

Simultane Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie von einzelnen Nanoteilchen

Dissertation

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

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

Sven Wolfgang Jason Stöttinger

geb. in Wiesbaden-Dotzheim

Mainz, 2017

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2017

*„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden,
wo sie aufhört.“*

Justus von Liebig

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodische Grundlagen	7
2.1	Rasterkraftmikroskopie	7
2.1.1	Prinzip und Aufbau	8
2.1.2	Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probe	9
2.1.3	Bildgebende Verfahren	13
2.1.4	Kraftspektroskopie	17
2.1.5	Bestimmung der Federkonstante	22
2.1.6	Kontakt-Modelle	25
2.1.7	Räumliche Auflösung	29
2.2	Optische Einzelmolekülspektroskopie	33
2.2.1	Konfokale Fluoreszenzmikroskopie	35
2.2.2	Auflösungsvermögen	36
3	Experimenteller Teil	39
3.1	Kombinierter Aufbau aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop	39
3.1.1	Rasterkraftmikroskop	39
3.1.2	Konfokales Fluoreszenzmikroskop	43
3.1.3	Realisierung des Dualbetriebs beider Mikroskope	50
3.1.4	Ausrichtung von Objektiv und AFM-Spitze	53
3.1.5	Thermische und mechanische Stabilität des Systems	55
3.2	Substrate	60
3.2.1	Silanisierte Glasoberflächen	61
3.2.2	Dünne Muskovitschichten auf Deckgläsern	64
3.3	Messmethoden	66
3.3.1	Korrelation der Position von Fluorophoren in Höhen- und Fluoreszenzbildern	66
3.3.2	Mechanische Beeinflussung und gleichzeitige Fluoreszenzdetektion	68
3.4	Optische Ensemblespektroskopie	72

4	Untersuchte Systeme	73
4.1	Halbleiternanokristalle	73
4.1.1	Synthese und Kristallgitter	74
4.1.2	Elektronische Struktur von Nanokristallen	75
4.1.3	Photolumineszenz von Nanokristallen	78
4.1.4	Kern/Schale-Nanokristalle	80
4.1.5	Elektronische Interaktionen innerhalb aggregierter Nanokristalle	82
4.1.6	Druckabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften . . .	84
4.1.7	Verwendete Halbleiternanokristallproben	86
4.2	Fluoreszierende organische Farbstoffe und Makromoleküle	90
4.2.1	Rylen-Farbstoffe	90
4.2.2	Einfluss von <i>bay</i> -Substituenten	91
4.2.3	Multichromophore Systeme	94
4.2.4	Ensemble- und Struktur-Charakterisierung von TDI-4PDI	96
4.2.5	Probenherstellung	98
4.3	Konjugierte Polymere	100
4.3.1	Struktur und Photophysik konjugierter Polymere	100
4.3.2	Konformation und photophysikalische Eigenschaften	103
4.3.3	MEH-PPV	109
4.3.4	Probenpräparation	111
5	Untersuchung der Struktur und Photophysik einzelner NK-Dimere und MEH-PPV-Moleküle	113
5.1	Nanokristalldimere	113
5.1.1	Ensemble-Vergleich von Monomeren und Dimeren	114
5.1.2	Identifizierung von Nanokristalldimeren	118
5.1.3	Statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	120
5.1.4	Fazit und Ausblick	134
5.2	Konjugierte Polymere: MEH-PPV	135
5.2.1	Identifizierung von MEH-PPV-Molekülen auf Mica	137
5.2.2	Strukturanalyse aus Höhenbildern	141
5.2.3	Spektroskopische Eigenschaften der MEH-PPV-Moleküle	154
5.2.4	Vergleich zwischen strukturellen & photophysikalischen Eigenschaften	161
5.2.5	Fazit und Ausblick	164
6	Mechanische Beeinflussung individueller Fluorophore	167
6.1	Induzierte Konformationsveränderungen von TDI-4PDI	167
6.1.1	Spektrale Fluktuation von TDI-4PDI ohne Krafteinwirkung . . .	168
6.1.2	Lokalisierung einzelner TDI-4PDI Moleküle mit beiden Mikroskopen	171
6.1.3	Spektrale Verschiebungen in Abhängigkeit der angelegten Kraft	174

6.1.4	Diskussion	181
6.1.5	Fazit und Ausblick	187
6.2	Kompression einzelner Halbleiternanokristalle	188
6.2.1	Spektrale Verschiebungen in Abhängigkeit der angelegten Kraft	189
6.2.2	Diskussion	194
6.2.3	Fazit und Ausblick	199
7 Zusammenfassung		201
Literaturverzeichnis		209
A Anhang		233
A.1	Sensitivitätstest des Rasterkraftmikroskops	233
A.2	Höhenbilder für strukturelle Auswertung von MEH-PPV	235
A.2.1	MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion	235
A.2.2	MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion	237
A.3	Quantenmechanische Simulationen möglicher Molekülkonformationen von TDI-4PDI	239
A.4	Weitere Beispiele für Kraftexperimente an TDI-4PDI-Molekülen	243
A.5	Weitere Beispiele für Kraftexperimente an Halbleiternanokristallen	247

1 | Einleitung

Die Fähigkeit zur experimentellen Untersuchung von Phänomenen im nanoskopischen Raum war eine der signifikantesten wissenschaftlichen Errungenschaften am Ende des 20. Jahrhunderts. Ermöglicht wurde dies durch die Entwicklung neuartiger Methoden, die eine direkte Untersuchung und Manipulation einzelner Moleküle mit einem bis dahin nicht erreichbaren räumlichen Auflösungsvermögen von wenigen Nanometern erlaubten. Der Beginn der experimentellen Nanowissenschaften wird mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch G. Binnig und H. Rohrer im Jahr 1981 in Verbindung gebracht, mit welchem zum ersten Mal die topographische Abbildung von Oberflächen mit atomarer Auflösung gelang [1, 2]. Dies war zugleich auch die Erfüllung eines Traums von R. Feynman von der Abbildung und Manipulation einzelner Atome und Moleküle, welchen er 1959 in einem seiner berühmten Vorträge „*There’s plenty room at the bottom*“ (engl. „Unten ist eine Menge Platz“) [3] formulierte. Die Relevanz des Rastertunnelmikroskops für die Wissenschaft wurde 1986 mit der Vergabe des Nobelpreises für Physik an deren Erfinder gewürdigt. Aufgrund der Natur der Signal-erzeugenden Nahfeld-Wechselwirkung, die auf der Detektion des stark abstandsabhängigen Tunnelstroms zwischen einer metallischen Spitze und einer leitfähigen Oberfläche beruht, ist die Rastertunnelmikroskopie auf die Abbildung von Oberflächen beschränkt, die entweder leitfähig sind oder aus einem Halbleitermaterial bestehen.

Wenige Jahre nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops entwickelten Binnig et al. basierend auf dessen Konzept das Rasterkraftmikroskop [4], das im Stande war, die Topographien von elektrisch isolierenden Oberflächen - ebenfalls mit atomarer Auflösung [5] - abzubilden. Das Rasterkraftmikroskop detektiert dabei schwache attraktive sowie repulsive Kräfte, die zwischen einer sehr scharfen Spitze, die an einem Federbalken angebracht ist, und der zu untersuchenden Oberfläche auftreten. Seit ihrer Einführung hat sich die Rasterkraftmikroskopie in eine wohl etablierte und mächtige multifunktionale Analysetechnik weiterentwickelt, die in den verschiedensten Forschungsfeldern innerhalb der Physik, Chemie, Biologie und Materialwissenschaften eine breite Anwendung findet. Im Kontext dieser Dissertation sind hierbei insbesondere die Fortschritte hervorzuheben, die in der Abbildung und Aufklärung räumlicher Strukturen von weichen Materialien gemacht wurden, wozu unter anderem die Arbeiten an Polymeren [6–11] und anderen organischen Makromolekülen [12–17] zählen. Zu einer der faszinierendsten Errungenschaften der Rasterkraftmikroskopie in jüngerer Zeit zählt die unter Hochvakuumbedingungen und kryogenen Temperaturen

hoch aufgelöste Abbildung chemischer Strukturen von organischen Molekülen [18], deren Erscheinungsbild erstaunlicherweise einer chemischen Strukturzeichnung wie aus einem Lehrbuch ähnelt. Diese Aufnahmen können dabei nicht nur genutzt werden, um zwischen verschiedenen Bindungsordnungen zu unterscheiden oder Bindungslängen zu bestimmen [19], sondern sind auch im Stande, organische Verbindungen anhand der Struktur zu identifizieren [20]. Zusätzlich zu ihrer Funktion als Abbildungsmethode kann die Rasterkraftmikroskopie ebenfalls zur Messung von mechanischen Eigenschaften von Oberflächen und einzelnen Molekülen genutzt werden [21–24]. In diesem Zusammenhang erlaubt die Nutzung des Rasterkraftmikroskops sogar die Bestimmung von lokalen Kräften zwischen einzelnen Molekülen. Ein elementarer Schritt hierfür waren die Kraftexperimente zur Untersuchung von Bindungsbrüchen einzelner Streptavidin-Biotin-Komplexe [25, 26]. Darüber hinaus kann das Rasterkraftmikroskop als Manipulationswerkzeug eingesetzt werden, das durch Krafteinwirkung eine präzise und kontrollierte Modifizierung von Strukturen auf der Mikrometer-Skala bis hin zu individuellen Molekülen zugänglich macht [27–32].

Eine weitere interessante und für diese Dissertation relevante Weiterentwicklung im Feld der Einzelmolekülmethoden ist die Zusammenführung und gemeinsame Nutzung von Rasterkraft- und optischer Mikroskopie. Seit 1989 ist es Dank der Pionierarbeit von W. E. Moerner und L. Kador ebenfalls mit optischen Mikroskopiemethoden möglich, einzelne Moleküle bei kryogenen Temperaturen spektroskopisch zu untersuchen [33]. Kurz danach folgten weitere spannende optische Experimente an einzelnen Molekülen, die unter anderem den Nachweis von Singulett-Triplett-Quantensprüngen ermöglichten [34]. Nachdem die optische Einzelmolekülspektroskopie auch unter Raumtemperaturbedingungen durchgeführt werden konnte [35–37], hat sie sich rasant in ein wichtiges Forschungsfeld weiterentwickelt und erlaubt tiefe Einblicke in elektronische Strukturen einzelner Moleküle und die Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften. Die stetige Weiterentwicklung der Einzelmolekülspektroskopie bis hin zur Nanoskopie wurde erst kürzlich im Jahr 2014 mit dem Nobelpreis für Chemie [38] ausgezeichnet und spiegelt die Relevanz der Einzelmolekülspektroskopie in der heutigen Wissenschaft wider. Sowohl die Rasterkraft- als auch die optische Mikroskopie besitzen ihre eigenen Stärken und Schwächen, die günstigerweise mitunter von komplementärer Natur sind. Eine äußerst zutreffende Beschreibung für die kombinierte Nutzung beider Methoden ist das Idiom „Das Beste aus zwei Welten“, das bereits an anderer Stelle mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie in Verbindung gebracht wurde [39]. So dominiert beispielhaft das Rasterkraftmikroskop in seiner hohen räumlichen Auflösung gegenüber optischen Mikroskopiemethoden, auch wenn die Auflösung optischer Methoden durch die Entwicklung von super-auflösenden Fluoreszenzmikroskopietechniken, wie z. B. der STED-Mikroskopie [40, 41], welche die physikalischen Grenzen der optischen Auflösbarkeit zwar nicht brechen können, aber auf verschiedene Weisen umgehen, erheblich verbessert werden konnte. Im Gegensatz dazu bietet die optische Mikroskopie durch eine große Bandbreite an spektroskopischen Analysemethoden detaillierte Einblicke in die elektronische Struktur einzelner optisch aktiver Moleküle sowie einen Zugang zur Untersuchung von inter- und intramolekularen Energie-

transferprozessen. Die gemeinsame Nutzung beider Mikroskopietechniken besitzt großes Potential, neue Anwendungsgebiete im Bereich der Nanowissenschaften zu erschließen und das bestehende Wissen über molekulare Strukturen und Funktionen zu erweitern.

Das wissenschaftliche Interesse zur Nutzung von Kombinationen aus rasterkraftmikroskopischen und optischen Methoden ist in naher Vergangenheit stetig gewachsen und hat viele interessante Ergebnisse hervorgebracht. Eine der frühesten Arbeiten in diesem Kontext sind kombinierte Rasterkraftmikroskopie- und Raman-Untersuchungen an einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhrchen¹ [42]. Insbesondere zur Untersuchung und Manipulation biologischer Proben findet eine Kombination aus Rasterkraft- und optischer Mikroskopie häufig Anwendung [43–46], wie etwa in der Aufklärung der Struktur und Funktion von Zellmembranen [47, 48]. Die Kombination aus beiden Methoden wird in den letzten Jahren ebenfalls häufiger in Studien angewendet, bei welchen die Erforschung von Nanokristallen und Nanopartikeln im Vordergrund steht [49–57]. Hierbei interessiert vor allem die Aufklärung der Korrelation zwischen Form, Größe, Orientierung auf der Oberfläche, Interaktion mit benachbarten Nanostrukturen oder auch der elektromagnetische Einfluss der Spitze, mit der das Rasterkraftmikroskop die Oberfläche abtastet, mit den photophysikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies.

In dieser Dissertation werden Untersuchungen vorgestellt, die mit einer selbst gebauten Kombination bestehend aus einem Rasterkraftmikroskop und einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop durchgeführt wurden und zum übergeordneten Ziel hatten, die strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften einzelner fluoreszenzfähiger Nanopartikel und Moleküle zu erforschen. Die Nutzung dieser Kombination zweier Techniken erlaubt durch die Aufnahme von hochauflösenden Topographien die Analyse räumlicher Strukturen einzelner nanoskopischer Fluoreszenzemitter. Zusätzlich können die photophysikalischen Eigenschaften der gleichen Fluorophore mit statischer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Der Vergleich zwischen strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften soll zu einem tieferen Verständnis von Form und Funktionalität der zu untersuchenden Spezies führen bzw. das Verständnis über die Interaktion zwischen einzelnen Fluorophoren erweitern. Schließlich werden Untersuchungen gezeigt, bei welchen das Rasterkraftmikroskop als Manipulationswerkzeug eingesetzt wird, um mittels einer mechanischen Kraftwirkung die Konformation einzelner Fluorophore zu beeinflussen und gleichzeitig die durch die mechanische Manipulation hervorgerufene Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften der Moleküle zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu eine Reihe verschiedener Fluoreszenzemitter untersucht.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit befasst sich mit der korrelativen Studie der strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften von Halbleiternanokristalldimeren und konjugierten Polymeren. Das Verständnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und photophysikalischen Eigenschaften kann von zentraler Bedeutung für die Funktion und Optimierung von optoelektronischen Elementen sein, wie z. B. Solarzellen oder Leuchtdioden, die heutzuta-

¹Hierbei fand die Nutzung beider Mikroskopietechniken nicht gleichzeitig, sondern sequentiell statt. Trotzdem wurden die gleichen Nanoröhrchen durch Nutzung von Positionsmarkern mit beiden Techniken untersucht.

ge mitunter aus Halbleiternanokristallen [58–61] oder konjugierten Polymeren [62, 63] bestehen können. Hierzu wurden in dieser Dissertation einzelne Nanopartikeldimere bestehend aus je zwei kolloidalen CdSe-basierten Halbleiternanokristallen untersucht. Die direkte Nachbarschaft mehrerer Nanokristalle kann zu interpartikulären elektronischen Interaktionen führen, wozu resonanter Energietransfer [64] oder starke elektronische Kopplungen, die zu delokalisierten Anregungszuständen führen können [65], gehören, die einen Einfluss auf deren photophysikalische Eigenschaften ausüben können [66, 67]. Mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop sollen an einzelnen Dimeren, welche das kleinste und einfachste Modell-System für interpartikuläre Interaktionen darstellen, mögliche elektronische Wechselwirkungen zwischen Nanokristallen mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie studiert werden. Die Funktion des Rasterkraftmikroskops dabei ist die eindeutige Identifizierung von Nanokristalldimeren anhand von Höhenbildern, da neben den zu untersuchenden Dimeren auch einzelne Nanokristalle und größere Oligomere in der Stammlösung für die Probenherstellung vorhanden sind.

Bei der Untersuchung konjugierter Polymere stand die topographische Abbildung einzelner Stränge des Polymers Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl) (MEH-PPV) und der Vergleich der daraus erhaltenen Strukturaktoren, wie etwa dem Trägheitsradius, mit ihren Fluoreszenzemissionsspektren im Vordergrund, um das Verständnis über mögliche strukturabhängige intermolekulare Energietransferprozesse von konjugierten Polymeren zu erweitern. Bis jetzt konnte die räumliche Struktur dieses Polymers, von der angenommen wird, dass sie sich aus aneinandergereihten planaren Segmenten zusammensetzt [68], die jeweils als individuelle Chromophore fungieren, noch nicht direkt abgebildet werden, sondern nur indirekt über optische Methoden wie der Messungen der Absorptionsanisotropie [69–72], der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie [73, 74] oder der Lichtstreuung [75–77] charakterisiert werden. Die Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop stellt prinzipiell dabei eine geeignete Messmethode dar, um die Struktur und Photophysik einzelner Polymerstränge zu charakterisieren.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit werden die Experimente zur mechanischen Beeinflussung einzelner nanoskopischer Systeme vorgestellt. Bereits in der Vergangenheit wurde Licht als beeinflussende Komponente verwendet, um die Emissionsenergie einzelner Moleküle zu verändern [78] oder die Energietransfereffizienz zwischen zwei individuellen Molekülen zu modifizieren [79]. In einer anderen Herangehensweise wurde die Nahfeldverstärkung von unbehandelten und metall-modifizierten AFM-Spitzen ausgenutzt, um die Emissionsintensität einzelner Moleküle [80] oder Nanopartikel [51, 56, 81] zu kontrollieren. Für eine mechanische Beeinflussung einzelner Moleküle eignet sich insbesondere die Rasterkraftmikroskopie, da die hierbei zugänglichen feinen mechanischen Kräfte, die bis in den Piconewton-Bereich abstimbar sind, eine große Bandbreite an molekularen Interaktionen adressieren können [82, 83]. Diesbezüglich wurden in naher Vergangenheit zahlreiche bemerkenswerte Kraftexperimente mittels Rasterkraftmikroskopie durchgeführt, die unter anderem die Kraftabhängigkeit von Faltungs- und Entfaltungsprozessen von einzelnen Proteinen [84, 85] oder auch die Kraftabhängigkeit von chemischen und photo-

chemischen Reaktionen einzelner Moleküle studierten [86, 87]. Ein gemeinsames Merkmal, das fast alle Kraftexperimente an einzelnen Molekülen auszeichnet, ist der Gebrauch von Zugkräften, wodurch die maximale anwendbare Kraft von der Stärke der schwächsten Bindung limitiert ist. So zerreißen selbst kovalente Bindungen typischerweise schon bei einer angelegten Zugkraft von wenigen Nanonewton [82]. In dieser Dissertation wird durch Ausübung eines Drucks ein alternativer Weg zur Untersuchung des Einflusses mechanischer Wechselwirkungen auf individuelle Fluorophore eingeschlagen. Hierbei wurde das Ziel verfolgt, mechanische Kräfte auf individuelle organische Moleküle und einzelne kolloidale Halbleiternanokristalle durch das Anpressen mit einer AFM-Spitze wirken zu lassen und den Einfluss eines gerichteten Drucks auf deren elektronischen Zustände zu untersuchen.

