Typs 1 (Abb. A.16 (a), (b)) besitzen unabhängig von ihrer Einbaulage ( $X_1$  bzw.  $X_2$ - $X_4$ ) zwei dominante Nullphononenlinien unterschiedlicher Linienbreite, wovon die niederenergetische laser-limitiert und die hochenergetische demgegenüber deutlich verbreitert ist (Abb. A.20 (a)). Die spektrale Position der niederenergetischen ZPL entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem Maximum des zugehörigen Emissionsspektrums und wird folglich dem rein elektronischen (0,0)-Übergang zugeschrieben. Im Gegensatz dazu ist die verbreiterte ZPL im Mittel um  $(247 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben und kann demnach der niederfrequenten *in-plane*-Streckschwingung des Terrylens zugeordnet werden (Abb. A.19 (a)). Analog zur Fluoreszenzemission wird auch hierfür keine auf eine signifikante Verzerrung des Moleküls von der  $D_{2h}$ -Symmetrie hindeutende Doppelstruktur gefunden.

Für ca. 20% der Chromophore ( $\# = 2$ ) wurden trotz Typ 1 Charakteristik keine zwei dominanten Nullphononenlinien in der Fluoreszenzanregung gefunden. Die entsprechenden Spektren besitzen ein wesentlich geringeres SNR, kombiniert

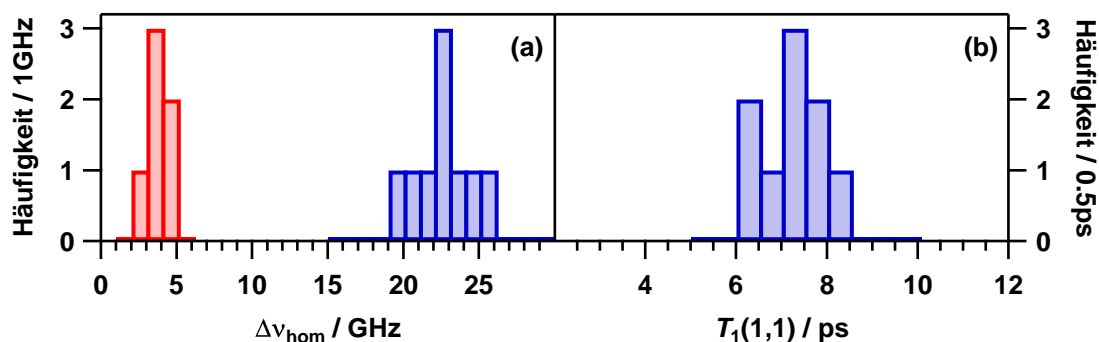


Abb. A.21: (a) Durch Anpassung einer Gauß- (rot) bzw. Lorentz-Funktion (blau) erhaltene homogene Linienbreiten  $\Delta v_{\text{hom}}$  für die verschiedenen im Anregungsspektrum (Abb. A.20 (a)) gefundenen Nullphononenlinien. (b) Nach Gl. 2.19 aus den Linienbreiten ermittelte Lebensdauern  $T_1(1,1)$  des angeregten  $S_{1,1}$ -Zustandes.

mit (teilweise) starken und nicht reproduzierbaren Intensitätsfluktuationen (Abb. A.20 (b)). Ein identisches Verhalten wird für alle untersuchten Moleküle ( $\# = 5$ ) des Typs 2 (Abb. A.16 (c)) beobachtet. Als Ursache für diese Spektrenform wird, in Analogie zu den in Kapitel A.3.1 diskutierten Emissionseigenschaften, starke spektrale Diffusion bzw. ein schneller Wechsel zwischen den verschiedenen Photoprodukten der Einbaulagen  $X_1$  und  $X_3$  angenommen. In den nachfolgenden Betrachtungen wurden diese Fälle nicht weiter berücksichtigt.

Im Gegensatz zur niedrigaufgelösten Fluoreszenzemission (Tab. A.4) erlaubt das in Abb. A.20 (a) gezeigte Anregungsspektrum keine Aussage über die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren der einzelnen Absorptionsübergänge, da die Zahl an Datenpunkten zu gering war, um das relative Intensitätsverhältnis korrekt wiederzugeben. Die absolute Intensität der rein elektronischen ZPL wird im Vergleich zur niederfrequenten Schwingungs-ZPL aufgrund eines unzureichenden Auflösungsvermögens im abgefragten Wellenlängenbereich unterschätzt. Durch sukzessive Verkleinerung des jeweiligen Durchstimmbereiches bei einer gleichzeitig hohen Zahl an Datenpunkten können die Linienformen mit zugehörigen Linienbreiten bestimmt werden. Man findet, dass der rein elektronische (0,0)-Übergang in guter Näherung durch eine Gaußfunktion beschrieben wird, deren Halbwertsbreite in der Größenordnung der Laserlinienbreite ( $\Delta_L \approx 2\text{-}3$  GHz) liegt (Abb. A.21 (a)). Die von der Lebensdauer des angeregten  $S_{1,0}$ -Zustandes ( $\tau_{\text{fl}} = 4.2$  ns, [232]) bestimmte homogene Linienbreite ( $\Delta v_{\text{hom}}^{(1,0)} \approx 38$  MHz, vgl. Gl. 2.18) kann bei Verwendung des Farbstofflasers im Breitbandbetrieb nicht aufgelöst werden. Anders verhält es sich für die hochenergetische Anregungs-ZPL, die der *in-plane*-Streckschwingung des Terrylen-Moleküls im angeregten Zustand zugeordnet wurde. Ihr Linienprofil ist nicht mehr gauß- sondern lorentzförmig und ist gegenüber der Laserlinienbreite eindeutig verbreitert. Die Anpassung einer Lorentzfunktion liefert homogene Lini-