Die Darstellung der in dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten und der dabei erzielten Ergebnisse ist folgendermaßen gegliedert. In Kapitel 2 werden notwendige theoretische Grundlagen der beiden verwendeten Rastermikroskopiemethoden mit einem Schwerpunkt auf Seiten der Rasterkraftmikroskopie erläutert. Danach folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung der experimentellen und technischen Hintergründe zur Durchführung der Experimente mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop. Anschließend werden die Eigenschaften und die Präparation der verwendeten Substrate vorgestellt, die als Probenträger für die zu untersuchenden Systeme verwendet wurden. Der Abschnitt schließt mit einer Beschreibung spezieller Messmethoden, die Experiment übergreifend Anwendung fanden. Das Kapitel 4 befasst sich mit der Beschreibung der Nanokristalle, Rylene-Farbstoffmoleküle und konjugierten Polymere, an welchen im Rahmen dieser Dissertation geforscht wurde. Dabei werden die Grundlagen über ihre räumliche Struktur und photophysikalischen Eigenschaften vorgestellt, die für die Diskussion und Interpretation der experimentellen Resultate von Bedeutung sind. Darüber hinaus werden die untersuchten Fluoreszenzmitter in diesem Kapitel ensemblespektroskopisch charakterisiert. Die Vorstellung der einzelnen Systeme wird jeweils mit der Beschreibung der Probenherstellung für die experimentellen Arbeiten abgeschlossen.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Struktur und Photophysik von Halbleiternanokristalldimeren und konjugierten Polymeren vorgestellt. Bei den Halbleiternanokristallen steht die Untersuchung des Einflusses der Dimerisierung zweier Nanokristalle auf deren spektroskopische Eigenschaften im Vordergrund. Hierbei werden nach der Identifizierung von einzelnen Nanokristallen und ihren Dimeren in Höhenbildern die beobachteten Unterschiede in den Emissionsspektren als auch in der Fluoreszenzzerfallskinetik diskutiert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse zu den Arbeiten an den konjugierten Polymeren vorgestellt. An erster Stelle war hier das Ziel, einzelne Stränge des konjugierten Polymers MEH-PPV mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops abzubilden und deren räumliche Struktur daraufhin zu charakterisieren. Die aus den Höhenbildern gewonnenen Strukturinformationen der Moleküle werden danach mit ihren photophysikalischen Eigenschaften verglichen.

Kapitel 6 behandelt die Untersuchungen des Einflusses einer mechanischen Interaktion mit der AFM-Spitze auf die räumliche Struktur zweier verschiedener Fluoreszenzmitter, die zu einer Modifizierung ihrer photophysikalischen Eigenschaften führt. Die Auswirkung der mechanischen Interaktion wurde dabei hauptsächlich anhand der Verschiebung der Emissionswellenlänge einzelner Moleküle bzw. Nanokristalle verfolgt. Die druckabhängige Stärke und Richtung der Energieverschiebungen werden im Kontext mit theoretischen Arbeiten und quantenchemischen Simulationen diskutiert. Die Arbeit schließt in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung der experimentellen Resultate.

2 | Methodische Grundlagen

In dieser Arbeit wird eine Kombination aus Rasterkraft- und konfokalem Fluoreszenzmikroskop zur Untersuchung verschiedener fluoreszierender nanoskopischer Systeme eingesetzt. Dieses Kapitel soll dazu dienen, die Grundlagen der beiden Mikroskopiemethoden zu erläutern. Einleitend mit dem Kapitel 2.1.1 wird das Prinzip und der generelle Aufbau eines Rasterkraftmikroskops kurz beschrieben. Daraufhin werden die Kräfte vorgestellt, die zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche wirken können. Kapitel 2.1.3 und 2.1.4 gehen auf die verschiedenen Messmethoden ein, für welche das Rasterkraftmikroskop vorwiegend eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um die Abbildung von Oberflächentopographien und die Kraftspektroskopie. Des Weiteren wird erklärt, wie die Federkonstante von balkenförmigen Cantilevern bestimmt wird und mit welchen Kontaktmodellen die mechanische Deformierung von Spitze und Probe, und daraus resultierend, der effektive Kontaktbereich beschrieben werden kann. Die Darstellung des Rasterkraftmikroskops schließt mit der Erläuterung seiner räumlichen Auflösung. Darauf folgt eine kurze Schilderung der Vorteile, Voraussetzungen und Realisierungsmöglichkeiten optischer Einzelmolekülspektroskopie. Dieses Kapitel wird dann durch die Beschreibung des Aufbaus eines Konfokalmikroskops sowie seines optischen Auflösungsvermögens abgeschlossen.

2.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) gehört zu der Reihe der Rastersondenmikroskope, die in den 1980er Jahren entwickelt und eingeführt wurden. Die Mikroskope dieser Reihe zeichnen sich durch das rasterartige (Punkt-für-Punkt) Abtasten einer Probenoberfläche aus. Dabei interagiert eine Sonde an jedem Rasterpunkt mit der Probe. Aus den Messwerten jedes einzelnen Rasterpunktes kann am Ende ein topographisches Bild rekonstruiert werden. Das erste Mikroskop dieser Serie war das Rastertunnelmikroskop [1] (engl. *scanning tunneling microscope*, STM), welches durch das ortsaufgelöste und abstandsabhängige Messen des Tunnelstroms zwischen einer leitfähigen Sonde und leitfähigen oder halbleitenden Materialien deren Oberflächentopographien mit einer atomaren Auflösung abbilden konnte. Das Rasterkraftmikroskop, welches zur Erzeugung eines Topographiebildes die lokalen Kräfte zwischen einer scharfen Spitze und einer Oberfläche mechanisch misst, hat sich nach seiner Einführung im Jahr 1986 durch Binnig et al. [4] innerhalb der letzten drei Jahrzehnte zu dem wichtigsten, meist verwendeten und

vielseitigsten Vertreter der Reihe der Rastersondenmikroskope entwickelt. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie ist das Rasterkraftmikroskop sowohl für das Abbilden von Oberflächentopographien von elektrisch leitenden als auch von nichtleitenden Proben geeignet. Dabei kann unter verschiedenen Umgebungsbedingungen gearbeitet werden, wie etwa im Ultrahochvakuum, in verschiedenen Gasen oder auch in Flüssigkeiten. Neben der topographischen Abbildung von Oberflächen zeichnet sich das Rasterkraftmikroskop durch ein breites Spektrum an Anwendungsgebieten aus, wozu die Manipulation von molekularen Strukturen oder Atomen, die Nanolithographie, die Charakterisierung von molekularen oder atomaren Interaktionen und das Vermessen von materialspezifischen Eigenschaften (z. B. Oberflächenenergien, Adhäsionseigenschaften, Elastizität und Viskoelastizität) gehören [27, 83, 88, 89].

2.1.1 Prinzip und Aufbau

Wie schon oben beschrieben, setzt das Rasterkraftmikroskop eine scharfe Spitze als lokale Sonde ein, um die Probenoberfläche durch eine Kraftwechselwirkung „ertasten“ zu können. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops schematisch dargestellt. Zur Detektion der zwischen der Spitze und der Probe auftretenden Kräfte wird ein kleiner Federbalken eingesetzt, der als Cantilever bezeichnet wird. Die Spitze befindet sich an dem freien Ende des Cantilevers. Das Ende der scharfen Spitze, welches die tatsächliche lokale Sonde darstellt, hat in Abhängigkeit des verwendeten Materials eine räumliche Ausdehnung im Bereich von 1- 50 nm. Die ersten von Binnig eingesetzten Cantilever bestanden aus einer Goldfolie, an die eine Diamantspitze angebracht wurde [4]. Heutzutage werden Cantilever mitsamt Spitze hauptsächlich aus Silicium [90], Siliciumoxid (SiO_2) und Siliciumnitrid (Si_3N_4) [91] hergestellt. Tritt die Spitze in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche, so verbiegt sich der Cantilever in Abhängigkeit der dominierenden Wechselwirkung entweder zur Probe hin (attraktive Wechselwirkung) oder von der Probe weg (repulsive Wechselwirkung).

Um die Topographie der Probe auslesen zu können, muss die Cantileververbiegung detektiert werden. Hierfür wird in den meisten Rasterkraftmikroskopen eine optische Detektion, bestehend aus einer Lichtquelle und einem optischen Positionssensor, eingesetzt [92]. Ein Licht- bzw. Laserstrahl wird dabei auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert, dessen Reflexion von dem optischen Positionssensor gemessen wird. Verbiegt sich der Cantilever, so bewegt sich der reflektierte Lichtfleck proportional zu dieser Verbiegung auf der Detektoroberfläche (siehe Kapitel 2.1.5). Die Rückseite des Cantilevers kann für eine bessere Reflektivität mit einem dünnen Metallfilm beschichtet werden. Neben dieser Methode gibt es auch alternative Vorgehensweisen, um die Cantileververbiegung zu detektieren, wie etwa über die Detektion des Tunnelstroms mit einem Rastertunnelmikroskop, kapazitive, interferometrische oder piezoresistive Detektion [93]. Für die vertikale Ausrichtung des Cantilevers sowie für seine laterale, rasterartige Bewegung über die Probenoberfläche zur Erzeugung eines Höhenbilds wird ein Feinpositionierungssystem benötigt, das eine Ortsauf-

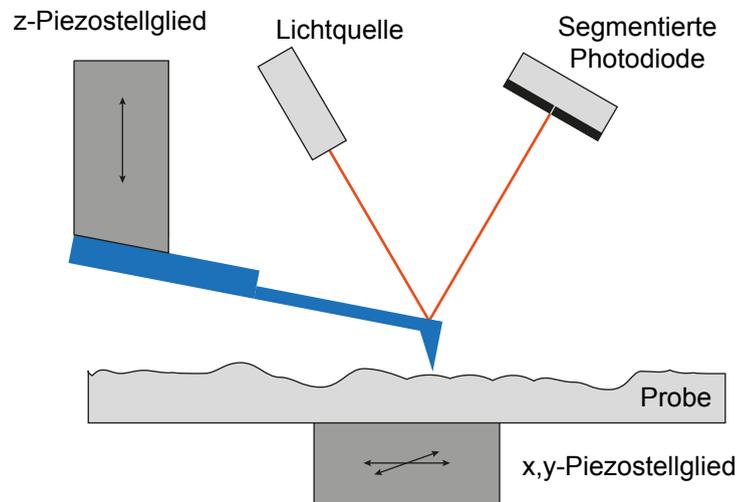


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines typischen Rasterkraftmikroskops. Hierbei wird eine scharfe Spitze eingesetzt, die am Ende eines Cantilevers befestigt ist, um das Oberflächenprofil einer Probe abzubilden. Kommt es zur Wechselwirkung zwischen der Spitze mit der Probenoberfläche, verbiegt sich der Cantilever. Seine Auslenkung kann u.a. über einen Lichtstrahl, der auf seine Rückseite fokussiert ist und danach auf eine segmentierte Photodiode reflektiert wird, optisch detektiert werden. Die Positionsänderung des Lichtflecks auf der Photodiode ist proportional zu der Auslenkung des Cantilevers. Die Probe ist auf einem piezoelektrischen Verstellelement befestigt, welches die Probe lateral verfahren kann, während ein zweites Piezostellglied die Höhe des Cantilevers kontrolliert.

lösung im pm-Bereich und gleichzeitig eine großflächige Rasterbewegung im μm -Bereich ermöglicht. Das kann mit Hilfe von piezoelektrischen Verstellelementen realisiert werden. Die Piezoelemente können sich je nach Polung einer angelegten Spannung zusammenziehen oder ausdehnen. Bei ausreichend kleinen Spannungsschritten reagiert der Piezokristall mit einer Änderung seiner Ausdehnung im pm-Bereich. Ein Piezo-Verstellelement steuert den Abstand zwischen Federbalken und der Probe, indem es in z-Richtung verfahren werden kann und ein zweites Piezo-Verstellelement übernimmt die laterale Bewegung der Probe für die Punkt-für-Punkt-Rasterung. Je nach Betriebsmodus (siehe Kapitel 2.1.3) ist eine Regelungstechnik notwendig, um die Auslenkung des Cantilevers oder einer anderen Messgröße durch Verfahren des z-Piezo-Verstellelements konstant zu halten.

2.1.2 Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probe

In der Rasterkraftmikroskopie dient die Kraftwechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche als Regelgröße oder als Messsignal für die Untersuchung der Topographie oder der mechanischen Eigenschaften der Probe. Zwischen der Spitze und der Oberfläche treten verschiedene Wechselwirkungen auf, die sich in langreichweitige und kurzreichweitige Wechselwirkungen einteilen lassen, die sowohl von attraktiver als auch von repulsiver Natur sein können. Dabei reichen die Wechselwirkungsbereiche von wenigen Ångström bis hin zu Hunderten von Nanometern. Die auftretenden abstandsabhängigen

Spitzen-Proben-Kräfte F_{SP} lassen sich aus der potentiellen Energie V_{SP} zwischen der Spitze und der Probe und deren Abstand D ableiten:

$$F_{\text{SP}} = -\frac{\delta V_{\text{SP}}}{\delta D}. \quad (2.1)$$

Zu den langreichweitigen Wechselwirkungen zählen elektrostatische und magnetische Kräfte - beide können sowohl attraktiv als auch repulsiv sein - sowie van-der-Waals-Kräfte, die generell von attraktiver Natur sind. Magnetische Kräfte werden an dieser Stelle nicht diskutiert, da sie nur relevant sind, wenn sowohl Probe als auch Spitze metallisch sind, was in dieser Arbeit nicht der Fall war. Elektrostatische Kräfte treten auf, wenn zwischen der Spitze und der Probe ein elektrischer Potentialunterschied herrscht. Da das Coulomb-Potential eine Abstandsabhängigkeit von $1/r$ besitzt, fällt die elektrostatische Kraftwechselwirkung quadratisch mit zunehmendem Abstand ($F_{\text{col}} \propto 1/r^2$) ab. Die van-der-Waals-Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen haben ihren Ursprung in elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche sich aufgrund der Art der beteiligten Dipole in drei verschiedene Gruppen unterteilen lassen:

- permanenter Dipol - permanenter Dipol
- permanenter Dipol - induzierter Dipol (Debye-Wechselwirkung)
- induzierter Dipol - induzierter Dipol (London-Wechselwirkung)

Die Interaktionspotentiale aller drei Wechselwirkungsarten skalieren mit $1/r^6$, wobei r der Abstand zwischen zwei Atomen bzw. Molekülen ist. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen (bis ca. 0.1 nm) beruhen hauptsächlich auf der Coulombabstoßung der Elektronenwolken und dem Pauli'schen Ausschlussprinzip¹. Diese Wechselwirkungen treten auf, wenn die Elektronenwellenfunktionen der Spitzenatome mit denen der Atome auf der Probenoberfläche bei sehr kleinen Abständen überlappen. Nach dem Ausschlussprinzip von Pauli können keine zwei Elektronen am gleichen Ort mit den gleichen Quantenzahlen existieren. Daher muss Energie aufgebracht werden, um Elektronen, die dieses Prinzip verletzen würden, auf ein höheres Niveau anzuheben, wodurch eine starke Abstoßung resultiert. Die Abstandsabhängigkeit der repulsiven Wechselwirkung wird üblicherweise mit einem exponentiellen Zerfall ($\propto e^{(1/r)}$) oder einem Potenzgesetz ($\propto r^{-n}$, mit $n = 12$) angenähert [95]. Zur qualitativen Beschreibung der gesamten Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probe wird oft das Lennard-Jones-Potential verwendet [96]. Als Vereinfachung nähert man die Spitze und die Probenoberfläche als zwei ungeladene und nicht chemisch miteinander verbundene Atome an. Dabei wird deren Wechselwirkungspotential durch eine Superposition aus einem attraktiven langreichweitigen Anteil, der aus der van-der-Waals-Wechselwirkung gebildet wird, und aus einem repulsiven kurzreichweitigen

¹Unter Vakuum-Bedingungen können auch noch kurzreichweitige attraktive Kräfte auftreten, die sich auf chemische Bindungen zurückführen lassen [94]

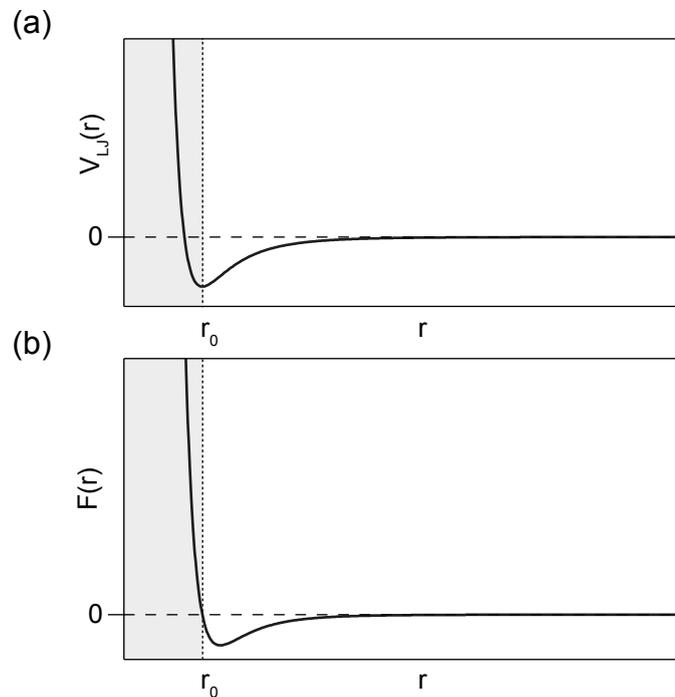


Abbildung 2.2: (a) Verlauf eines Lennard-Jones-Potentials. Eine negative Steigung in dem Verlauf des Potentials entspricht einem Bereich mit repulsiver Wechselwirkung (grau unterlegt), eine positive Steigung identifiziert den attraktiven Wechselwirkungsbereich. (b) Verlauf der negativen Ableitung eines Lennard-Jones-Potentials, welche die Kraft zwischen den zwei wechselwirkenden Atomen ist. Positive Werte entsprechen einer dominierenden repulsiv wirkenden Kraft (grau unterlegt), bei negativen Werten liegt eine attraktive Kraft vor. r_0 beschreibt den Gleichgewichtsabstand.

Anteil, der von der Abstoßung der Teilchen aufgrund des Pauli-Ausschluss-Prinzips herrührt, beschrieben:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right). \quad (2.2)$$

Das Potentialminimum ϵ liegt bei einem Abstand von $r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma$ und beschreibt den Gleichgewichtszustand, bei welchem sich die attraktiven und repulsiven Kräfte gegenseitig kompensieren. Die Kraft zwischen den beiden Atomen lässt sich dann aus der negativen Ableitung des Potentials nach dem Abstand bestimmen. In Abbildung 2.2 sind die Verläufe des Lennard-Jones-Potentials und seiner entsprechenden Kraft zwischen zwei Atomen skizziert.

Das Lennard-Jones-Potential ist strenggenommen nur für zwei miteinander wechselwirkende Atome anwendbar. Im Fall der Rasterkraftmikroskopie dürfte dann nur das äußerste Atom der Spitze mit einem Atom auf der Oberfläche interagieren. In der Realität sind jedoch Hunderte oder Tausende von Atomen an den Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche beteiligt. Für die van-der-Waals-Kräfte bedeutet dies die Berücksichtigung aller individuellen Dipol-Interaktionen zwischen den beteiligten Atomen der Spitze und der Probe. Eine hierfür häufig verwendete Annäherung beschreibt die wechselwirkenden Körper als eine Kugel mit Radius R und eine flache Ebene [97]. Das van-der-Waals-Potential

und die daraus abgeleitete Kraft der wechselwirkenden Körper kann dann in Abhängigkeit des Abstands D mit

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}R}{6D}, \quad F_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}R}{6D^2}. \quad (2.3)$$

beschrieben werden [96]. Hierbei ist die Hamaker-Konstante A_{H} eine materialspezifische Größe, die unter anderem von der Polarisierbarkeit der beiden wechselwirkenden Materialien und ihrer Dichte abhängig ist. Auch die Beschreibung der kurzreichweitigen repulsiven Kräfte muss hinsichtlich der großen Anzahl an beteiligten Atomen angepasst werden. Wenn die Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Probenoberfläche groß genug ist, so dass Hunderte Atome an dem Kontakt beteiligt sind, dann kann die repulsive Kraft als mechanische bzw. elastische Kraft aufgrund von Materialdeformation interpretiert werden [98]. Die repulsive Kraft wird dann mit Hilfe von Kontaktmodellen, wie z. B. nach Hertz, Johnson-Kendall-Roberts- oder Derjaguin-Müller-Toporov (siehe Kapitel 2.1.6), beschrieben. Als Beispiel wird hier die repulsive Kraft nach dem Derjaguin-Müller-Toporov-Modell (DMT-Modell) gezeigt [96, 99]:

$$F_{\text{rep}}^{\text{DMT}} = \frac{4}{3}E_{\text{tot}}\sqrt{R}(a_0 - D)^{3/2}, \quad (2.4)$$

mit a_0 als definierter intermolekularer Abstand [100] und E_{tot} als effektives Elastizitätsmodul (siehe Kapitel 2.1.6).

Ein weiterer dominierender Beitrag zu den wirkenden Kräften während des Kontakts zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bzw. bei kurzen Abständen (< 10 nm) ist durch die Anwesenheit von Wasser gegeben. Werden AFM-Messungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, so kann eine Flüssigkeitsbrücke (Meniskus) zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche aufgrund von Kapillarkondensation und der Adsorption von dünnen Wasserfilmen auf hydrophilen Oberflächen entstehen (siehe Abbildung 2.3). Die dadurch entstehenden starken attraktiven Kapillarkräfte sind von der Luftfeuchtigkeit sowie von der Hydrophilie der AFM-Spitze und der Probenoberfläche sowie von der Spitzengeometrie abhängig [101, 102]. Die Kapillarkraft kann näherungsweise mit der Formel

$$F_{\text{Kap}} = \frac{4R\pi\gamma\cos\theta}{1 + \frac{D}{d}} \quad (2.5)$$

beschrieben werden [96]. Hierbei ist R der Radius der AFM-Spitze, γ die Oberflächenspannung von Wasser, θ der Benetzungswinkel, D der Abstand zwischen der Spitze und der Probe und d die Immersionstiefe der Spitze (siehe Abbildung 2.3). Die maximale Kapillarkraft wird erreicht, wenn die Spitze und die Oberfläche in Kontakt stehen ($D = 0$)

$$F_{\text{Kap}}^{\text{max}} = 4R\pi\gamma\cos\theta, \quad (2.6)$$

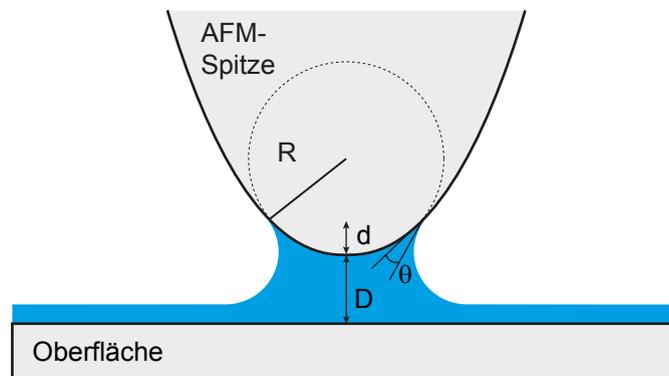


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Entstehung eines Flüssigkeitsmeniskus zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche. Die dadurch resultierenden Kapillarkräfte tragen einen signifikanten Anteil zu den attraktiven Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Oberfläche bei.

und liegt für typische Spitzenradien (7-10 nm) in der Größenordnung von 10^{-9} N bis 10^{-8} N. Die Kapillarkräfte sind dadurch die dominierende attraktive Wechselwirkung im Nahbereich zwischen Spitze und Probenoberfläche. Sie können AFM-Messungen wesentlich beeinflussen [103] oder auch zur Beschädigung der AFM-Spitze führen. Wenn die AFM-Messungen im Vakuum oder in Flüssigkeiten durchgeführt werden, lassen sich diese Kapillarkräfte vermeiden.

2.1.3 Bildgebende Verfahren

Das Haupteinsatzgebiet der Rasterkraftmikroskopie liegt in der Abbildung von Oberflächentopographien. Aufgrund der ständigen Weiterentwicklung der Rasterkraftmikroskope gibt es gegenwärtig eine große Bandbreite an verschiedenen Messmodi, von denen die meisten für sehr spezielle Aufgaben oder Proben konzipiert sind. An dieser Stelle werden nur die drei Standardmethoden zur Abbildung von Oberflächentopographien vorgestellt: der Kontakt-Modus, der intermittierende-Kontakt-Modus und der nicht-Kontakt-Modus. Diese drei Messmodi lassen sich in zwei Kategorien einteilen, nämlich in die statischen und die dynamischen Modi. Die Begrifflichkeit „statisch“ und „dynamisch“ in diesem Zusammenhang beschreibt, ob der Cantilever während des Rastervorgangs neben seiner lateralen und axialen Bewegung relativ zur Probe zusätzlich zu einer resonanten Schwingung angeregt wird (dynamisch) oder nicht (statisch). In dieser Arbeit wurde nur der intermittierende-Kontakt-Modus zur Topographieabbildung genutzt.

Kontakt-Modus

In diesem Modus befindet sich die AFM-Spitze dauerhaft im mechanischen Kontakt mit der Probe. Dabei wird die Spitze über ein Piezostellglied (z-Piezo) so nah an die Oberfläche gefahren, dass die repulsiven Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Spitze domi-

nieren. Als Messsignal dient die Verbiegung des Cantilevers δ_c , die nach dem Hooke'schen Gesetz

$$F = k_c \delta_c \quad (2.7)$$

proportional zu der zwischen der Spitze und Probe wirkenden Kraft ist. Wenn die Federkonstante k_c des Cantilevers bekannt ist, kann aus der Verbiegung des Cantilevers die Kraft bestimmt werden. Für die topographische Aufnahme der Oberfläche sind zwei Varianten des Kontakt-Modus möglich. Im *constant-force*-Modus wird die Auslenkung des Cantilevers während des Rastervorgangs mit Hilfe eines Regelkreises durch axiales Verfahren der Spitze relativ zur Probe konstant gehalten, damit die auf die Probe wirkende Kraft an jeder lateralen Position annäherungsweise gleich bleibt. Die topographische Karte der Probenoberfläche wird dann aus der Ausgleichsbewegung des axialen Piezostellglieds rekonstruiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Regelkreises, um Höhenunterschiede in der Topographie auszugleichen, ist von den eingestellten Regelparametern abhängig und bedarf einer sorgfältigen Optimierung. Jedoch kann der Regelkreis nicht instantan reagieren, so dass eine Verbiegung des Cantilevers bei topographischen Veränderungen der Oberfläche vorkommt und die Kraft somit nicht durchgängig konstant bleibt. Die aus der Trägheit des Regelkreises resultierende Verbiegung des Cantilevers wird während des Rasterns in einem weiteren Bildkanal als Fehlerbild aufgezeichnet. Der Vorteil dieser Variante des Kontakt-Modus ist aufgrund der gleichbleibenden und kontrollierbaren Wechselwirkung die Schonung von Spitze und Probe vor irreversiblen Schäden. Im Gegensatz zu dieser Variante entsteht beim *constant-height*-Modus das Höhenbild direkt aus der Auslenkung des Cantilevers. Hierbei wird die axiale Position des Piezostellglieds des Cantilevers während der lateralen Rasterung der Probe konstant gehalten. Die Auslenkung des Cantilevers folgt dann dem Höhenverlauf der Oberflächentopographie. Der Vorteil dieser Variante liegt in der vergleichsweise höheren Messgeschwindigkeit, da kein Regelkreis für das Konstanthalten der Cantileverauslenkung benötigt wird. Ein allgemeiner Nachteil des Kontaktmodus ist die Gefahr der Beschädigung der Probe und/oder der Spitze. Dies kann einerseits durch die lateral wirkenden Kräfte passieren, die durch die Rasterbewegung während des mechanischen Kontakts entstehen, und dadurch schwach immobilisierte Objekte auf der Probenoberfläche verschoben werden können. Andererseits können insbesondere weiche Proben aufgrund der relativ großen Auflagekraft beschädigt werden.

Intermittierender-Kontakt-Modus

Im intermittierenden-Kontakt-Modus, häufiger auch als *tapping*-Modus [104] bekannt, wird der zuvor statisch gehaltene Cantilever mit Hilfe eines weiteren Piezo-Stellelements während des lateralen Rastervorgangs nahe der Oberfläche zum Schwingen angeregt. Dadurch verbleibt die Spitze nicht mehr dauerhaft im Kontakt mit der Oberfläche, sondern berührt diese nur noch bei jeder Schwingung im unteren Umkehrpunkt. Als bildliche Darstellung kann man sich vorstellen, dass die AFM-Spitze auf die Oberfläche „klopft“ (engl. *to tap*).

Die Anregungsfrequenz liegt typischerweise in der Nähe der Resonanzfrequenz des Cantilevers [104, 105], es ist aber auch möglich, höhere Eigenmoden des Cantilevers für die Schwingungsanregungen zu verwenden [106]. Der intermittierende-Kontakt-Modus unterscheidet sich vom nicht-Kontakt-Modus - beide gehören zu den dynamischen Modi - durch den tatsächlichen mechanischen Kontakt mit der Probe während eines Oszillationszyklus. Aufgrund der großen Schwingungsamplitude von bis zu 100 nm bewegt sich die Spitze während eines Oszillationszyklus sowohl durch das Regime der weitreichenden attraktiven als auch durch das kurzreichweitige, abstoßende Regime. Die Auflagekraft in diesem Modus ist mit der im Kontakt-Modus vergleichbar [107]. Aber aufgrund der sehr kurzen Kontaktzeit können laterale Kräfte in diesem dynamischen Modus stark minimiert werden, wodurch eine geringere Tendenz vorliegt, schwach auf der Oberfläche adsorbierte Objekte zu verschieben und weiche Proben durch die Topographiemessungen zu beschädigen [88].

Die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe führen zu einer Reduktion der Schwingungsamplitude im Vergleich zu ihrer freien und ungedämpften Schwingung. Je geringer der Abstand zwischen der Ruheposition des Cantilevers und der Oberfläche ist, desto kleiner wird die Schwingungsamplitude (siehe Abbildung 2.9 auf S. 30). Daher bewirkt eine Änderung in der Topographie eine Modifikation der Amplitude. Das Höhenbild im intermittierenden Kontakt-Modus wird analog zum *constant-force*-Modus aus der axialen Ausgleichsbewegung des Piezostellglieds rekonstruiert. Hierbei versucht der Regelkreis durch das axiale Verfahren des Cantilevers eine gewählte Soll-Amplitude konstant zu halten, um die gleiche Spitzen-Proben-Wechselwirkung an jedem Rasterpunkt zu gewährleisten. Das Verhältnis zwischen der Soll-Amplitude und der freien Amplitude spiegelt, qualitativ betrachtet, die Härte des Klopfens der Spitze auf die Oberfläche wider. Je geringer dieses Verhältnis ist, desto näher läge die Ruheposition des Cantilevers zur Probenoberfläche und desto stärker ist die auf die Probe wirkende repulsive Kraft. Werte für dieses Verhältnis von 0.9, 0.75 und 0.4 gelten als weiche, mittlere und harte *tapping*-Verhältnisse [108]. Die aufgrund der Trägheit des Regelkreises leicht abweichende Schwingungsamplitude dient auch hier als Messgröße für das Fehlerbild.

Eine weitere mögliche Messgröße in diesem Modus ist die Phasenverschiebung, die zwischen der Anregungsschwingung des Piezo-Stellelements und der erzwungenen Cantileverschwingung vorliegt und für jeden Rasterpunkt bestimmt werden kann. Die daraus entstehenden Phasenbilder zeigen häufig detailliertere Strukturen als die entsprechenden Höhenbilder. Der Kontrast im Phasenbild beruht hauptsächlich auf unterschiedlichen Dissipationseffekten zwischen der Spitze und der Probe, wodurch zusätzlich zur qualitativen Darstellung des Phasenkontrastbilds das Extrahieren quantitativer Informationen über die Probenoberfläche möglich, aber schwierig ist [28, 109]. Zusätzlich können Parameter in einer Messung wie z. B. die Antriebsfrequenz der erzwungenen Cantileverschwingung oder auch die Größe der Schwingungsamplitude den Phasenkontrast beeinflussen. Es kann sogar vorkommen, dass eine leichte Änderung dieser Parameter eine Inversion des Phasensignals hervorruft. Trotzdem kann das Phasenbild die qualitative Differenzierung zwischen bestimmten Bereichen auf der Probenoberfläche ermöglichen, die sich in ihren

chemischen oder mechanischen Eigenschaften unterscheiden, jedoch keinen oder nur einen sehr geringen Unterschied im Höhenbild aufweisen [28, 108].

Das Vorzeichen der zwischen der Spitze und Probe wirkenden Gesamtkraft, ob negativ (dominant attraktiv) oder positiv (dominant repulsiv), bestimmt zwei Messregime, die dementsprechend als attraktiv oder repulsiv bezeichnet werden [98]. Die zwischen der Spitze und Oberfläche wirkende Kraft ist für eine feststehende chemische Zusammensetzung des Systems Spitze-Oberfläche von verschiedenen Faktoren abhängig wie z. B. dem Spitzenradius, der Anregungsfrequenz, der freien Amplitude und dem Verhältnis aus der gedämpften Soll-Amplitude und der freien Amplitude. Für bestimmte Kombinationen von Anregungs- und Messparametern kann mehr als nur eine stabile Oszillation des Cantilever auftreten, die sich in ihrer Amplitude und Phasenverschiebung unterscheiden [98]. Dabei kann es zu Sprüngen zwischen diesen Oszillationszuständen kommen, wodurch Veränderungen in der Phase als auch in der Amplitude eintreten. Aufgrund der Amplitudenänderung kann dies zu einer Verfälschung der Höheninformation führen, da die Amplitude die Kontrollgröße für den Regelkreis ist. Um solche Sprünge zwischen stabilen Oszillationszuständen zu verhindern, werden die Messparameter typischerweise so gewählt, so dass nur ein stabiler Oszillationszustand existiert. Beispielsweise wird das Messen im repulsiven Regime begünstigt, wenn der Cantilever mit einer Frequenz zum Schwingen angeregt wird, die etwas unterhalb seiner eigenen Resonanzfrequenz liegt. Auf harten Oberflächen sind stabile Topographieaufnahmen sowohl im repulsiven als auch im attraktiven Regime möglich. Bei der Untersuchung von biologischen oder sehr weichen Proben kann die Wahl des Messregimes einen signifikanten Einfluss auf die räumliche Auflösung und die Deformation der Probe haben [28, 110].

Nicht-Kontakt-Modus

Im nicht-Kontakt-Modus wird analog zum intermittierenden Modus der Cantilever während des Rastervorgangs resonant zur Oszillation angeregt; jedoch wird hierbei die Schwingungsamplitude und der Abstand zur Probe so gewählt, dass sich die Spitzen-Proben-Wechselwirkung auf das attraktive Interaktionsregime beschränkt. Dies bedeutet, dass die AFM-Spitze im unteren Umkehrpunkt ihrer Schwingung keinen mechanischen Kontakt mit der Oberfläche eingeht und damit auch keine repulsiven Kräfte erfährt. Experimentell wird das durch einen geringen Spitzen-Proben-Abstand und einer sehr kleinen Schwingungsamplitude erreicht (< 10 nm). Die hierbei im Vergleich zu den beiden anderen vorgestellten Betriebsmodi auftretenden geringen Kräfte (im pN-Bereich) beeinflussen trotzdem sowohl die Amplitude als auch die Phase der angeregten Cantileverschwingung. Die Veränderung der Amplitude und der Phase lassen sich auf eine Änderung der Resonanzfrequenz der Cantileverschwingung zurückführen. In Abhängigkeit des Kraftgradienten (dF_{sp}/dD) wird die Resonanzfrequenz des Cantilevers vergrößert oder verringert². Die Schwingung des

²Für den Fall attraktiver Wechselwirkungen wird typischerweise eine Verringerung der Resonanzfrequenz beobachtet.