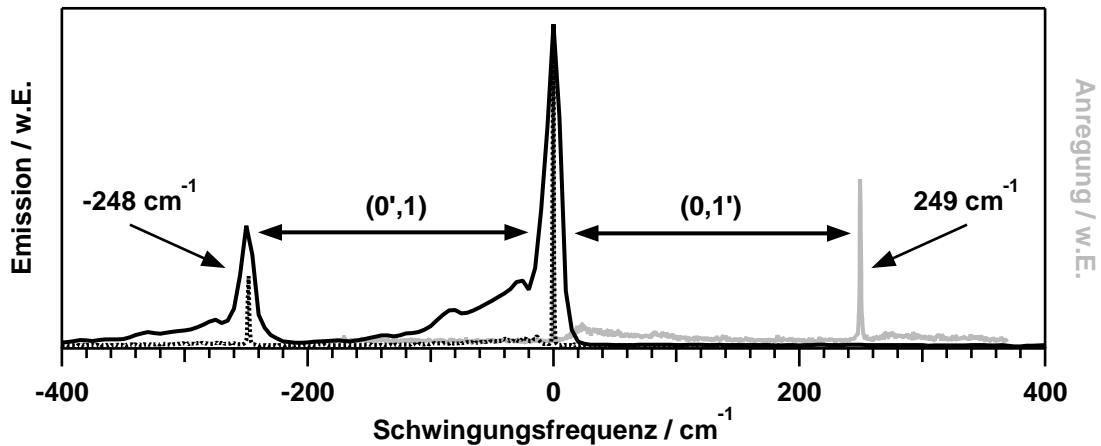


Abb. A.22: Direkter Vergleich eines Emissions- und Anregungsspektrums desselben Terrylen-Moleküls im *p*-Terphenyl-Kristall bei  $T = 1.2$  K. Die Spektren wurden jeweils auf den rein elektronischen (0,0)-Übergang normiert.

enbreiten  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{(1,1)}$  zwischen 19-26 GHz (Abb. A.21 (a)). Der zugehörige Mittelwert beträgt 23 GHz und liegt damit um ca. einen Faktor 10 oberhalb des experimentellen Auflösungsvermögens.

Die homogenen Linienbreiten  $\Delta\nu_{\text{hom}}^{(1,1)}$  erlauben jetzt nach Gl. 2.19 die direkte Bestimmung der Lebensdauer  $T_1(1,1)$  des angeregten Schwingungszustandes. Ein signifikanter Beitrag von optischen Dephasierungsprozessen ( $T_2^*$ ) kann unter den gewählten experimentellen Bedingungen ( $T = 1.2$  K) ausgeschlossen werden. Kummer et al. finden für Temperaturen unterhalb von 2 K sowohl in Linienbreitenmessungen für den rein elektronischen (0,0)-Übergang als auch in unabhängig aufgenommenen Fluoreszenzautokorrelationsfunktionen,  $T_2^* \rightarrow \infty$  [41, 98, 216]. Des Weiteren kann der Einfluss schneller spektraler Diffusionsprozesse auf die Linienbreite durch Vergleich mit den auflösungsbegrenzten, niederenergetischen ZPLs vernachlässigt werden. Die Verteilung der Lebensdauern  $T_1(1,1)$  ist in Abb. A.21 (b) gegeben. Die Werte liegen in einem Bereich von 6-8 ps. Der zugehörige Mittelwert beträgt 7.2 ps. Damit kann eine Aussage über die Lebensdauer des dominierenden Schwingungszustandes von Terrylen im elektronisch angeregten Zustand getroffen werden.

Der direkte Vergleich eines Emissions- und Anregungsspektrums desselben Terrylen-Moleküls ist in Abb. A.22 gegeben. Es wird kein Unterschied in der Schwingungsstruktur des elektronischen Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes gefunden. Der vibronische Übergang, der der niederfrequenten *in-plane*-Streckschwingung zugeordnet wurde, ist im Rahmen des experimentellen Auflösungsvermögens bei identischen Schwingungsfrequenzen lokalisiert.