Cantilevers kann mit Hilfe des Modells eines eindimensionalen periodisch getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators approximiert werden [98]. Die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche fließt dann als Störung in diese Annäherung mit ein, welche die Federkonstante k des Cantilevers und dadurch auch die Resonanzfrequenz des Cantilevers f_0 folgendermaßen beeinflusst:

$$f_0^* = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k^*}{m_{\text{eff}}}} \quad \text{mit} \quad k^* = k - \frac{dF_{\text{SP}}}{dD}. \quad (2.8)$$

Hierbei ist k^* die durch den Kraftgradienten modifizierte Federkonstante, f_0^* die modifizierte Resonanzfrequenz und m_{eff} die effektive Masse des Cantilevers. Beim nicht-Kontakt-Modus kann auf zwei unterschiedliche Größen geregelt werden, nämlich auf die Amplitude [4] oder auf die Resonanzfrequenz des Cantilevers [111]. Die Bilderzeugung im amplitudenmodulierten Modus ist vergleichbar mit der des intermittierenden-Kontakt-Modus, da in diesem Fall auch auf eine konstante Amplitude geregelt wird. Im frequenzmodulierten Modus wird für die Erzeugung des Topographiebilds die Resonanzfrequenz des Cantilevers als Regelgröße verwendet. Während einer Topographie-Messung wird der Cantilever stets mit seiner am jeweiligen Rasterpunkt vorliegenden modifizierten Resonanzfrequenz mit konstanter Amplitude zur Schwingung angeregt. Dies kann erreicht werden, indem die Anregungsfrequenz des Cantilevers durchgängig um 90° zu seiner von der Photodiode detektierten Schwingungsfrequenz phasenverschoben wird. Dabei kann entweder durch einen weiteren Regelkreis die Resonanzfrequenz durch axiale Ausgleichsbewegung des Piezostellglieds konstant gehalten werden, oder das Topographiebild wird aus der Frequenzverschiebung bei konstant gehaltener Höhe erstellt. Um Störungen, wie z. B. durch Kapillarkräfte, bei sehr geringen Spitzen-Proben-Abständen zu verhindern, wird der frequenzmodulierte nicht-Kontakt-Modus hauptsächlich unter Vakuumbedingungen oder Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt. Der amplitudenmodulierte nicht-Kontakt-Modus wird hingegen selten unter Vakuum-Bedingungen verwendet. Ein Grund dafür ist der lange Einschwingungsvorgang des Cantilevers zur Erreichung einer stabilen Gleichgewichtsschwingung aufgrund der im Vakuum vorherrschenden großen Schwingungsgüten. Die Antwortzeit der Frequenzverschiebung beträgt dagegen nur eine einzelne Schwingungsperiode [94]. Der nicht-Kontakt-Modus erlaubt die topographische Abbildung von Oberflächen mit einer atomarer Auflösung unter Vakuumbedingungen [94], in Flüssigkeiten [112] oder auch an Luft [113].

2.1.4 Kraftspektroskopie

Eine weitere Betriebsart des Rasterkraftmikroskops, neben seinen bildgebenden Messmethoden, ist die Kraftspektroskopie. Damit ist das abstandsabhängige Messen lokaler Kräfte möglich, die zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche wirken. Aus der Kraftspektrosko-

pie können wichtige mechanische Informationen über die Probe wie etwa deren Elastizität, Härte, Adhäsion oder Oberflächenladungsdichte gewonnen werden [102]. Darüber hinaus erlaubt die Kraftspektroskopie die Untersuchung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen [83, 114]. Das Anwendungsgebiet reicht hierbei von einzelnen Molekülen bis hin zu biologischen Makrosystemen wie etwa Membranen.

Im Experiment wird die Kraftspektroskopie durch Kraftversatzkurven realisiert. Im Gegensatz zu den bildgebenden Messmethoden, bei welchen die zu untersuchende Probe in lateraler Richtung gerastert wird, entsteht eine Kraftversatzkurve durch vertikales Verfahren (senkrecht zur Probenoberfläche) der AFM-Spitze. Hierbei werden die auf die Spitze wirkenden attraktiven ($F < 0$) und repulsiven ($F > 0$) Kräfte, gemessen durch die Verbiegung δ_c des Cantilevers, in Abhängigkeit des Piezoversatzes z aufgetragen. Dabei wird sowohl der Hinweg zur Probe als auch der Rückweg von der Probe gemessen. Aus der Verbiegung δ_c des Cantilevers können nach dem Hooke'schen Gesetz (Gleichung 2.7) die auf die Spitze wirkenden Kräfte abgeleitet werden, wenn die Federkonstante k_c des Cantilevers bekannt ist. Während der Messung einer solchen Kurve kann nur der Abstand z zwischen der Ruheposition des Cantilevers und der Probenoberfläche kontrolliert werden, nicht jedoch der Abstand D zwischen Probenoberfläche und AFM-Spitze. Diese beiden Abstände unterscheiden sich aufgrund der Cantilever-Verbiegung δ_c und der Deformation der Probenoberfläche δ_s , die durch die Interaktion zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche entstehen kann. Diese Größen stehen im folgenden Zusammenhang:

$$D = z + \delta_c + \delta_s. \quad (2.9)$$

Dabei ist zu beachten, dass δ_c bzw. δ_s negative Werte annimmt, wenn der Cantilever aufgrund von attraktiven Wechselwirkung in Richtung der Probenoberfläche gebogen wird bzw. die Probe konvex (in Richtung der AFM-Spitze) deformiert wird. In Abbildung 2.4 wird dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. In der Literatur kommt es vor, dass für

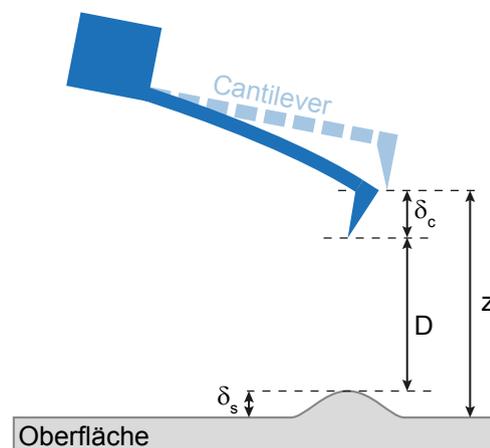


Abbildung 2.4: Graphische Repräsentation der Abstandparameter aus Gleichung 2.9 nach [115].

die Kraftversatzkurve der Terminus Kraftabstandskurve verwendet wird, obwohl bei der im Experiment aufgezeichneten Kurve die Verbiegung des Cantilevers in Abhängigkeit des

Verfahrweges des z-Piezos gemessen und aufgetragen wird [115]. Der Begriff Kraftabstandskurve sollte nur für solche Kurven verwendet werden, bei welchen der Abstand D zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche nach Gleichung 2.9 berechnet wurde. In dieser Arbeit wird zwischen den beiden Bezeichnungen klar unterschieden.

Der Verlauf der Kraftversatzkurve rührt von der Ausbalancierung zweier Beiträge her: der abstandsabhängigen Wechselwirkung $F(D)$ zwischen Spitze und Oberfläche und der elastischen Rückstellkraft des Cantilevers (siehe Gleichung 2.7). In Abbildung 2.5 ist das Zustandekommen einer Kraftversatzkurve aus den beiden oben genannten Beiträgen illustriert. Die abstandsabhängige Wechselwirkung $F(D)$ (siehe Abb. 2.5(a)) wird dabei vereinfacht als Ableitung des Lennard-Jones-Potentials $F(D) = -A/D^7 + B/D^{13}$ dargestellt. Die Geraden **1-3** im Abschnitt (a) der Illustration repräsentieren die elastischen Rückstellkräfte des Cantilevers an den Positionen α - γ auf der horizontalen Abstands-Achse mit der Federkonstanten k_c als Geradensteigung.

Die Ordinatenwerte der Schnittpunkte dieser Geraden **a**, **b** und **c** mit $F(D)$ sind die Gleichgewichtskräfte f_a , f_b und f_c . Die Überführung der Funktion $F(D)$ in die Kraftversatzkurve geschieht durch Auftragung der Gleichgewichtskräfte gegen den entsprechenden Piezoversatz. Am Schnittpunkt **a** z. B. entspricht dessen Abszissenwert der Distanz zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche. Der kontrollier- und messbare Piezoversatz z an der Stelle ist durch den Schnittpunkt α der Geraden **1** mit der Abszisse gegeben. Somit wird die abstandsabhängige Wechselwirkung $F(D)$ im Punkt **a** in der Kraftversatzkurve mit dem Punkt **A** wiedergegeben.

Generell lassen sich die Kraftversatzkurven aufgrund der Richtung des Verfahrweges des z-Piezos in zwei Kurven unterteilen, in eine Annäherungskurve und in eine Rückzugskurve. Zunächst wird der Verlauf der Annäherungskurve betrachtet (beginnend von rechts nach links). Bei jedem Abstand zur Oberfläche verbiegt sich der Cantilever, bis sich ein Gleichgewicht mit der elastischen Rückstellkraft und der Spitzen-Probenoberflächen-Wechselwirkung $F(D)$ eingestellt hat. Befindet sich die AFM-Spitze weit weg von der Probenoberfläche, so ist kaum eine Wechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche zu erwarten ($F(D) \approx 0$) und es kommt zu keiner messbaren Verbiegung des Cantilevers. Nähert sich der Cantilever der Probenoberfläche, treten anfangs hauptsächlich attraktive Wechselwirkungen auf, so dass sich der Cantilever in Richtung der Probenoberfläche verbiegt ($\delta_c < 0$). Die elastische Rückstellkraft des Cantilevers kann mit den attraktiven Wechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche nur im Gleichgewicht stehen, wenn der Gradient der Spitzen-Oberflächen-Wechselwirkung geringer ist als die Federkonstante des Cantilevers: $\frac{dF(D)}{dD} < k_c$. Dieses Verhalten kann in Abbildung 2.5(a) ausgehend von der rechten Seite der Kurve bis zum Punkt **b** beobachtet werden. An diesem Punkt ist zu erkennen, dass die Gerade **2** die Tangente zur Kurve $F(D)$ darstellt. Wird nun der Abstand zur Probe infinitesimal reduziert und die Gerade verschiebt sich um einen unendlich kleinen Schritt nach links, so kann ein Gleichgewicht der beiden Kräfte erst wieder im Punkt **b*** erreicht werden, wo die Gerade **2** die Kurve $F(D)$ schneidet. In der

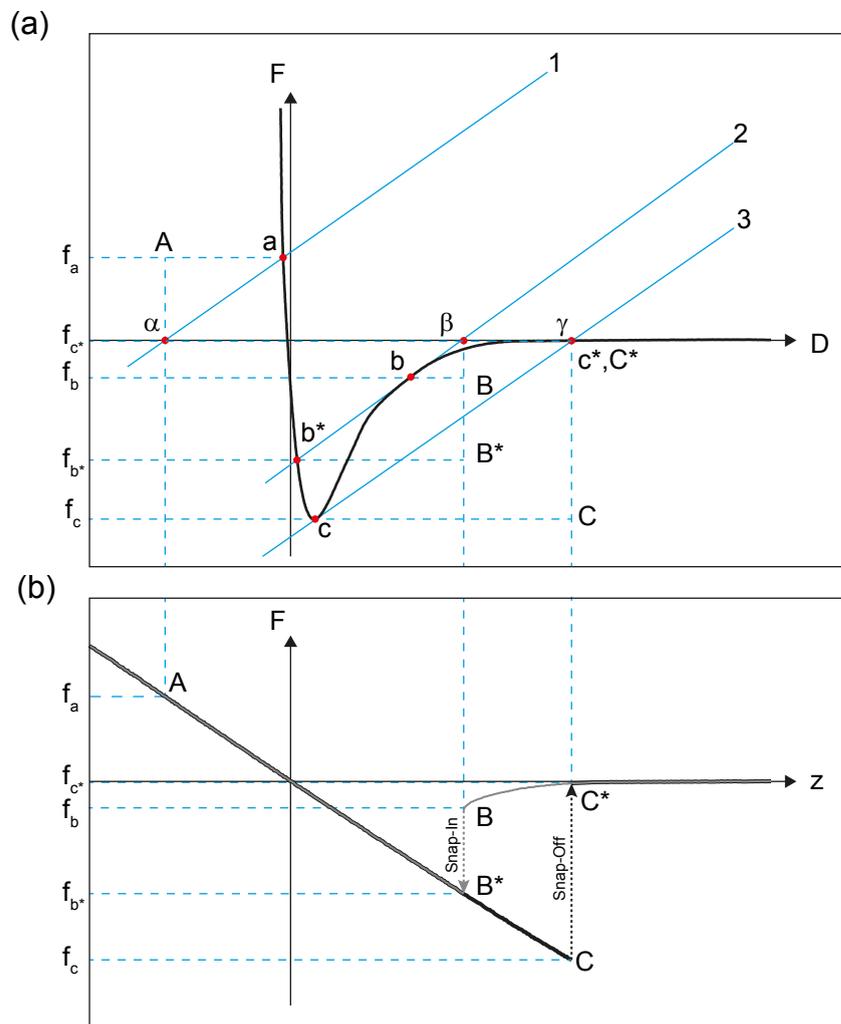


Abbildung 2.5: Schematische Abbildung der abstandsabhängigen Wechselwirkung $F(D)$ zwischen Spitze und Oberfläche (a) und der daraus resultierenden Kraftversatzkurve (b) nach [115]. Die Geraden 1-3 repräsentieren die elastische Rückstellkraft des Cantilevers. Bei jedem Abstand kommt es zu einer Verbiegung des Cantilevers, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Spitzen-Proben-Wechselwirkung und der Rückstellkraft des Cantilevers eingestellt hat. Die entsprechenden Gleichgewichtskräfte f_a , f_b und f_c entstammen den Ordinatenwerten der Schnittpunkten a , b und c zwischen den Geraden 1-3 und der abstandsabhängigen Wechselwirkung $F(D)$. Um aus der Funktion $F(D)$ die Kraftversatzkurve zu erhalten, müssen die Gleichgewichtskräfte in Abhängigkeit des Piezoversatzes aufgetragen werden. Der Piezoversatz z bei der entsprechenden Gleichgewichtskraft entspricht dem Schnittpunkt der Rückstellkraft des Cantilevers mit der horizontalen Abstands-Achse. Für die Geraden 1-3 mit den Gleichgewichtskräften f_a , f_b und f_c sind dies die Punkte α , β und γ . In der Kraftversatzkurve ist die Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche als graue Linie und die Entfernung des Cantilevers von der Oberfläche als schwarze Linie dargestellt.

Kraftversatzkurve entsteht dadurch eine Diskontinuität zwischen den Punkten B und B^* , weil der Gradient der Kurve $F(D)$ in diesem Moment größer wird als die Federkonstante des Cantilevers. Um wieder in ein stabiles Kräftegleichgewicht zu gelangen, gibt es einen Sprung in der Gleichgewichtskraft von f_b nach f_{b^*} . Die Reaktion des Cantilevers ist seine abrupte Verbiegung ohne Änderung des Piezoversatzes z , die in der Kraftversatzkurve als senkrechte Linie zwischen B und B^* dargestellt ist. Bei dieser sprunghaften Verbiegung des Cantilevers entsteht ein physikalischer Kontakt zwischen der AFM-Spitze und der Proben-

oberfläche, weshalb diese Diskontinuität auch als *jump-to-contact* oder *snap-in* bezeichnet wird [102, 115]. Diese Diskontinuität verhindert die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche in dem Abstandsbereich von \mathbf{b} bis \mathbf{b}^* .

Während der Cantilever durch das weitere Verfahren des z-Piezos gegen die Oberfläche gedrückt wird, verbiegt er sich langsam in seine Ruheposition zurück. Ein weiteres Annähern führt zu einer Verbiegung des Cantilevers von der Oberfläche weg. Dabei wächst der Druck, der durch die Spitze auf die Oberfläche ausgeübt wird. Der Verlauf der Kraftversatzkurve im Kontaktregime ist annähernd linear, wenn sowohl die AFM-Spitze als auch die Oberfläche sehr hart sind und kaum plastische oder elastische Verformungen auftreten [102]. Der Piezoversatz und die Verbiegung des Cantilevers sind in diesem Regime dann proportional zu einander. Diese Proportionalität wird bei Rasterkraftmikroskopen mit einer Lichtzeiger-Detektion ausgenutzt, um die gemessene Spannung des Photodetektors in eine Auslenkung konvertieren zu können (siehe Kapitel 2.1.5).

In der darauffolgenden Rückzugskurve (schwarze Linie in Abb. 2.5(b)) verringert sich beim Zurückfahren des Cantilevers seine Auslenkung gleichermaßen linear wie bei der Annäherungskurve. Falls der Verlauf der Rückzugskurve bis zum Punkt \mathbf{B}^* nicht mit der Annäherungskurve übereinstimmt, so kann diese Hysterese meist auf plastische Verformungen der Oberfläche oder der Spitze zurückgeführt werden [102]. Während der weiteren Rückwärtsbewegung des Cantilevers bleibt die Spitze jedoch aufgrund von attraktiven Kräften weiterhin in Kontakt mit der Oberfläche und die Rückzugskurve folgt zwischen den Punkten \mathbf{B}^* und \mathbf{C} nicht dem Verlauf der Annäherungskurve. Erst bei Überschreitung des Punktes \mathbf{C} auf der Rückzugskurve verliert die Spitze den Kontakt zur Probe und der Cantilever biegt sich sprunghaft wieder in seine Ruhelage zurück. Dieser Sprung wird auch *jump-off-contact* oder *snap-off* genannt und erfolgt knapp hinter dem Minimum der $F(D)$ -Kurve [83] am Punkt \mathbf{c} . Der Grund für den *snap-off* liegt wie bei der anderen Diskontinuität in der mechanischen Instabilität, wenn der Gradient der Kurve $F(D)$ größer wird als die Federkonstante des Cantilevers. Der gemessene Kraftunterschied am *snap-off* ($f_c - f_{c^*}$) entspricht der maximalen Adhäsionskraft F_{AD} zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Nach geläufigen Kontaktmodellen ist F_{AD} proportional zu dem Spitzenradius und der Oberflächenenergie zwischen Spitze und Probenoberfläche (siehe Kapitel 2.1.6). Findet die Messung an Luft statt, so stellt die Kapillar- bzw. Meniskuskraft den dominierenden Anteil der adhäsiven Kraft dar [83].

Aufgrund der beiden Diskontinuitäten ist der Bereich \mathbf{b} bis \mathbf{c} der abstandsabhängigen Wechselwirkung $F(D)$ experimentell nicht zugänglich. Bei weichen Cantilevern ist dieser nicht zugängliche Bereich größer als bei härteren Cantilevern. Wenn sehr harte Cantilever verwendet werden, kann das Auftreten der Diskontinuitäten nahezu komplett verhindert werden [115]. Der Nachteil von solchen sehr steifen Cantilevern ist ihre geringe Kraftauflösung.