## A.4 Thermische Besetzung von Schwingungszuständen in PDI/PMMA

In Zusammenarbeit mit M. Haase wurde die thermische Besetzung der molekularen Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand für ein weiteres Probensystem untersucht. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 5 diskutierten Terrylen im *p*-Terphenyl-Kristall handelte es sich dabei um ein amorphes Wirt-Gast-System: Perylendiimid (PDI, Abb. 4.2) im PMMA-Film.

Die thermische Besetzung der vibronischen Zustände im  $S_0$ -Niveau konnte analog zur Vorgehensweise in Kapitel 5.2.1 über die Existenz von anti-Stokes-Fluoreszenz (ASF) infolge von Ein-Photonen-Absorption bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Dafür wurden die PDI-Moleküle im niederenergetischen Bereich ihrer Absorptionsbande angeregt und eine Vergleich dazu blauverschobene Fluoreszenz detektiert. Um Absorptionsprozesse infolge der homogen verbreiterten Linie des rein elektronischen (0,0)-Übergangs in guter Näherung ausschließen zu können, wurde seine Position anhand des Stokes-Shifts in den Ensemblespektren (Abb. 4.6) abgeschätzt<sup>3</sup> und anschließend eine dazu stark rotverschobene Anregungswellenlänge gewählt. Durch die Verwendung eines entsprechenden Notch-Filters (Notch532) konnte in den Experimenten gleichzeitig Stokes-Fluoreszenz und ASF detektiert werden (Abb. A.23). Dass es sich dabei um Emission infolge von Ein-Photonen-Absorptionsprozessen handelt, wurde mithilfe von leistungsabhängigen Untersuchungen verifiziert. Im Gegensatz zu den Messungen am Terrylen (Kapitel 5.2.2) wurde das Sättigungsverhalten nicht für den ASF-Anteil, sondern den SF-Anteil bestimmt (Abb. A.24). Diese Vorgehensweise besitzt den Vorteil, dass der spektrale Abstand zwischen der Anregungswellenlänge und dem rein elektronischen (0,0)-Übergang im Vergleich zu Abb. A.23 wesentlich größer gewählt werden kann, da man in der Detektion nicht auf die Verwendung eines Notch-Filters angewiesen ist. Die Bestimmung der Leistungsabhängigkeit kann in diesem Fall mithilfe eines gewöhnlichen Langpassfilters (LP568) erfolgen.

Nachdem die thermische Besetzung der molekularen Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand nachgewiesen werden konnte, wurden, analog zur Vorgehensweise in Kapitel 5.3, temperaturabhängige Untersuchungen identischer PDI-Moleküle im Bereich von 199-282 K durchgeführt. Beispiele für die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektren sind in Abb. A.25 gezeigt. Zur Vermeidung von übermäßigem Photobleichen im Verlauf der Messung wurde eine vergleichsweise geringe An-

---

<sup>3</sup> $E_{0,0} \approx E_{em}^{max} + \frac{1}{2}SS$

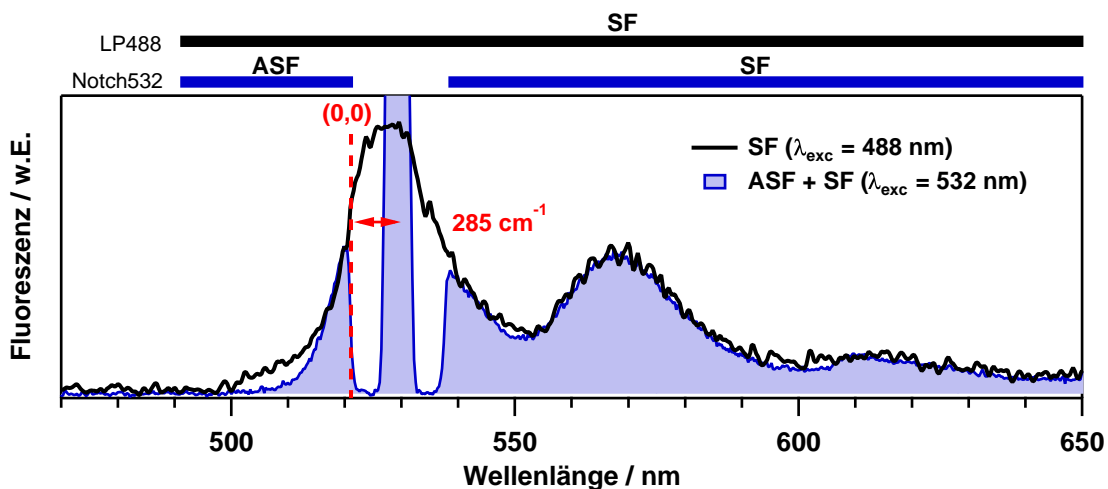


Abb. A.23: Fluoreszenzspektren eines PDI-Moleküls im PMMA-Film für unterschiedliche Anregungswellenlängen bei Raumtemperatur ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  bzw.  $532 \text{ nm}$ ,  $I = 2 \text{ kW/cm}^2$ ,  $t = 1 \text{ s}$ ). In Abhängigkeit der verwendeten Detektionsfilter kann sowohl Stokes- (SF) als auch anti-Stokes-Fluoreszenz (ASF) beobachtet werden.

regungsintensität gewählt. Das Resultat ist ein verglichen mit den Spektren von Te/pTp (Abb. 5.6) deutlich geringeres SNR. Zusätzlich wurde infolge des amorphen Charakters des Wirtsmaterials eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit für spektrale Diffusionsprozesse und Fluoreszenzblinken in den Anregungsspektren beobachtet, die in Kombination mit dem schlechten SNR eine quantitative Analyse der Temperaturabhängigkeit mithilfe der Boltzmann-Statistik unmöglich machten.

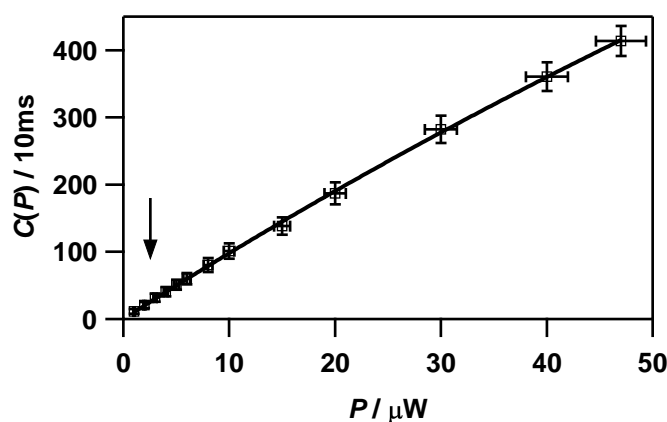


Abb. A.24: Leistungsabhängige Untersuchungen der SF eines PDI-Moleküls im PMMA-Film nach Anregung in der niederenergetischen Flanke des Absorptionsspektrums. Die Anpassung nach Gl. 5.3 liefert:  $C_{\infty} = 2866 \text{ cts/10ms}$ ,  $I_s = 312 \text{ kW/cm}^2$ . Die Anregungswellenlänge wurde im vorliegenden Fall so gewählt, dass der spektrale Abstand zum rein elektronischen (0,0)-Übergang mindestens  $500 \text{ cm}^{-1}$  betrug. Die in Abb. A.23 verwendete Anregungsleistung ist durch den Pfeil gegeben.