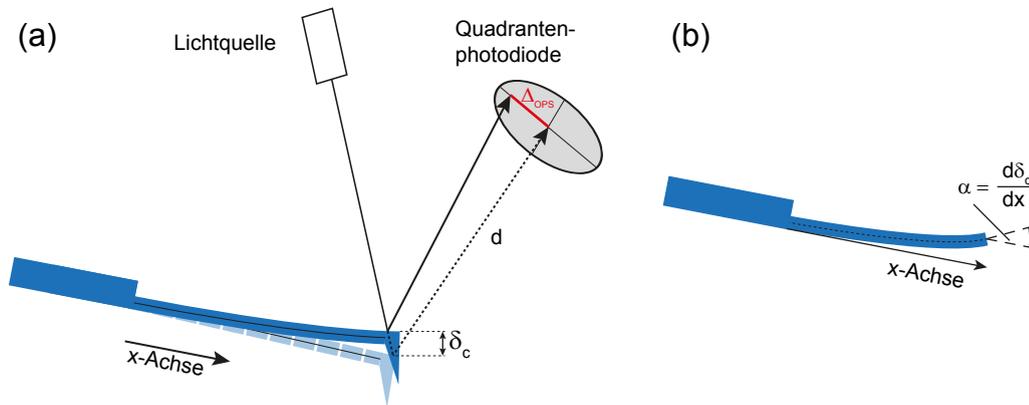


Abbildung 2.6: Vereinfachte Darstellung zur Beschreibung der Detektion der Cantileverauslenkung mittels eines Lichtzeigers und eines optischen Positionssensors (OPS); nach [102]. (a) Die Cantileverauslenkung δ_c führt zu einer messbaren Verschiebung des Lichtspots Δ_{OPS} auf der Quadrantenphotodiode, die im Abstand d zum Cantilever steht. Mit dem OPS wird die Neigung des Cantileverendes $\Delta(d\delta_c/dx)$ gemessen (b), die proportional zur Auslenkung ist.

2.1.5 Bestimmung der Federkonstante

Zur Bestimmung der Kräfte, die zwischen der AFM-Spitze und der Probe wirken, müssen sowohl die Cantileverauslenkung als auch die Federkonstante des Cantilevers bekannt sein. Beide Größen können erst nach Kalibrierung des Messsystems quantitativ ermittelt werden. Im Folgenden wird zunächst die Messung der Cantileverauslenkung nach dem Lichtzeigerprinzip erläutert. Danach folgt eine Beschreibung, wie die Federkonstante von balkenförmigen Cantilevern bestimmt werden kann. Das Lichtzeigerprinzip (siehe Abbildung 2.6) basiert auf der Positionsbestimmung eines von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Lichtstrahls mit Hilfe eines optischen Positionssensors (OPS). In Abhängigkeit der Auslenkung des Cantilevers erreicht der von einer Laser- oder Superlumineszenzdiode generierte Lichtstrahl nach der Reflektion eine andere Position auf der Quadrantenphotodiode. Es gilt zu beachten, dass mit dem Lichtzeigerprinzip lediglich die Neigung des Cantilevers an dessen Ende $d\delta_c/dx$ und nicht dessen Auslenkung δ_c gemessen wird³. Die Neigung des Cantileverendes ist jedoch proportional zu dessen Auslenkung [102]

$$\delta_c = \frac{2}{3}L \frac{d\delta_c}{dx}. \quad (2.10)$$

Hierbei ist L die Länge eines balkenförmigen Cantilevers (siehe Abbildung 2.7). Weiterhin gilt für die Steigung in einer statischen Situation [102]

$$\frac{d\delta_c}{dx} = \frac{FL^2}{2EI}. \quad (2.11)$$

Hierbei sind E , I und F das Elastizitätsmodul, das Trägheitsmoment und die auf das Ende des Cantilevers wirkende statische Kraft. Verbiegt sich der Cantilever aufgrund einer Änderung der auf ihn einwirkenden Kraft, so bewirkt dies eine Änderung des Reflektionswinkels,

³Die x-Achse verläuft parallel zur Länge des Cantilevers in seiner Ruhelage (siehe Abbildung 2.6).

die ungefähr dem zweifachen des Auslenkungswinkels $\alpha_c = \Delta(d\delta_c/dx)$ des Cantilevers entspricht [102]. Daraufhin wandert der Lichtspot auf der Quadrantenphotodiode, die sich im Abstand d zum Cantilever befindet, um die Strecke

$$\Delta_{\text{OPS}} \approx 2d \tan \alpha_c = \frac{FL^2d}{EI}. \quad (2.12)$$

Die Auslenkung⁴ des Cantilevers δ_c steht dann nach den Gleichungen 2.10, 2.11 und 2.12 in folgendem Zusammenhang mit der Verschiebung des Lichtspot Δ_{OPS} :

$$\delta_c = \frac{FL^3}{3EI} = \frac{\Delta_{\text{OPS}}L}{3d}. \quad (2.13)$$

Anhand der Formel 2.13 ist ersichtlich, dass die Sensitivität zur Detektion kleiner Auslenkungen δ_c von der Entfernungen d und von der Cantileverlänge L abhängt. Kurze Cantilever in Relation zur Entfernung zum Detektor begünstigen diese Sensitivität. Typischerweise lassen sich mit Hilfe des Lichtzeigerprinzips Auslenkungen bis hin zu 0.1 \AA detektieren [102]. Die Positionsänderung Δ_{OPS} wird durch die Quadrantenphotodiode als Spannungsunterschied ΔU ausgegeben. Beide Größen sind über den Proportionalitätsfaktor $1/\Omega$ miteinander verknüpft, so dass sich Formel 2.12 wie folgt umschreiben lässt:

$$\delta_c = \frac{\Delta_{\text{OPS}}L}{3d} = \frac{\Delta U}{\Omega}. \quad (2.14)$$

Zur Umrechnung des messbaren Spannungsunterschieds ΔU in die Auslenkung des Cantilevers δ_c ist somit der Proportionalitätsfaktor $1/\Omega$ notwendig. Dieser lässt sich nicht universell für ein Messsystem berechnen, sondern muss aufgrund seiner Abhängigkeit von der Größe und Form des Lichtspots, der auf den Cantilever fokussiert wird, für jeden Cantilever und vor der Durchführung von Kraftversatzkurven neu bestimmt werden. Des Weiteren kann der Proportionalitätsfaktor aufgrund von thermischer Drift zeitlich variieren, so dass dieser auch während eines Messtages regelmäßig überprüft werden sollte. Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors $1/\Omega$ wird das lineare Verhalten zwischen der Cantileverauslenkung δ_c und des Piezoversatzes z innerhalb des Kontaktregimes in Kraftversatzkurven ausgenutzt (siehe Abschnitt **A-B*** der Kraftversatzkurve in Abbildung 2.5(b)). Wenn aufgrund der materialspezifischen Härte der Probe und der Spitze keine signifikanten Deformationen zwischen jenen entstehen, liegt in dem oben genannten Kontaktregime eine direkte Proportionalität zwischen dem Piezoversatz und der Cantileverauslenkung vor $\Delta\delta_c/\Delta z = -1$. Somit entspricht die Steigung der Auftragung der Spannung ΔU gegen den Piezoversatz Δz dem gesuchten Proportionalitätsfaktor Ω und das Spannungssignal U der Quadrantenphotodiode kann in eine Cantileverauslenkung δ_c umgerechnet werden. Die Kenntnis über die Cantileverauslenkung in einer Längenmaßeinheit, z. B. in Nanometern, reicht dennoch nicht aus, um die zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirkenden Kräfte berechnen zu können. Das Problem an dieser Stelle liegt bei der Bestimmung der Feder-

⁴Voraussetzung hierfür ist, dass die Auslenkung durch eine Belastung am Endes des Cantilevers hervorgerufen wird.

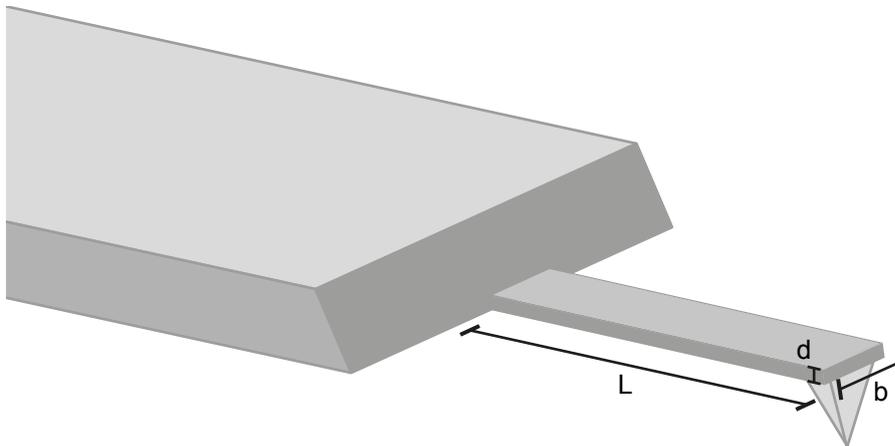


Abbildung 2.7: Skizze eines balkenförmigen Cantilevers mit der Länge L , Breite b und Dicke d .

konstante k_c des Cantilevers. Prinzipiell lässt sich die Federkonstante eines balkenförmigen Cantilevers (siehe Abbildung 2.7) aus seinen Materialeigenschaften (Elastizitätsmodul E) und seinen Abmessungen (Länge L , Breite b und Dicke d) nach folgender Gleichung berechnen [102, 116]:

$$k_c = \frac{Ed^3b}{4L^3}. \quad (2.15)$$

Diese Größen werden von den Cantilever-Hersteller normalerweise für die jeweilige Produktlinie zur Verfügung gestellt. Es wurde jedoch gezeigt, dass es oft zu einer größeren Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Federkonstanten gibt [117, 118]. Im Herstellungsprozess kann es zwischen den Cantilevern zu mikroskopisch kleinen Unterschieden kommen, so dass die Abmessungen nicht für alle Cantilever identisch sind. Oft werden Cantilever zusätzlich auf der Rückseite mit einer dünnen Schicht eines stark reflektierenden Materials versehen, z. B. Gold oder Aluminium. Das zusätzliche Material auf dem Cantilever, das seine Masse und seine Resonanzfrequenz beeinflusst, kann sich ebenfalls auf die Federkonstante auswirken. Daher ist es wichtig, von jedem Cantilever, der für quantitative Kraftexperimente verwendet werden soll, die Federkonstante experimentell zu bestimmen.

Eine Standard-Methode, die zur Bestimmung der Federkonstante in vielen kommerziellen Rasterkraftmikroskopen eingesetzt wird, basiert auf Modellen, welche die Federkonstante des Cantilevers mit seinen thermisch induzierten mechanischen Schwingungen (thermisches Rauschen) in Verbindung bringen. Hutter und Bechhoefer [119] stellten diese Methode ursprünglich vor, welche später von Butt und Jaschke [120] verbessert wurde. Nach dieser Methode werden die thermischen Schwingungen durch einen einfachen harmonischen Oszillator, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet, beschrieben. Die Hamilton-Funktion eines solchen eindimensionalen harmonischen Oszillators hat die Form

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\delta_c^2, \quad (2.16)$$

wobei p der Impuls, δ_c die Cantileverauslenkung, m die Masse und ω_0 die Kreisfrequenz darstellt. Da sich der Cantilever im Temperaturgleichgewicht befindet, kann der Effektivwert des Potentialanteils der Hamilton-Funktion mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}k_B T$ verglichen werden

$$\left\langle \frac{1}{2} m \omega_0^2 \delta_c^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.17)$$

Die Boltzmann-Konstante wird durch k_B und die Temperatur durch T ausgedrückt. Durch den Zusammenhang der Winkelresonanzfrequenz, der Masse und der Federkonstante $\omega_0^2 = k_c/m$ kann die Federkonstante als Funktion der mittleren quadratischen Cantileverauslenkung geschrieben werden

$$k_c = \frac{k_B T}{\langle \delta_c^2 \rangle}. \quad (2.18)$$

Wird von der Auslenkung des Cantilevers eine Fourier-Analyse durchgeführt, d.h. die Berechnung des Leistungsdichtespektrums, so kann die mittlere quadratische Auslenkung des Cantilevers als das Integral des Leistungsdichtespektrums an der Cantilever-Resonanz, welche an der Stelle bei Abwesenheit einer anderen Rauschquelle ein Lorentzprofil aufweist, gemessen werden. Die Federkonstante ist dann gegeben durch

$$k_c = \frac{k_B T}{P}, \quad (2.19)$$

mit P als Fläche unter der ersten resonanten Mode des Cantilevers im Leistungsdichtespektrums. Da nur die erste Eigenmode der Cantileverschwingung in die Berechnung der Federkonstante mit einfließt und der Cantilever bei freier thermischer Schwingung im Gegensatz zur Auslenkung unter Krafteinfluss eine andere Verbiegung aufweist und somit die Detektion der Cantileverauslenkung bei der freien thermischen Schwingung einen systematischen Fehler verursacht, muss Gleichung 2.19 ein Korrekturfaktor β hinzugefügt werden

$$k_c = \beta \frac{k_B T}{P}, \quad (2.20)$$

mit $\beta = 0.764$ für balkenförmige Cantilever. Die Unsicherheit dieser Methode zur Bestimmung der Federkonstante liegt laut Literatur bei 15%-20% [121, 122].

2.1.6 Kontakt-Modelle

Zum Verständnis der mechanischen Interaktion zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bedarf es einer genauen Betrachtung des Kontaktbereichs zwischen jenen Körpern, in welchen es zu elastischer Deformation in Abhängigkeit der aufgewendeten Kraft kommt. Insbesondere die Größe des Kontaktradius bestimmt die Größenordnung des mechanischen Drucks, der von der AFM-Spitze auf die Probe wirkt. Zur Beschreibung der Kontaktfläche

werden verschiedene Modelle herangezogen, die alle von idealen elastischen Körpern ausgehen, welche keinerlei plastische Verformung eingehen. Zur Vereinfachung wird weiterhin angenommen, dass der interagierende Bereich der AFM-Spitze kugelsymmetrisch ist und die Oberfläche einer planaren, homogenen Ebene entspricht.

Die ursprüngliche Beschreibung zweier in Kontakt stehender Körper stammt von Heinrich Hertz [123] aus dem Jahr 1881, aus welcher die aktuelleren Theorien entstammen. In seiner Beschreibung der Kontaktkraft werden attraktive Kräfte oder Oberflächenenergien komplett vernachlässigt. Somit ist der Kontaktradius a_{Hertz} nach dem Hertz'schen Modell nur abhängig von dem Radius R der Kugel, der aufgelegten Kraft F und dem effektiven Elastizitätsmodul E_{tot} :

$$a_{\text{Hertz}} = \sqrt[3]{\frac{RF}{E_{\text{tot}}}} \quad (2.21)$$

Das effektive Elastizitätsmodul E_{tot} wird mit Hilfe des Elastizitätsmoduls E und der Poissonzahl (Querkontraktionszahl) ν beider Körper bestimmt:

$$\frac{1}{E_{\text{tot}}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_{\text{Kugel}}^2}{E_{\text{Kugel}}} + \frac{1 - \nu_{\text{Ebene}}^2}{E_{\text{Ebene}}} \right) \quad (2.22)$$

Die Deformation δ_s ergibt sich aus geometrischen Gründen zu:

$$\delta_s = \frac{a_{\text{Hertz}}^2}{R} = \sqrt[3]{\frac{F^2}{RE_{\text{tot}}^2}} \quad (2.23)$$

Die Beschreibung der Kontaktfläche nach dem Hertz'schen Modell ist strenggenommen nur für jene Fälle anwendbar, bei welchen die auftretenden attraktiven Kräfte zwischen den Körpern vernachlässigbar gegenüber der aufgelegten, repulsiven Kraft sind. Wenn sich jedoch die attraktiven und repulsiven Kräfte ähneln, kann der attraktive Anteil nicht in der Beschreibung der Kontaktfläche vernachlässigt werden. Ausgehend von dieser Problematik entsprangen zwei Theorien zur Beschreibung des Kontaktregims unter Verwendung attraktiver Kräfte: Diese sind bekannt als Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)[99, 126] und Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [127] Theorien. Beide Theorien basieren auf dem Hertz'schen Modell, schlagen aber einen anderen Weg für die Ergänzung des Modells durch attraktive Kräfte ein. Die DMT-Theorie gleicht innerhalb der Kontaktfläche weiterhin dem Hertz'schen Modell, d.h. innerhalb des Kontaktradius existieren nur repulsive Kräfte, und fügt darüber hinaus außerhalb der Kontaktfläche innerhalb einer ringförmigen Zone attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen hinzu. Eine Konsequenz dieses attraktiven Beitrages ist eine endliche Kontaktfläche und Deformation ohne Beitrag einer extern wirkenden Auflagekraft bei Kontakt zweier Körper. Bei einer positiven Auflagekraft vergrößert sich die Kontaktfläche und bei einer negativen Auflagekraft verringert sie sich, bis der Kontakt abreißt. An dieser Stelle erreicht die sogenannte *snap-off*-Kraft (siehe Kapitel 2.1.4) ihren maximalen Wert. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die DMT-

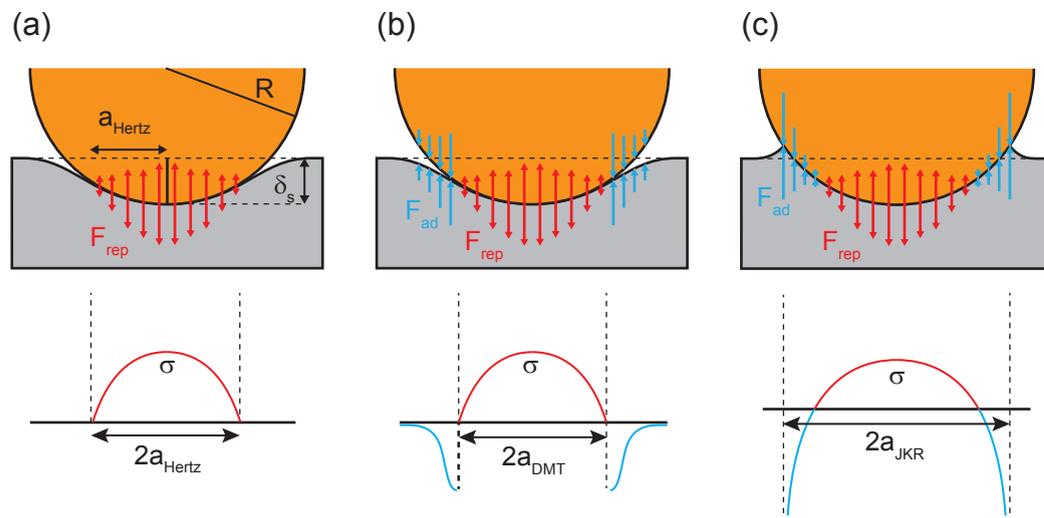


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer elastischen Verformung einer flachen Oberfläche durch eine steife Kugel mit dem Radius R und einem resultierendem Kontaktradius a , adaptiert aus [124] und [125]. Die Kugel deformiert die Oberfläche um die Tiefe δ_s . Unterhalb der Kugel-Oberflächen-Darstellung wird schemenhaft der Verlauf der entsprechenden mechanische Spannung σ (rot: repulsiv, blau: attraktiv) gezeigt. Dabei folgt (a) dem Hertz'schen Modell, (b) der DMT-Theorie und (c) der JKR-Theorie.