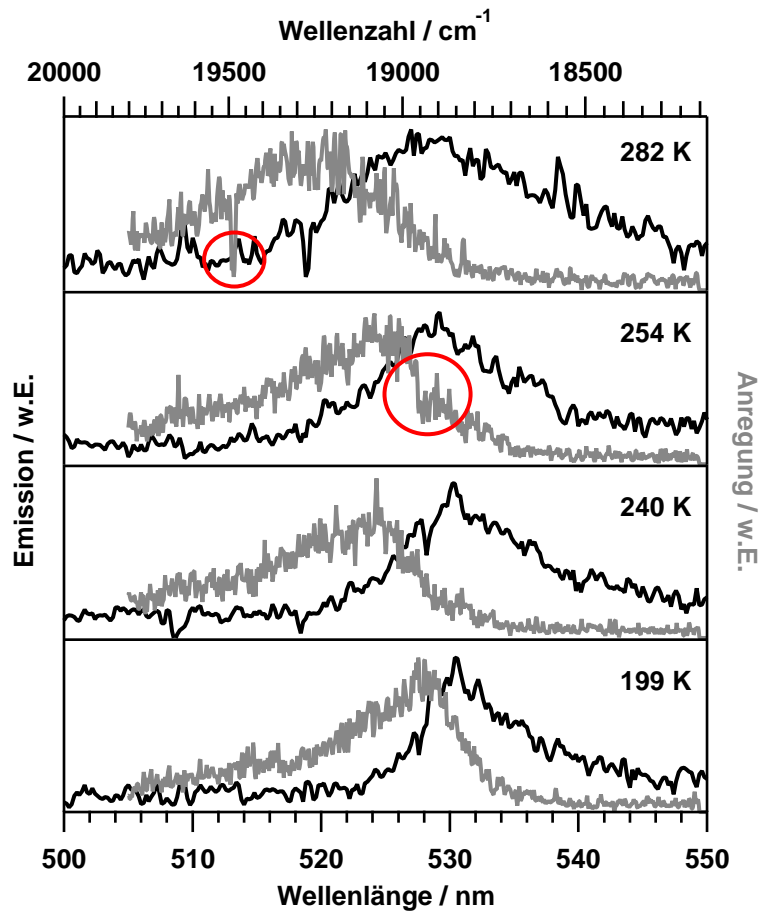


Abb. A.25: Typische Beispiel für die Entwicklung der Spektrenformen in Fluoreszenz-emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ ,  $I = 2 \text{ kW/cm}^2$ , LP488,  $t = 10 \text{ s}$ ) und -anregung ( $\lambda_{\text{exc}} = 505\text{-}550 \text{ nm}$ ,  $I = 2 \text{ kW/cm}^2$ , LP568,  $t = 26 \text{ s}$ ) einzelner PDI-Moleküle im PMMA-Film im Temperaturbereich von 199-282 K. Die unregelmäßigen Variationen des Stokes-Shifts werden spektralen Diffusionsprozessen während bzw. zwischen der Aufnahme der verschiedenen Spektren zugeschrieben. Besonders starke spektralen Fluktuationen innerhalb der Anregungsspektren sind rot markiert.

## A.5 Ergänzungen zum vibronischen Kopplungsmodell

Die folgenden Ergänzungen zum vibronischen Kopplungsmodell aus Kapitel 2.3.3 beruhen auf quantenmechanischen Überlegungen von A. Köhn [146, 191] und wurden für die vorliegende Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

### A.5.1 Zustandswellenfunktionen und Energieeigenwerte

Im Rahmen der BO-Näherung besitzt die Grundzustandswellenfunktion des aus Chromophor A und B bestehenden molekularen Dimers unter Annahme lokaler Moden sowie bei Vernachlässigung möglicher *charge transfer* Zustände die Form:

$$|\Psi_{\mu\nu}^{AB}\rangle = |\psi_{\text{el}}^{AB}\rangle |\chi_{\mu}^A\rangle |\chi_{\nu}^B\rangle \quad (\text{A.1})$$

Hier repräsentiert  $|\psi_{\text{el}}^{AB}\rangle = \hat{A} |\psi_{\text{el}}^A\rangle |\psi_{\text{el}}^B\rangle$  die antisymmetrisierte elektronische Wellenfunktion des Grundzustandes und  $|\chi_y^X\rangle$  die Schwingungswellenfunktion der Kerne ( $X = A, B; y = \mu, \nu$ ). Für die elektronisch angeregten Zustände findet man in Abwesenheit jeglicher Kopplung ( $V = 0$ ):

$$|\Psi_{\mu\nu}^{A^*B}\rangle = |\psi_{\text{el}}^{A^*B}\rangle |\chi_{\mu}^{A^*}\rangle |\chi_{\nu}^B\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$|\Psi_{\mu\nu}^{AB^*}\rangle = |\psi_{\text{el}}^{AB^*}\rangle |\chi_{\mu}^A\rangle |\chi_{\nu}^{B^*}\rangle \quad (\text{A.3})$$

Die zugehörigen Energieeigenwerte können aus den folgenden Matrixelementen erhalten werden:

$$E_{\mu\nu, \kappa\lambda}^{A^*B} = E_A = \langle \Psi_{\mu\nu}^{A^*B} | \hat{H}_{\text{el}}^{AB} | \Psi_{\kappa\lambda}^{A^*B} \rangle \quad (\text{A.4})$$

$$E_{\mu\nu, \kappa\lambda}^{AB^*} = E_B = \langle \Psi_{\mu\nu}^{AB^*} | \hat{H}_{\text{el}}^{AB} | \Psi_{\kappa\lambda}^{AB^*} \rangle \quad (\text{A.5})$$

Das elektronische Kopplungspotential wird beschrieben durch:

$$W_{\mu\nu, \kappa\lambda} = \langle \Psi_{\mu\nu}^{A^*B} | \hat{H}_{\text{el}}^{AB} | \Psi_{\kappa\lambda}^{AB^*} \rangle = \quad (\text{A.6})$$

$$\langle \psi_{\text{el}}^{A^*B} | \hat{H}_{\text{el}}^{AB} | \psi_{\text{el}}^{AB^*} \rangle \langle \chi_{\mu}^{A^*} | \chi_{\kappa}^A \rangle \langle \chi_{\nu}^B | \chi_{\lambda}^{B^*} \rangle = V X_{\mu\kappa}^{A^*A} X_{\nu\lambda}^{BB^*} \quad (\text{A.7})$$

Die Gesamtwellenfunktionen  $\Psi_{\text{tot}}^D$  des gekoppelten Dimers ( $V \neq 0$ ) kann in der diabatischen Basis der ungekoppelten elektronischen Zustände  $\psi_{\text{el}}^{A^*B}$  und  $\psi_{\text{el}}^{AB^*}$  entwickelt werden. Daraus folgt:

$$|\Psi_{\text{tot}}^D\rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu\nu}^{A^*B} |\Psi_{\mu\nu}^{A^*B}\rangle + \sum_{\kappa\lambda} c_{\kappa\lambda}^{AB^*} |\Psi_{\kappa\lambda}^{AB^*}\rangle \quad (\text{A.8})$$