Theorie annimmt, dass die Adhäsionskraft zwischen Kugel und Oberfläche keine negative Deformation der Oberfläche bewirkt, wodurch es zu keiner „Hals-Bildung“ zwischen Kugel und Oberfläche kommt (siehe Abbildung 2.8b). Die JKR-Theorie nimmt im Unterschied zum Modell nach DMT an, dass alle attraktiven Kräfte nur innerhalb des Kontaktradius wirken, dies bedeutet, dass jegliche weitreichenden, attraktiven van-der-Waals-Kräfte außerhalb des Kontaktradius vernachlässigt werden. Des Weiteren erlaubt das JKR-Modell elastische Verformungen attraktiver Natur, wodurch ein größerer Kontaktradius, als von der Hertz-Theorie vorhergesagt wird, resultiert. Ein Problem der JKR-Theorie in diesem Zusammenhang stellt die Vorhersage einer unendlich hohen elastischen Spannung an der Grenzregion des Kontaktradius dar. Dieses physikalisch nicht korrekte Verhalten entstammt der Annahme, dass die attraktiven Kräfte nur auf die Kontaktfläche beschränkt sind. Am Rand des Kontaktradius wirken somit die attraktiven Kräfte auf einer infinitesimal kleinen Entfernung. In Tabelle 2.1 sind die relevanten Gleichungen für Kontaktradius, Deformierung und Adhäsionskräfte für alle drei Theorien zusammengefasst.

Sowohl das Modell nach DMT als auch nach JKR sind als Näherungen aufzufassen, die nur unter bestimmten Bedingungen Anwendung finden. Das JKR-Modell passt gut auf die Beschreibung für weiche Materialien mit großer Oberflächenenergie und großem Kugelradius, wo hingegen das DMT-Modell sich besonders gut auf harte Materialien mit geringer Oberflächenenergie und kleinem Kugelradius anwenden lässt. Eine Quantifizierung hierfür bietet der von Maugis eingeführte dimensionslose Elastizitätsparameter λ , der das Verhältnis zwischen der elastischen Verformung der Oberfläche während des Kontaktabbruchs

Tabelle 2.1: Zusammenfassende Gleichungen für den Kontaktradius a , die Deformierung δ_s und die Adhäsionskraft F_{ad} einer sphärischen Spitze und einer flachen Oberfläche nach der Hertz-, DMT- und JKR-Theorie; nach [102].

	Hertz	DMT	JKR
a	$\sqrt[3]{\frac{RF}{E_{\text{tot}}}}$	$\sqrt[3]{\frac{R}{E_{\text{tot}}}(F + 2\pi RW)}$	$\sqrt[3]{\frac{R}{E_{\text{tot}}}\left(F + 3\pi RW + \sqrt{6\pi RW F + (3\pi RW)^2}\right)}$
δ_s	$\sqrt[3]{\frac{F^2}{RE_{\text{tot}}^2}}$	$\sqrt[3]{\frac{(F + 2\pi RW)^2}{RE_{\text{tot}}^2}}$	$\frac{a^2}{R} - \frac{2}{3}\sqrt{\frac{6\pi W a}{E_{\text{tot}}}}$
F_{ad}	0	$2\pi RW$	$\frac{3\pi RW}{2}$

(*snap-off*) und der effektiven Reichweite der attraktiven Oberflächenwechselwirkungen h_0 ⁵ repräsentiert [129].

$$\lambda = \frac{2.06}{h_0} \sqrt[3]{\frac{RW^2}{\pi E_{\text{tot}}}} \quad (2.24)$$

W ist hierbei die geleistete Adhäsionsarbeit, welche im Allgemeinen auch durch die Summe der Oberflächenenergien $\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ ausgedrückt werden kann, wobei γ_1 und γ_2 die Oberflächenenergien der beiden Körper sind und γ_{12} der Oberflächenenergie der Kontaktfläche entspricht. Wenn der Parameter λ für ein Messsystem sehr klein ist ($\lambda < 0.1$), kann in guter Näherung die DMT-Theorie angewendet werden; ist der Parameter λ hingegen groß ($\lambda > 1$), ist die JKR-Theorie geeignet. Im intermediären Bereich ($0.1 > \lambda > 1$) jedoch versagen sowohl das DMT- als auch das JKR-Modell [128]. Eine sehr genaue Beschreibung dieses intermediären Bereichs präsentierte Maugis [129] mit einer Theorie basierend auf dem Dugdale-Modell [130]. In diesem Zusammenhang wird die Adhäsion, resultierend aus Oberflächenkräften, vereinfacht als konstanter mechanischer Druck, der in einem ringförmigen Bereich c um die Kontaktfläche wirkt, angenommen. Das Verhältnis des Ausmaßes des adhäsiven Wirkungsbereichs c zum Kontaktradius a wird mit $m = c/a$ angegeben. Für eine analytischen Lösung werden folgende dimensionslose Parameter benötigt, um ein Gleichungssystem aus parametrischen Gleichungen aufzustellen [102]:

$$\bar{F} = \frac{F}{\pi WR} \quad \bar{A} = \frac{a}{\sqrt[3]{\pi W \frac{R^2}{E_{\text{tot}}}}} \quad \bar{\delta}_s = \frac{\delta_s}{\sqrt[3]{\pi^2 W^2 \frac{R}{E_{\text{tot}}}}} \quad (2.25)$$

⁵ h_0 entspricht dem Gleichgewichtsabstand aus dem Lennard-Jones-Potential, der oft zwischen 2 und 4 Å angesetzt wird [124, 128].

Der Kontaktradius und die Deformation ergeben sich dann aus folgendem Zusammenhang [102]:

$$\bar{\delta}_s = \bar{A}^2 - \frac{4}{3}\lambda\bar{A}\sqrt{m^2 - 1} \quad (2.26)$$

$$\frac{\lambda\bar{A}^2}{2} = \left[\sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2)^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] + \frac{4}{\lambda^2\bar{A}^3} \left[-m + 1 + \sqrt{m^2 - 1} \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] = 1 \quad (2.27)$$

$$\bar{F} = \bar{A}^3 - \lambda\bar{A}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right) \quad (2.28)$$

Das Gleichungssystem basierend auf Gl. 2.26-2.28 erlaubt die Berechnung von m , F und $\bar{\delta}_s(\bar{A})$, wenn $\bar{A}(\bar{\delta}_s)$ bekannt ist. Das DMT- und das JKR-Modell stellen Grenzfälle der Maugis-Dugdale-Theorie dar. Die Gleichungen der Deformation $\bar{\delta}_s$ für das DMT- und JKR-Modell (siehe Tabelle 2.1) sind durch Reduktion der Gleichung 2.26 im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ bzw. $\lambda \rightarrow \infty$ herleitbar.

2.1.7 Räumliche Auflösung

Ein großer Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber optischen Mikroskopiemethoden liegt in der hohen räumlichen Auflösung, die mit der Aufnahme von Höhenbildern erreicht werden kann. Da es sich bei den Höhenbildern, mathematisch betrachtet, um eine Funktion der Höhe $h(x,y)$ in Abhängigkeit der lateralen Koordinaten x,y handelt, ist es sinnvoll und notwendig, zwischen lateraler und vertikaler Auflösung zu unterscheiden. Verschiedene Faktoren beeinflussen die Auflösung, wie z. B. der Spitzenradius, das Rauschen des AFM-Signals aufgrund mechanischer oder elektronischer Störquellen, die Wechselwirkungsarten zwischen Spitze und Oberfläche sowie die mechanischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe.

Vertikale Auflösung

Die vertikale Auflösung eines Rasterkraftmikroskops ist in erster Linie durch das Rauschen des Höhensignals (vertikales Rauschen δh_n) limitiert. Im Falle des *tapping*-Modus entsteht das Höhenbild aus der Ausgleichsbewegung des z-Piezoelements, um die voreingestellte Oszillationsamplitude des Cantilevers konstant zu halten. Folglich ist das vertikale Rauschen mit dem Rauschen des Amplitudensignals δA verknüpft. Das vertikale Rauschen kann

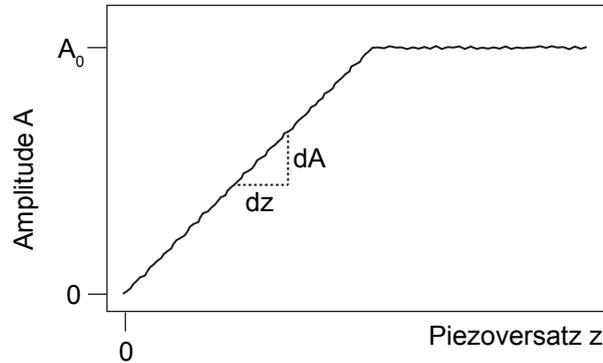


Abbildung 2.9: Skizze einer typischen Amplitudenversatzkurve. Das vertikale Rauschen ist gegeben durch das Verhältnis des Signalrauschens der Amplitude δA und der Steigung der Kurve dA/dz . A_0 ist die Amplitude der freien Schwingung des Cantilevers ohne Dämpfung durch Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Beim Annähern an die Oberfläche nimmt die Amplitude proportional zum mittleren Abstand zwischen AFM-Spitze und Probe ab.

als das Verhältnis des Amplitudenrauschens zu der Steigung des Amplitudensignals in Abhängigkeit des Abstands zwischen Spitze und Probe definiert werden [98]:

$$\delta h_n = \frac{\delta A}{|dA/dD|}. \quad (2.29)$$

Die Steigung des Amplitudensignals in Abhängigkeit des Spitzen-Probenabstands kann durch die Aufnahme von Amplitudenversatzkurven bestimmt werden, die analog zu Kraftversatzkurven aufgezeichnet werden. Der einzige Unterschied hierbei ist, dass bei Amplitudenversatzkurven die Amplitude statt der Auslenkung des Cantilevers gegen den Piezoversatz aufgetragen wird (siehe Abbildung 2.9). Es kann angenommen werden, dass eine Veränderung des Piezoversatzes z der Änderung des Spitzen-Probenabstandes D gleichzusetzen ist, wenn neben der Cantileverschwingung keine weitere Verbiegungen δ_c des Cantilevers durch Spitzen-Proben-Wechselwirkung auftreten; somit gilt: $|dA/dz| \approx dA/dD$. Für harte Spitzen- und Probenmaterialien und bei Anregung der Cantileverschwingung nahe der Resonanzfrequenz ist die Steigung der Amplitude dA/dz ungefähr 1 [100], wodurch nach Gleichung 2.29 für das vertikale Rauschen folgendes angenähert werden kann: $\delta h_n \approx \delta A$.

Das Auslenkungs- δz bzw. das Amplitudenrauschen δA wird durch zwei Faktoren geprägt: das thermische Rauschen des Cantilevers δz_{th} (durch thermische Energie hervorgerufene Schwingung des Cantilevers) und das Detektorrauschen δz_{det} [98]. Da diese beiden Rauschquellen statistisch unabhängig voneinander sind, gilt:

$$\delta A \approx \delta z = \sqrt{\delta z_{th}^2 + \delta z_{det}^2}. \quad (2.30)$$

Das Detektorrauschen wird hauptsächlich durch das Rauschen des optischen Positionssensors des Cantilevers bestimmt. Wenn der Messaufbau effektiv gegenüber elektromagnetisch oder mechanisch induzierten Störungen isoliert ist, verbleibt das Detektorrauschen als größte Rauschquelle, da es normalerweise größer ist als das thermische Rauschen des Cantilevers [98]. Im Messaufbau lassen sich jedoch nicht immer alle mechanischen oder elektromagnetischen Störquellen komplett unterdrücken, so dass deren Einflüsse das Rauschen häufig dominieren. Im Fall des kombinierten Aufbaus aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop entsteht aufgrund der vibrationskopplung der Probe mit dem Mikroskopobjektiv, das auf einem beweglichen Bauteil montiert ist, ein Hintergrundrauschen, welches deutlich stärker als das Detektorrauschen ist (siehe Kapitel 3.1.5).

Unter der Voraussetzung, dass das Detektorrauschen sowie das von Störquellen hervorgerufene Hintergrundrauschen komplett unterdrückt werden können, stellt das thermische Rauschen δz_{th} des Cantilevers das endgültige vertikale Auflösungslimit des Rasterkraftmikroskops dar.

Wenn die Amplitude der Cantileveroszillation über einen optischen Detektor nach dem Lichtzeiger-Prinzip gemessen wird, kann das thermische Rauschen nach [120] folgendermaßen berechnet werden:

$$\delta z_{\text{th}} = \sqrt{\frac{4k_{\text{B}}T}{3k_{\text{c}}}}. \quad (2.31)$$

Das thermische Rauschen ist darüber hinaus auch noch von der Form des Cantilevers und seiner Umgebung abhängig. Wie aus Gleichung 2.31 ersichtlich ist, kann durch Verwendung harter Cantilever (mit großer Federkonstante) das thermische Rauschen reduziert werden. Für Cantilever mit einer Federkonstanten von 2 N/m kann nach Formel 2.31 ein thermisches Rauschen $\delta z_{\text{th}}^{\text{tot}}$ von ungefähr 52 pm abgeschätzt werden.

Unabhängig vom vertikalen Auflösungslimit kann es bei der Aufnahme von Höhenbildern zur systematischen Unterschätzung der tatsächlichen Höhe der abgebildeten nanoskopischen Objekte kommen [103, 131]. Als Ursachen für die Höhenunterschätzung werden unter anderem die Deformation der Objekte aufgrund mechanischer Belastung [132], der geometrische Faktor der AFM-Spitze [133], das Vorliegen von Wasserfilmen oder anderen Kontaminationen auf der Substratoberfläche [134] und unterschiedliche Wechselwirkungen basierend auf verschiedenen chemischen Komposition von Objekt und Substratoberfläche [135] diskutiert.

Laterale Auflösung

Die Erzeugung eines Höhenbilds mit dem Rasterkraftmikroskop ist durch einen nicht-linearen Charakter geprägt, der sich auf die Existenz verschiedener Wechselwirkungsregionen zwischen der Spitze und der Probe zurückführen lässt. Diese Gegebenheit erschwert

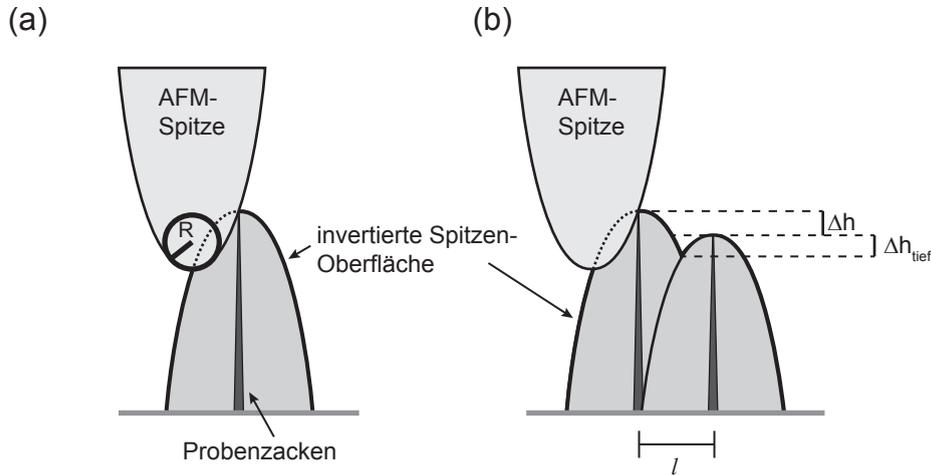


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der durch die endliche Größe der AFM-Spitze hervorgerufenen Verzerrungen, die bei der Abbildung scharfer Strukturen mit dem AFM auftreten; adaptiert von [136]. (a) Ein einzelner scharfer Zacken erscheint im Höhenbild angenähert als invertierter Verlauf der Spitzenoberfläche. (b) Wenn ein Höhenbild von zwei benachbarte Zacken aufgenommen werden soll, entscheiden ihr Höhenunterschied Δh , der Spitzenradius R und die von den beiden Größen abhängige Vertiefung Δh_{tief} , wie groß der Abstand l der beiden Zacken sein muss, damit beide Zacken aufgelöst werden können.

die Aufstellung einer allgemein geltenden Definition für die laterale Auflösung [98]. Bustamante und Keller [136] schlugen eine Definition für die laterale Auflösung vor, welche die endliche Größe der AFM-Spitze berücksichtigt. Eine hierfür relevante Annahme ist das Ausbleiben einer Verformung der Spitze und der Probe. Die endliche Größe der AFM-Spitze ist danach für eine Verbreiterung bzw. Verzerrung der Probenform im Höhenbild verantwortlich, was im Allgemeinen in AFM-Höhenbildern beobachtet werden kann [28]. Daher werden in AFM-Höhenbildern meistens die lateralen Dimensionen von dreidimensionalen Objekten auf der Probenoberfläche überschätzt. In Abbildung 2.10(a) ist der Einfluss der Spitzengeometrie auf ein AFM-Höhenbild gezeigt.

Ist der Probenzacken deutlich schmaler als die AFM-Spitze, so wird im Höhenbild die invertierte Spitzenoberfläche abgebildet. Stehen zwei solcher Probenzacken nahe zusammen, so entsteht durch Überschneidung der im Höhenbild verbreiterten Strukturen eine Vertiefung Δh_{tief} in ihrer Mitte. Die Größe von Δh_{tief} ist von dem Abstand l , des Spitzenradius R und von ihrem gegenseitigem Höhenunterschied Δh abhängig. Die laterale Auflösung ist dann nach Bustamante und Keller als der Mindestabstand l definiert, bei welchem die Vertiefung Δh_{tief} zwischen zwei spitzen Objekten mit dem Höhenunterschied Δh größer ist als die vertikale Auflösung δh_r ($\delta h_r \approx \delta h_n$), und somit noch detektiert werden kann [136]:

$$l = \sqrt{2R} \left(\sqrt{\delta h_r} + \sqrt{\delta h_r + \Delta h} \right). \quad (2.32)$$

Die beiden Autoren vergleichen diese Definition der lateralen Auflösung mit dem Rayleigh-Kriterium [137], welches in der optischen Mikroskopie verwendet wird. Die Formel 2.32 spiegelt die nicht-lineare Natur der Bilderzeugung in der Rasterkraftmikroskopie wider, da die laterale Auflösung eine Funktion des Höhenunterschieds zwischen benachbarten

Höhenmerkmalen ist. Des Weiteren zeigt die Gleichung ebenfalls, dass laterale und vertikale Auflösung miteinander verknüpft sind. Die laterale Auflösung kann auch durch die Wahl der Messparameter für die Bilderzeugung beeinträchtigt werden. Für ein quadratisches Höhenbild mit der lateralen Abmessung Δx und der Anzahl der Pixel N_p pro Reihe und Zeile ist die laterale Auflösung durch das Verhältnis $\Delta x/\Delta N_p$ limitiert.