Im Falle der elektronischen Kopplung von zwei Zwei-Niveau-Systemen vereinfacht sich die Gesamtwellenfunktionen  $\Psi_{\text{tot}}^D$  des Dimers zu:

$$\left| \Psi_{\text{tot}}^D \right\rangle = c_{\mu\nu}^{A^*B} \left| \Psi_{\mu\nu}^{A^*B} \right\rangle + c_{\kappa\lambda}^{AB^*} \left| \Psi_{\kappa\lambda}^{AB^*} \right\rangle = c_A \left| \Psi_{\mu\nu}^{A^*B} \right\rangle + c_B \left| \Psi_{\kappa\lambda}^{AB^*} \right\rangle \quad (\text{A.9})$$

## A.5.2 Lokalisierungswahrscheinlichkeit der Schwingungswellenfunktion

Die Wahrscheinlichkeit einen Zustand zum Zeitpunkt  $t$  auf Chromophor A bzw. B zu finden, ist durch das Betragsquadrat der jeweiligen Entwicklungskoeffizienten der Gesamtwellenfunktion gegeben [106, 108, 131]. Diese entsprechen wiederum gerade den Einträgen des jeweiligen Eigenvektors (vgl. Gl. 2.38):

$$\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeit, die Schwingungswellenfunktion zum Zeitpunkt  $t$  auf Chromophor A zu finden:

$$P_A = |c_A|^2 = \left| \cos \frac{\theta}{2} \right|^2 \quad (\text{A.11})$$

Die Kombination verschiedener Additionstheoreme<sup>4</sup> liefert:

$$P_A = \left| \cos \frac{\theta}{2} \right|^2 = \frac{1}{2} (\cos \theta + 1) \quad (\text{A.12})$$

Nach Ausnutzung der Variablentransformation aus Gl. 2.37

$$-\frac{\Delta_0}{2} = -\varepsilon \cdot \cos \theta \quad (\text{A.13})$$

und Einsetzen des entsprechenden Energieeigenwertes  $\varepsilon$  (Gl. 2.35) erhält man schließlich den in Kapitel 2.3.3 verwendeten Ausdruck für die Lokalisierungswahrscheinlichkeit  $P_A$  (vgl. Gl. 2.49):

$$P_A = |c_A|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + 4 \left( \frac{\tilde{V}}{\Delta_0} \right)^2}} \right) \quad (\text{A.14})$$

---

<sup>4</sup>1.)  $\cos(2\alpha) = (\cos \alpha)^2 - (\sin \alpha)^2$  ; 2.)  $(\sin \alpha)^2 + (\cos \alpha)^2 = 1$

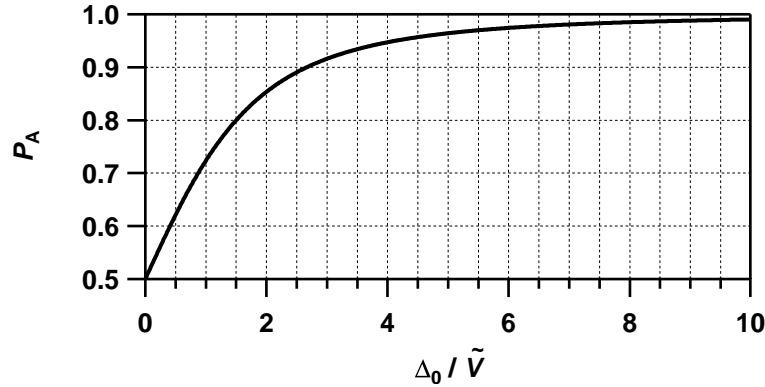


Abb. A.26: Wahrscheinlichkeit, ein Chromophor im elektronisch angeregten Zustand zu finden, als Funktion des Verhältnisses von Energieunterschied  $\Delta_0$  und reduzierter elektronischer Kopplungsstärke  $\tilde{V}$ .

Ihr Verlauf als Funktion des Verhältnisses von Energieunterschied  $\Delta_0$  und reduzierter elektronischer Kopplungsstärke  $\tilde{V}$  ist in Abb. A.26 graphisch dargestellt. Es wird gefunden, dass die Lokalisierungswahrscheinlichkeit  $P_A$  schnell mit steigenden  $\Delta_0/\tilde{V}$ -Werten zunimmt. Für ein Verhältnis von  $\Delta_0/\tilde{V} = 2$  beträgt sie bereits 85% und für  $\Delta_0/\tilde{V} = 4$  sogar schon 94%.