Ein Faktor, der bis jetzt noch nicht in die Beschreibung der lateralen Auflösungen einfließt, ist die mechanische Deformation der Oberfläche. Der aufgrund der Deformation existierende endliche Durchmesser der Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Oberfläche kann als ein unteres Limit der lateralen Auflösung interpretiert werden [98]. Wie in Kapitel 2.1.6 vorgestellt wurde, hängt die Kontaktfläche neben dem Spitzenradius sowohl von der Spitzen-Proben-Wechselwirkung als auch von der mechanischen Steifigkeit der beiden involvierten Körpern ab. An dieser Stelle wird einfachheitshalber auf das Hertz'sche Modell [123] zur Beschreibung des Kontaktradius a_{Hertz} (siehe Formel 2.21) zurückgegriffen. Eine alternative Darstellungsweise der lateralen Auflösung in Gleichung 2.32 ist demnach

$$l = 2a_{\text{Hertz}} = 2\sqrt[3]{\frac{RF}{E_{\text{tot}}}}. \quad (2.33)$$

Nach dieser Formel sollten mit kleinen Kräften und sehr harten Oberflächen die geringsten Kontaktradien und somit die beste laterale Auflösung erzielt werden.

2.2 Optische Einzelmolekülspektroskopie

Die spektroskopische Untersuchung einzelner Moleküle bietet u.a. den Vorteil, dass Phänomene beobachtet werden können, die ansonsten bei Ensemblemessungen aufgrund der Mittelung über eine große Anzahl an Molekülen verborgen bleiben würden [138]. Als Beispiel kann hierfür das Fluoreszenzblinken genannt werden. Hierbei kann die Fluoreszenz einzelner Moleküle Variationen in der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität wie etwa unregelmäßige Dunkelperioden aufweisen, die durch den Übergang einzelner Moleküle in einen Zustand (z. B. Triplett-Zustand) auftreten, aus welchem die Moleküle nicht fluoreszieren können [34]. Zusätzlich sind anstelle der durch Ensemblemessungen erhaltenen Mittelwerte die Verteilungen von experimentellen Parametern wie etwa der Emissionswellenlänge zugänglich, die deutlich mehr Informationen beinhalten. Besteht zudem eine Abhängigkeit eines experimentellen Parameters von der unmittelbaren Umgebung des untersuchten Moleküls, so kann das Molekül als lokale Sonde zur Untersuchung dieser Abhängigkeit fungieren.

Für die Untersuchung eines einzelnen Moleküls mit Hilfe der optischen Spektroskopie muss die Bedingung erfüllt sein, dass nur ein Molekül in Resonanz mit dem anregenden Laser steht und dadurch seine Fluoreszenz von anderen Emitttern isoliert werden kann. Es gibt prinzipiell zwei Vorgehensweisen, durch welche diese Bedingung erfüllt werden kann: die spektrale und die räumliche Selektion. Bei kryogenen Temperaturen kann eine spektrale

Selektion stattfinden, wenn sich eine geringe Menge an Molekülen im Fokus des anregenden Lasers befindet und diese schmale Nullphononenlinien aufweisen [138]. Einzelne Moleküle lassen sich dann durch eine ausreichend schmalbandige Anregung gezielt adressieren und spektroskopisch untersuchen, obwohl mehrere Moleküle im Anregungsfokus lokalisiert sind [139]. Bei Experimenten unter Raumtemperaturbedingungen ist eine spektrale Selektion nicht möglich. Daher muss die Separierung der Moleküle bei höheren Temperaturen im Realraum stattfinden. Hierfür muss durch die Probenherstellung gewährleistet sein, dass der räumliche Abstand zwischen den Molekülen auf der Probenoberfläche oder in einer Wirtsmatrix deutlich größer ist als die räumliche Auflösung des Mikroskops. Dann ist aufgrund der räumlichen Selektion der Moleküle z. B. mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop die spektroskopische Untersuchung einzelner Moleküle möglich.

Eine Grundvoraussetzung ist ein hinreichend gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Aufgrund dessen werden im Wesentlichen nur solche Methoden zur einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung angewendet, die auf der Detektion von durch die Moleküle emittierten Photonen basieren. Bei diesen Methoden kann das emittierte und bathochrom⁶ verschobene Emissionslicht mit Hilfe von dichroitischen Strahlteilern und optischen Filtern sehr effektiv vom Anregungslicht getrennt werden [140]. Das zur Untersuchung verwendete Messsystem sollte in der Lage sein, möglichst viele der von der untersuchten Spezies emittierten Photonen detektieren zu können. Dies kann unter anderem durch Verwendung eines Objektivs mit einer hohen numerischen Apertur erreicht werden, welches das Einfangen von Photonen über einen großen Raumwinkel erlaubt. Gleichzeitig verringert ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur das Fokolvolumen, so dass Hintergrundsignale, generiert durch die Emission von Verunreinigungen auf der Probe und/oder durch gestreutes Anregungslicht, minimiert werden können. Ansonsten ist es vorteilhaft, Detektoren mit einer hohen Quantenausbeute und einer niedrigen Dunkelzählrate zu verwenden. Der Verlust von Photonen innerhalb des Emissionsstrahlengangs kann durch spezielle Antireflexbeschichtungen auf optischen Elementen wie z. B. Linsen und Filtern und durch den Einsatz von dielektrischen Planspiegeln mit sehr hohen Reflexionsgraden über einen breiten Wellenlängenbereich minimiert werden.

Abgesehen von den Anforderungen an das Messsystem muss auch das individuelle, zu untersuchende Molekül bestimmte Anforderungen erfüllen, damit seine Fluoreszenz effektiv untersucht werden kann. Neben einem großen Absorptionsquerschnitt sollte das Molekül auch über eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute verfügen. Ebenfalls sollte die Ratenkonstante des Molekül für den Übergang in einen nicht-emittierenden Zustand (Dunkelzustand) sowie die Lebenszeit in diesem Dunkelzustand möglichst gering sein. Darüber hinaus ist eine hohe photochemische Stabilität des Moleküls erforderlich, so dass ausreichend viele Photonen von jedem untersuchten Molekül detektiert werden können, bevor der Prozess des Photobleichens auftritt [141].

⁶Verschiebung in den energetisch niedrigeren, längerwelligen Bereich

2.2.1 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie hat sich gegenüber anderen optischen Fernfeldmethoden als Standardmethode in dem Gebiet der Einzelmolekülspektroskopie durchgesetzt [140]. Sie zeigt im Vergleich zu anderen Methoden ein hohes axiales und laterales Auflösungsvermögen sowie ein sehr gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis [140, 142, 143]. Das konfokale Fluoreszenzmikroskop ist ein wichtiger Bestandteil des in dieser Arbeit verwendeten kombinierten Setups, daher wird sein Prinzip in diesem Unterkapitel kurz skizziert. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen [144, 145].

Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie basiert auf der Ausleuchtung eines beugungslimitierten Bereichs der Probe mit einem fokussierten Anregungsstrahl und der Detektion des Fluoreszenzlichts nach dessen räumlicher Filterung aus dem ausgeleuchteten Bereich. Durch sequentielles Abrastern der Probe in lateraler Richtung kann ein zweidimensionales Fluoreszenzbild (Intensität gegen Ort) generiert werden⁷. In Abbildung 2.11 sind der Aufbau und die Funktionsweise eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops schematisch dargestellt.

Die Fokussierung des Anregungslichts auf die Probe wird mit Hilfe eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur erreicht. Somit wird gewährleistet, dass sich die Anregungswahrscheinlichkeit nur auf einen kleinen Bereich der Strahltaile konzentriert. Zur Ausleuchtung des beugungslimitierten Bereichs der Probe wird eine punktförmige Lichtquelle benötigt. In dieser Arbeit wurde dies durch einen aus einer Glasfaser ausgekoppelten Laserstrahl realisiert, wobei die Glasfaser als Anregungspinhole diente (vgl. Abbildung 3.2 auf S. 43). Das weiter oben erwähnte Objektiv, welches zur Fokussierung des Anregungslichts eingesetzt wird, sammelt ebenfalls das von einem im Fokalvolumen lokalisierten Fluorophor emittierte Fluoreszenzlicht sowie auch das Streulicht aus dem ausgeleuchteten Bereich ein und führt es in Richtung des Detektionssystems (Epifluoreszenz-Geometrie). Das vom Objektiv eingesammelte Licht wird durch einen dichroitischen Strahlteiler geleitet, dessen Reflektions- und Transmissionseigenschaften von der Wellenlänge des Lichts abhängig sind. Dieser Strahlteiler erfüllt in diesem Aufbau zwei Aufgaben: erstens reflektiert er das Anregungslicht in Richtung des Objektivs, damit es auf die Probe fokussiert werden kann; weiterhin separiert es das bathochrom verschobene Fluoreszenzlicht von dem von der Probe zurück reflektierten oder gestreuten Anregungslicht, da der Strahlteiler nur für den Wellenlängenbereich des Fluoreszenzlichts durchlässig ist. Eine effektive Separierung ist ausschlaggebend für das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis in den Einzelmolekülexperimenten. Üblicherweise wird ein weiterer Filter im Detektionsstrahlengang eingebaut, der das zurück reflektierte oder gestreute Anregungslicht mit einer hohen optischen Dichte zusätzlich blockiert. Eine Tubuslinse fokussiert das gefilterte Fluoreszenzlicht in die Zwischenbildebene, in welcher sich ein zweites Pinhole befindetet. Die Fokussierung des Fluoreszenzlichts auf das zweite Pinhole dient der Unterdrückung der Hintergrundfluoreszenz von Molekülen oder Verunreinigungen, die nicht genau im Fokusbereich des Objektivs lokalisiert sind. Die

⁷Durch Abrastern in alle drei Raumrichtungen ist die Erzeugung dreidimensionaler Fluoreszenzbilder möglich.

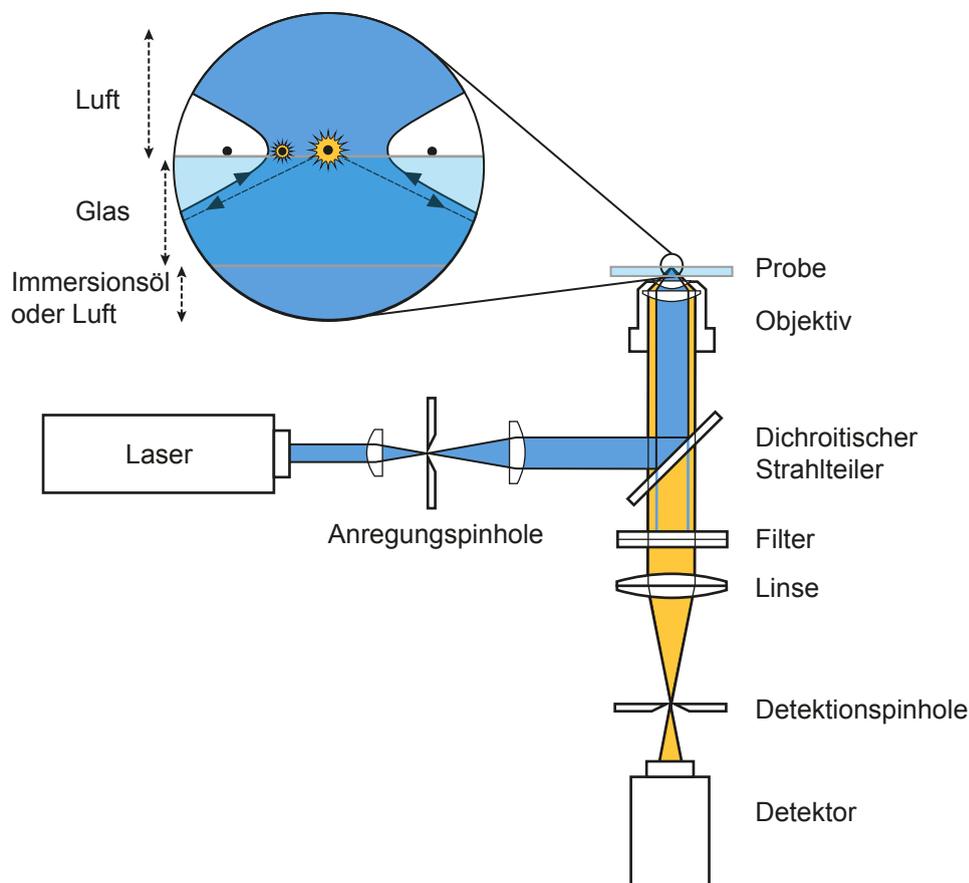


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops mit ∞ -Optik; adaptiert von [146] und [147]. Die kreisförmige Vergrößerung zeigt die Strahlteile des fokussierten Anregungslichts von der Laserquelle. Auf der oberen Grenzfläche zwischen Luft und Glas befinden sich die zu untersuchenden Fluorophore. Es ist ebenfalls möglich, die Fluorophore in einer Polymerwirtsmatrix einzubetten.

Fluoreszenz von axial (entlang der optischen Achse) und lateral versetzten Fluorophoren oder Verunreinigungen wird neben das zweite Pinhole abgebildet und wird somit von dem Detektionssystem nicht registriert. Dadurch kann nur Fluoreszenz, die direkt aus dem Fokalvolumen des Objektivs stammt, das Pinhole passieren. Diese räumliche Filterung wird in Abbildung 2.12 veranschaulicht. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Konfokalmikroskop ersetzte die kleine Detektorfläche einer Avalanche-Photodiode bzw. der enge Fasereingang einer Multimode-Glasfaser des Spektrographen das Detektionsspinhole (siehe Kapitel 3.1.2). In Abbildungen 2.12 und 2.12 sind Bereiche mit kollimierten Anregungs- und Emissionsstrahlen identifizierbar. Die theoretisch beliebig lange Streckenführung des parallelisierten Strahls erlaubt eine hohe Flexibilität im Aufbau, wodurch dieser an das jeweilige Experiment angepasst werden kann.

2.2.2 Auflösungsvermögen

Wenn eine ebene Welle mit Hilfe eines Objektivs oder einer Linse fokussiert wird, kommt es zu einer radialsymmetrischen Intensitätsverteilung mit einem Airy-Muster in der Brenn-

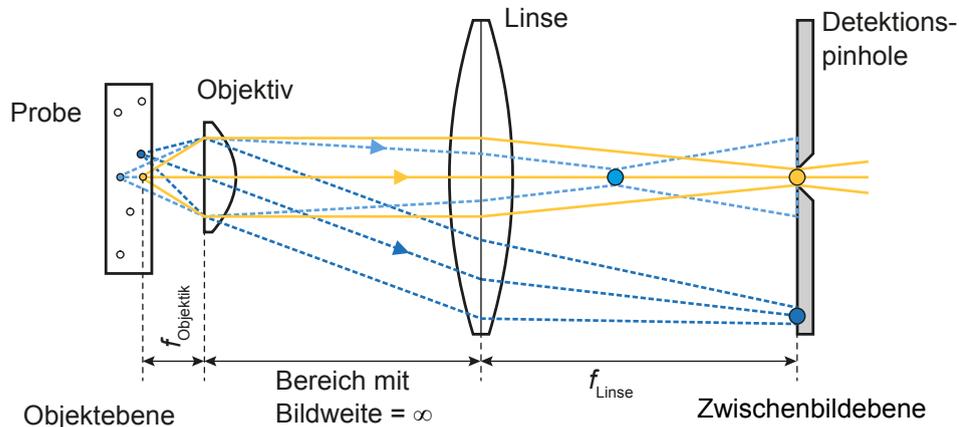


Abbildung 2.12: Schema zur räumlichen Filterung des eingesammelten Fluoreszenzlichts im Konfokalmikroskop nach [147]. Fluoreszenz, die nicht aus dem Fokalvolumen des Objektivs herrührt, wird durch die Lochblende in der Zwischenbildebene effektiv unterdrückt. Die Fluoreszenz des orange dargestellten Fluorophors wird durch eine Linse auf das Detektionspinhole abgebildet. Befindet sich ein Fluorophor nicht im Fokalvolumen der Linse, wird dessen Fluoreszenz durch das Detektionspinhole in der Zwischenbildebene effektiv unterdrückt.

ebene [148]. Infolge des Fehlens einer einfachen analytischen Darstellung der in dem Airy-Muster enthaltenen Bessel-Funktion wird diese praktischerweise durch eine Gauß-Funktion angenähert. Der Fehler, der bei dieser Näherung zustande kommt, ist vernachlässigbar gering [139, 148]. Die resultierende gaußförmige laterale Intensitätsverteilung $I(r)$ ist dann gegeben durch

$$I(r) = I_0 \exp\left(-4 \ln(2) \frac{r^2}{\omega^2}\right), \quad (2.34)$$

wobei I_0 das Maximum der Intensität entlang der optischen Achse ($r = 0$), ω die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) der Gauß-Funktion und r den Abstand zur optischen Achse darstellt. Die Halbwertsbreite hat ihr Minimum ω_0 in der Brennebene. Aus dem Gauß-Fit an die Airy-Funktion kann gezeigt werden, dass die Halbwertsbreite ω_0 in folgendem Zusammenhang mit der Wellenlänge des Anregungslichts λ und der numerischen Apertur NA des Objektivs steht [149]:

$$\omega_0 = 0.496 \frac{\lambda}{NA}. \quad (2.35)$$

Die numerische Apertur ergibt sich aus dem Produkt des Brechungsindex n des Mediums zwischen Brennebene und Objektiv und dem halben Öffnungswinkel α des fokussierten Anregungsstrahls ($NA = n \sin(\alpha)$). Im Vergleich zur lateralen Intensitätsverteilung ist die axiale entlang der optischen Achse weniger auf den Bereich der Strahltaile lokalisiert. Dadurch besitzt das Konfokalmikroskop ein deutlich besseres laterales Auflösungsvermögen

verglichen mit seinem axialen Auflösungsvermögen. Eine genauere Beschreibung hierfür kann in der Literatur gefunden werden [144].

Der geringste Abstand zweier Lichtpunkte Δr_{\min} , bei welchem diese noch als aufgelöst gelten, wird durch das Rayleigh-Kriterium [137] definiert. Nach diesem Kriterium ist die Grenze des Auflösungsvermögens erreicht, wenn das Maximum des einen Airy-Musters im Minimum des anderen liegt. Ist der Abstand zwischen den beiden Lichtpunkten geringer, so gelten sie nicht mehr als aufgelöst. Daraus ergibt sich folgende Bedingung für den kleinsten mit einem Lichtmikroskop noch auflösbaren lateralen Abstand Δr_{\min} zweier Lichtpunkte [137]:

$$\Delta r_{\min} = 1.22 \omega_0 = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.36)$$

Das im konfokalen Mikroskop verwendete Detektionspinhole bewirkt eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens um den Faktor $\sqrt{2}$, wenn die Größe des Detektionspinholes so gewählt wird, dass sie dem Zentralpeak des Airy-Musters in der Zwischenbildebene entspricht [145]:

$$\Delta r_{\text{konf}} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_{\min} = 0.43 \frac{\lambda}{NA} \quad (2.37)$$

3 | Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden der experimentelle und technische Hintergrund der Kombination aus Rasterkraft- und konfokalem Fluoreszenzmikroskop beschrieben. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der Bestandteile der einzelnen Mikroskope sowie die Erklärung einiger relevanter technischer Details. Dazu gehören die gegenseitige Ausrichtung von Objektivfokus und AFM-Spitze, als auch die Charakterisierung der mechanischen und thermischen Stabilität des gesamten Aufbaus. Anschließend wird auf die Präparation und Eigenschaften spezieller transparenter Substrate eingegangen, die im Rahmen der gemeinsamen Nutzung beider Mikroskope Verwendung fanden. Darauf folgt die Vorstellung von speziellen Messmethoden, die Experiment übergreifend Anwendung fanden.