### A.5.3 Fluoreszenzraten elektronisch gekoppelter Dimere

Die Fluoreszenzraten  $k_{mn}$  der verschiedenen Übergänge eines Moleküls sind proportional zum Betragsquadrat der entsprechenden Übergangsdipolmomente [107, 108]:

$$k_{mn} \propto |\vec{d}_{mn}|^2 \quad (\text{A.15})$$

Nach Gl. 2.4 folgt für das Übergangsdipolmoment des rein elektronischen (0,0)-Übergangs im molekularen Dimer:

$$\vec{d}_{00} = \langle \Psi_{\text{tot}}^D | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_{00}^{AB} \rangle = \mu^{A^*A} c_{00}^{A^*B} X_{00}^{A^*A} + \mu^{B^*B} c_{00}^{AB^*} X_{00}^{B^*B} \quad (\text{A.16})$$

Im ersten Summand bezeichnet  $\mu^{A^*A} = \langle \psi_{\text{el}}^{A^*} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_{\text{el}}^A \rangle$  das elektronische Übergangsmoment von Chromophor A, während  $X_{00}^{A^*A} = \langle \chi_0^{A^*} | \chi_0^A \rangle$  dem Franck-Condon-Integral seines rein elektronischen (0,0)-Übergangs entspricht. Analoges gilt für Chromophor B im zweiten Summanden. Im Gegensatz dazu findet man für die Übergangsdipolmomente in die höheren Schwingungszustände des  $S_0$ -Niveaus nur ein einfaches Produkt über das jeweils angeregte Chromophor  $A^*$  oder  $B^*$ :

$$\vec{d}_{m0} = \langle \Psi_{\text{tot}}^D | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_{m0}^{AB} \rangle = \mu^{A^*A} c_{00}^{A^*B} X_{m0}^{A^*A} \quad (\text{A.17})$$

$$\vec{d}_{0n} = \langle \Psi_{\text{tot}}^D | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_{0n}^{AB} \rangle = \mu^{B^*B} c_{00}^{AB^*} X_{0n}^{B^*B} \quad (\text{A.18})$$

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten liegt in der Orthonormiertheit der Schwingungswellenfunktionen innerhalb eines elektronischen Zustands begründet. Es gilt:

$$\langle \chi_m^A | \chi_n^A \rangle = \langle \chi_m^B | \chi_n^B \rangle = \delta_{m,n} \quad (\text{A.19})$$

Die Fluoreszenzraten der verschiedenen optischen Übergänge werden nach Gl. A.15 erhalten. Unter der Annahme identischer Chromophore ( $A = B$ ) erhält man für die Übergangsrates des rein elektronischen (0,0)-Übergangs im gekoppelten Dimer:

$$k_{00}^D \propto |\mu|^2 |X_{00}|^2 \left( 1 + 2c_{00}^{A^*B} c_{00}^{AB^*} \right) \quad (\text{A.20})$$

Dabei nutzt man aus, dass infolge der Wahrscheinlichkeitsinterpretation von Born für die Kopplung von zwei Zwei-Niveau-Systemen gelten muss:

$$|c_{00}^{A^*B}|^2 + |c_{00}^{AB^*}|^2 = 1 \quad (\text{A.21})$$

Darüber hinaus weiß man aus Gl. A.14, dass für kleine Energieunterschiede ( $\tilde{V} \gg \Delta_0$ )  $c_{00}^{A^*B} = c_{00}^{AB^*}$  sein muss. Diese Forderung ist nach Gl. A.10 nur erfüllt, wenn  $\frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{4}$  ist. Für die Entwicklungskoeffizienten folgt daraus:

$$c_{00}^{A^*B} = c_{00}^{AB^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.22})$$

Einsetzen in Gl. A.20 liefert das im Grenzfall „starker“ elektronischer Kopplung erwartete Phänomen der Superradianz:

$$k_{00}^D \propto 2|\mu|^2 |X_{00}|^2 \propto 2k_{00}^M \quad (\text{A.23})$$

Allerdings ist es durch die explizite Berücksichtigung der vibronischen Struktur des Moleküls ausschließlich auf den rein elektronischen (0,0)-Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$  beschränkt. Für die Übergangsrates in die höheren Schwingungszustände des  $S_0$ -Niveaus wird kein solches Verhalten gefunden:

$$k_{m0}^{A^*B} \propto |\mu|^2 |X_{m0}|^2 |c_{00}^{A^*B}|^2 \quad (\text{A.24})$$

$$k_{0n}^{AB^*} \propto |\mu|^2 |X_{0n}|^2 |c_{00}^{AB^*}|^2 \quad (\text{A.25})$$

Unter der Annahme identischer Schwingungsniveaus an beiden Chromophoren, tragen beide Raten zu der Fluoreszenz des Dimers bei:



$$k_{m0}^D = k_{m0}^{A^*B} + k_{0m}^{AB^*} \quad (\text{A.26})$$

Unabhängig vom zugrunde liegenden elektronischen Kopplungsverhalten wird nach Gl. A.21 immer dieselbe Übergangsrate gefunden, die mit der für die reine Monomer-Einheit übereinstimmt:

$$k_{m0}^D \propto |\mu|^2 |X_{m0}|^2 \propto k_{m0}^M \quad (\text{A.27})$$

Die Zusammenfassung der vorangegangenen Erkenntnisse in einer absoluten Fluoreszenzrate  $k_{fl}^D$  für das gekoppelte Dimer liefert:

$$k_{fl}^D = k_{fl}^M (1 + 2|X_{00}|^2 c_{00}^{A^*B} c_{00}^{AB^*}) \quad (\text{A.28})$$

Man findet eine Erhöhung der absoluten Fluoreszenzrate  $k_{fl}^D$  im Vergleich zur Monomer-Einheit, allerdings nicht wie in Gl. A.23 um einen Faktor 2, sondern maximal um den Anteil des zum rein elektronischen (0,0)-Übergang gehörenden Frank-Condon-Faktors ( $F_{0,0} = |X_{00}|^2$ ):

$$k_{fl}^D = k_{fl}^M (1 + F_{0,0}) \quad (\text{A.29})$$

Anders verhält sich die Sache im Grenzfall „schwacher“ Kopplung ( $\tilde{V} \ll \Delta_0$ ). Hierfür gilt nach Gl. A.14  $c_{00}^{A^*B} \rightarrow 1$  und  $c_{00}^{AB^*} \rightarrow 0$  (bzw. umgekehrt). Einsetzen in Gl. A.28 liefert demnach keinen Unterschied in den absoluten Fluoreszenzraten von Monomer und Dimer:

$$k_{fl}^D = k_{fl}^M \quad (\text{A.30})$$



# Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. T. B. für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe sowie die interessante Themenstellung. Darüber hinaus möchte ich mich für die zahlreichen Hilfestellungen und die Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit, die Klärung vieler theoretischer Fragen und die Durchsicht dieser Arbeit bei Dr. A. K. bedanken. Mein Dank gilt auch M. W. und Dr. A. D., die mich bei der Synthese der PDI-Dimere tatkräftig unterstützt haben.

Weiter möchte ich mich bei T. M. für die apparative Unterstützung im Autoscan-Labor, bei Dr. U. W. für die Hilfe in Computerfragen sowie bei Dr. G. H. und Dr. G. D. für die vielen fachlichen Diskussionen bedanken.

Aus Kollegen wurden Freunde. Dieses Motto gilt insbesondere für meinen langjährigen Schreibtischnachbarn und einzig wahren Großmeister Dr. F. A. F., den Nintendo-Jünger S. S., den Serien-Junkie Dr. M. H. und den Analysegott Dr. B. F.. Darüber hinaus gilt mein Dank auch allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit in den letzten fünf Jahren. Für die Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich im Speziellen bei Dr. F. A. F., S. S., R. B., A. B., K. S., M. Z., Dr. M. H. und Dr. B. F. bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich immer wieder daran erinnern, dass Arbeit nicht alles im Leben ist.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Freundin Dr. A.-M. P. bedanken, deren Liebe und Verständnis mir in allen Lebenssituationen eine große Stütze ist.



## Veröffentlichungen

- Florian P. Diehl, Claudia Roos, Hans-Christian Jankowiak, Robert Berger, Andreas Köhn, Gregor Diezemann und Thomas Basché:  
*Combined Experimental and Theoretical Study of the Vibronic Spectra of Perylenecarboximides,*  
Journal of Physical Chemistry B **114**, 1638 (2010)

## Tagungsbeiträge

- Florian P. Diehl, Andreas Köhn, Gerald Hinze, Gregor Diezemann, Fabian Nolde, Klaus Müllen und Thomas Basché:  
*Investigation of Electronic Coupling and Spectral Correlations in Donor-Acceptor Dyads at Cryogenic Temperatures,*  
Poster auf der Konferenz „Light-Harvesting Processes“, März 2009
- Florian P. Diehl, Andreas Köhn, Gerald Hinze, Gregor Diezemann, Fabian Nolde, Klaus Müllen und Thomas Basché:  
*Investigation of Electronic Coupling and Spectral Correlations in Donor-Acceptor Dyads at Cryogenic Temperatures,*  
Poster auf dem IRTG International Workshop on „Self-Organized Materials for Optoelectronics“ in Mainz, August 2009
- Florian P. Diehl, Claudia Roos, Bernd Lunkenheimer, Adile Duymaz, Andreas Köhn und Thomas Basché:  
*Transition between Weak and Strong Electronic Coupling in a Homologous Series of oligo(p-Phenylene) Bridged Perylenediimide Dimers,*  
Vortrag auf der Konferenz „Light-Harvesting Processes“, April 2011