3.1 Kombiniertes Aufbau aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop

Das zentrale Messinstrument in dieser Arbeit ist eine Kombination aus einem Rasterkraft- und einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop. Sowohl das Rasterkraft- als auch das Konfokalmikroskop sind eigenständige Systeme, die komplett unabhängig voneinander betrieben werden können. Aus diesem Grund werden beide Mikroskope zunächst getrennt voneinander vorgestellt, bevor die Verknüpfung beider Systeme über die Beschreibung des simultanen Rasterbetriebs, der elektronischen Signalverarbeitung und Ansteuerung hergestellt wird. In Abbildung 3.2 auf Seite 43 ist der gesamte Aufbau schematisch dargestellt.

3.1.1 Rasterkraftmikroskop

Das im kombinierten Aufbau verwendete Rasterkraftmikroskop ist das Modell „MFP-3D“ der Firma Asylum Research. Es besteht, wenn es auf die wichtigsten Komponenten reduziert wird, aus einem Messkopf und einem piezogetriebenen Verschiebetisch. Diese beiden Komponenten sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Messkopf beinhaltet unter anderem die Cantilever-Halterung, das gesamte Lichtzeigersystem¹, ein Piezoelement, das sich in z-Richtung ausdehnen kann, und einen Sensor, der die Ausdehnung des Piezoelements detektiert. Die Lichtquelle für das Lichtzeigersystem ist eine Superlumineszenzdiode mit

¹Das Lichtzeigersystem besteht aus verschiedenen optischen Bauteilen, einer Lichtquelle und einem optischen Positionssensor.

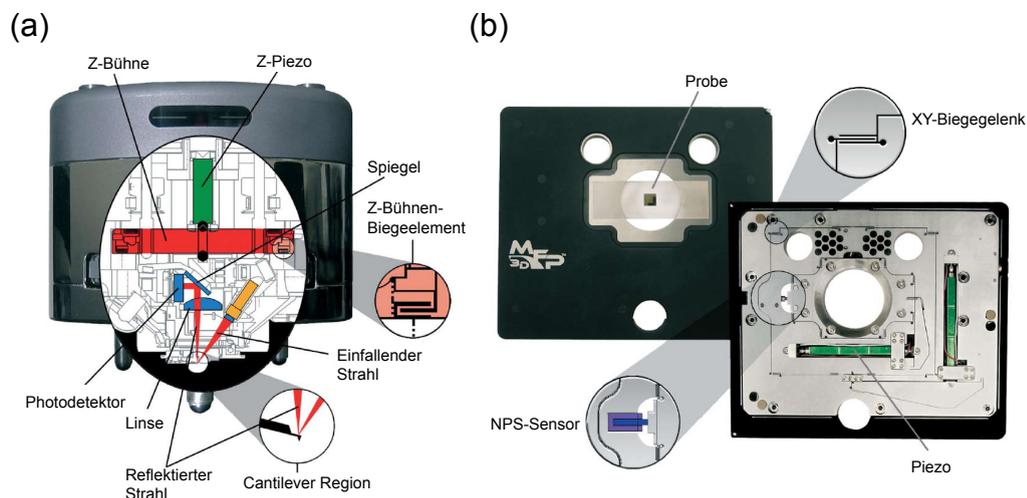


Abbildung 3.1: Darstellung des Messkopfes (a) und des Verschiebetisches (b) des Rasterkraftmikroskops „MFP-3D“. Die relevanten Bestandteile der beiden Komponenten sind hervorgehoben. Die Abbildungen stammen vom Hersteller [150].

einem Emissionsmaximum von 860 nm. Ihre Leistung beträgt ca. 0.78 mW [151]. Aufgrund des breitbandigen Spektrums der Infrarot-Diode wurde ein Bandpassfilter (ET-Bandpass 850/30, AHF) vor die Superlumineszenzdiode gesetzt, um das Rasterkraftmikroskop in Kombination mit einem optischen Mikroskop betreiben zu können. Der Bandpassfilter weist eine hohe Transmission für den Wellenlängenbereich von 837 nm bis 866 nm [152] auf und schwächt Licht außerhalb dieses Wellenlängenbereichs um einen Faktor von 10^7 ab. Dadurch wird der spektrale Bereich der Diodenemission soweit eingeschränkt, dass das restliche Infrarotlicht im Emissionsstrahlengang des Konfokalmikroskops (siehe Kapitel 3.1.2) effektiv mit einem Kurzpassfilter blockiert werden kann. Als optischer Positionssensor zur Detektion der Cantilever-Bewegung wird eine Vier-Segment-Photodiode verwendet, die die Verbiegung des Cantilevers sowohl in axialer als auch in lateraler Richtung detektieren kann.

Das Piezoelement im Messkopf, welches für die Höhensteuerung des Cantilevers benötigt wird, kann sich um maximal 15 μm ausdehnen. Die Nichtlinearität des Piezoelements wird vom Hersteller mit weniger als 0.05%, bezogen auf die gesamte Verfahrstrecke, angegeben [150]. Der Sensor, der die Ausdehnung des Piezoelements überwacht, weist ein Rauschen von weniger als 0.25 nm [150] innerhalb einer Bandbreite von 0.1 Hz - 1 kHz auf ².

Der Messkopf ist technisch nicht dafür ausgelegt, die Probe in x- und y-Richtung zu rastern. Aufgrund dessen kommt ein Verschiebetisch zum Einsatz, der die Probe relativ zur AFM-Spitze, die am Messkopf befestigt ist, in x- und y-Richtung mit Hilfe von zwei Piezoelementen verschieben kann. Eine präzise Positionsüberwachung der Probe wird hierbei durch die Verwendung von zwei Sensoren erreicht, die die Ausdehnung der beiden Piezoelemente

²An dieser Stelle ist zu beachten, dass das Höhensignal, welches zum Aufbau des Höhenbildes ausgelesen wird, üblicherweise nicht vom z-Sensor stammt, sondern die angelegte Spannung des Piezoelements ist, die zu einer metrischen Distanz umskaliert wird. Für sehr kleine Höhenunterschiede bzw. Verfahrswege (< 10 nm) ist die Nichtlinearität des Piezoelements vernachlässigbar. Als z-Rauschen des Piezoscanners gibt der Hersteller einen Wert von 0.06 nm [150] an.

in einem geschlossenen Regelkreis überwachen und korrigieren. Laut Herstellerspezifikation [150] ermöglichen die Piezoelemente des x,y-Scanners eine Rasterung der Probe im geschlossenen Regelkreis um eine Strecke von 90 μm in beide Raumrichtungen. Die Nichtlinearität der Scanner beträgt bei voller Scanlänge weniger als 0.5%. Das Sensorrauschen wird mit 0.5 nm innerhalb einer Bandbreite von 0.1 Hz - 1 kHz angegeben [150].

In der großen, runden Aussparung des Verschiebetisches (siehe Abbildung 3.1) wurde ein selbst angefertigter Probenhalter aus Messing eingesetzt, der über zwei Magnete stabil auf dem Verschiebetisch fixiert wird. Der Probenhalter besitzt ebenfalls eine runde Aussparung, in welche ein Deckgläschen mit einem Durchmesser von 20 mm passt. Das Deckgläschen wird am Probenhalter mit drei mechanischen Klemmen eingespannt.

Die Steuerung des Rasterkraftmikroskops erfolgt durch einen digitalen Controller, der über eine USB-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden ist. Im Controller arbeiten sechs schnelle 16-bit Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler) (1x 5 MHz, 5x 100 kHz). Der 5 MHz A/D-Wandler wird aufgrund seiner hohen Geschwindigkeit und Präzision ausschließlich für die Verarbeitung des Signal des optischen Positionssensors (OPS) verwendet. Von den anderen fünf Wandlern werden drei für das Auslesen der x,y,z-Sensoren der Piezoscanner benötigt. Die restlichen zwei Wandler stehen für weitere Analogeingänge bereit, die zusätzliche Signale, wie z. B. die gemessene Fluoreszenzintensität, während des Rastervorgangs verarbeiten können. Dadurch ist die direkte Zuordnung des externen Signals mit der Position der Rastersonde während der Rasterung möglich, womit eine nachträgliche Synchronisierung der externen Signale nicht notwendig ist. Drei 24-bit Digital-Analog-Wandler (D/A-Wandler) liefern die Arbeitsspannung (-10 V bis 150V) für die drei Piezoscanner mit einer μV -Auflösung, was eine hochpräzise Positionierung in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Des Weiteren sind im Controller je zwei digitale Lock-in-Verstärker und direkte digitale Synthesizer (DDS) verbaut, die eine Simultananregung des Cantilevers mit mehreren Frequenzen ermöglichen [153]. Die Regelkreissteuerung der Piezoscanner wird von einem digitalen Signalprozessor (DSP, 80 MHz) übernommen. Die Ansteuerung des Controllers und des Rasterkraftmikroskops geschieht durch eine auf der Software IGOR PRO (Version 6.04, Wavemetrics) basierenden Benutzeroberfläche, die von Asylum Research (Version 090909-0308) bereitgestellt wird.

Es wurden verschiedene Maßnahmen getroffen, um das Rasterkraftmikroskop vor störenden externen Einflüssen - dazu zählen mechanische Schwingungen und Temperaturschwankungen - zu isolieren. Eine detaillierte Beschreibung der dazugehörigen Komponenten und eine Charakterisierung des Hintergrundrauschens des Rasterkraftmikroskops sowie die Stärke der thermischen Drift sind im Kapitel 3.1.5 zu finden.

Bei allen Messungen, in denen das Rasterkraftmikroskop eingesetzt wurde, kamen kristalline Silizium-Cantilever (AC240TS, Olympus) zum Einsatz. Die Kenndaten dieses Cantilever-Typs sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Dieser bestimmte Typ von Cantilever ist unter mehreren Gesichtspunkten sehr für den Einsatz in einer Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie geeignet. An erster Stelle zeigt Silizium als Cantilever- und Spitzen-

Tabelle 3.1: Kenndaten des verwendeten Cantilever-Typs.

AC240TS (Olympus)	
Resonanzfrequenz / kHz	70 (50 - 90)
Federstärke / Nm^{-1}	2 (0.6 - 3.5)
Länge x Breite x Dicke / μm	240 x 40 x 2.3
Form	rechtwinklig
Reflektionsbeschichtung	Aluminium (nur Rückseite)
Spitzenradius / nm	7
Spitzenform	tetraedrisch
Spitzenhöhe / μm	14
Material (Cantilever/Spitze)	Silizium/Silizium

material im Gegensatz zu Siliziumnitrid keine Eigenfluoreszenz [39, 154]. Die Abwesenheit der Eigenfluoreszenz der Silizium-Cantilever rührt sehr wahrscheinlich von der indirekten Bandlücke der Silizium-Einkristalle her [95]. Im Vergleich dazu zeigen sowohl amorphes Silizium als auch Siliziumnitrid eine starke Photolumineszenz [39, 155, 156]. Daher sind Cantilever bestehend aus Siliziumnitrid für einen Einsatz im Rasterkraftmikroskop in Kombination mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop nicht geeignet. Die Tatsache, dass die tetraedrischen Spitze bei diesem Typ von Cantilever am Ende des Cantilevers befestigt ist, vereinfacht darüber hinaus die gegenseitige Ausrichtung von Objektiv und AFM-Spitze - näheres dazu folgt in Kapitel 3.1.4.

Neben der Materialart und der Geometrie des Cantilevers ist die Entscheidung über die mechanischen Eigenschaften - Resonanzfrequenz und Federkonstante - von großer Relevanz im Hinblick auf das zu untersuchende System und die anzuwendende Messmethode. Für den intermittierenden Modus werden typischerweise Cantilever eingesetzt, deren Resonanzfrequenz und Federkonstante in einem Bereich von 70 kHz und 2 Nm^{-1} bis 300 kHz und 42 Nm^{-1} liegen. Harte Cantilever mit einer Federstärke von 42 Nm^{-1} haben gegenüber den weicheren Cantilevern den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer höheren Schwingungsgüte - 500 gegenüber 100 unter Standardbedingungen - eine höhere Empfindlichkeit im intermittierenden Modus aufweisen. Dem gegenüber steht jedoch der große Vorteil der weichen Cantilever, dass sie sich im Gegensatz zu den harten Cantilevern sehr gut eignen, um Kraftversatzkurven zu messen. Bei größer werdenden Federkonstanten nimmt die Sensitivität der Kraftmessung stark ab, da die Auslenkung bei gleicher Kraft immer kleiner wird. Unter Berücksichtigung, dass die Cantilever sowohl im intermittierenden Modus als auch für Kraftversatzkurven genutzt werden sollten, wurden die weichen Cantilever gegenüber den härteren bevorzugt. Darüber hinaus ist es vor allem bei der Untersuchung von weichen Materialien wie z. B. Polymeren generell von Vorteil, wenn die repulsive Interaktion zwischen der Spitze und dem zu untersuchenden System beim Rastern möglichst gering ist, um eine Beschädigung des weichen Materials und der AFM-Spitze zu vermeiden.

3.1.2 Konfokales Fluoreszenzmikroskop

In Abbildung 3.2 ist neben dem Rasterkraftmikroskop auch der Aufbau des konfokalen Fluoreszenzmikroskops schematisch dargestellt.

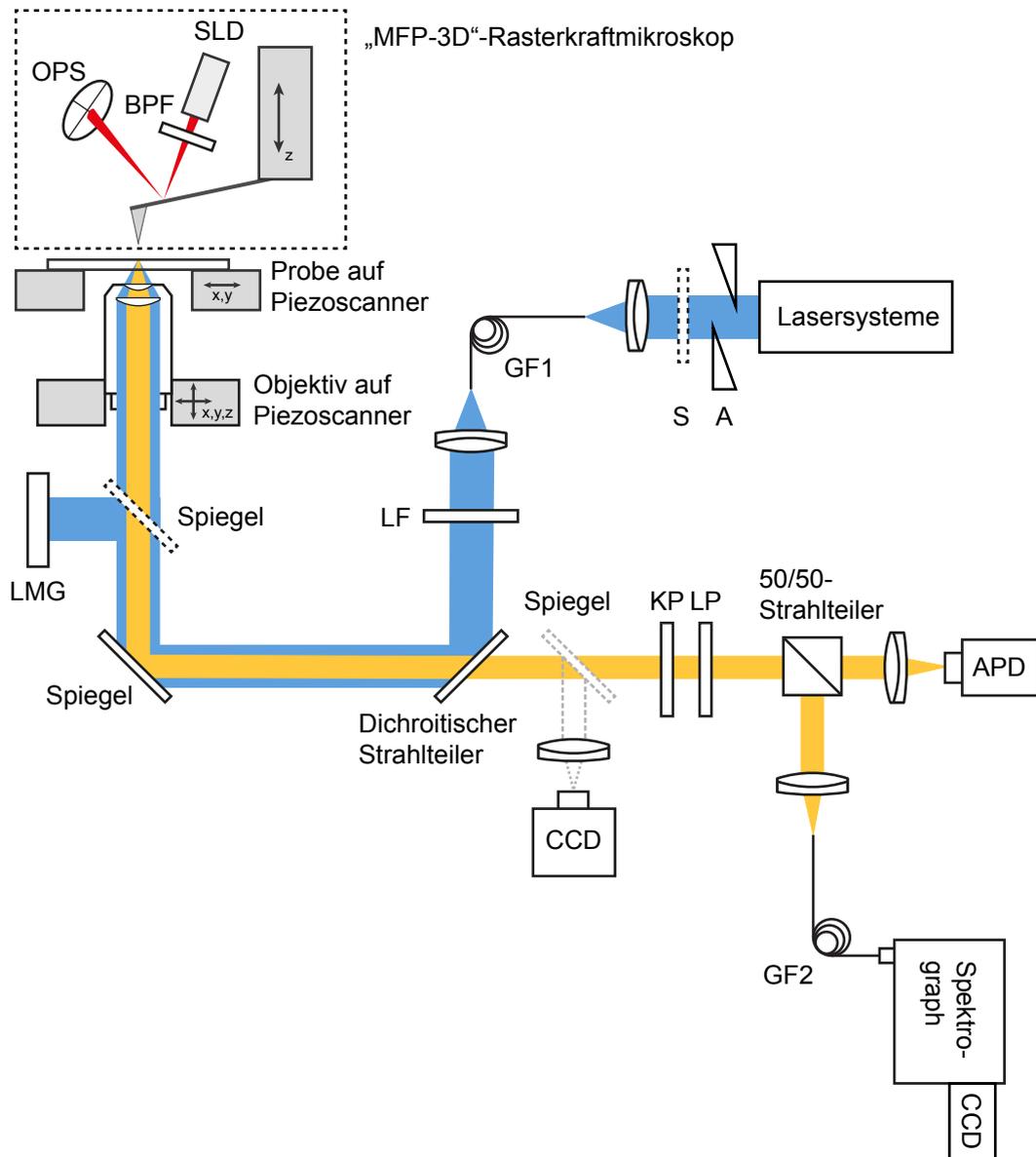


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der verwendeten Kombination aus Rasterkraft- und konfokalem Fluoreszenzmikroskop. OPS: Optischer Positionssensor, BPF: Bandpassfilter, SLD: Superlumineszenzdiode, LMG: Leistungsmessgerät, LF: Laserlinienfilter, GF1: Singlemode Glasfaser, S: Shutter, A: Keilabschwächer, CCD: Charged Coupled Device-Kamera, KP: Kurzpassfilter, LP: Langpassfilter, APD: Lawinenphotodiode, GF2: Multi-mode Glasfaser. Die Komponenten, die gestrichelt dargestellt sind (bis auf das Rasterkraftmikroskop), können bei Bedarf in den Strahlengang geklappt werden. Für die jeweiligen Experimente wurden unterschiedliche Filterkombinationen und Dichroiten verwendet.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.2: Übersicht der verwendeten Anregungslichtquellen. OPSL steht für optisch gepumpter Halbleiterlaser (optically pumped semiconductor laser).

λ / nm	Modus	Lasertyp	Bezeichnung und Hersteller
470	p	Diode	LDH-P-C-470 + PDL 800-B <i>Picoquant</i>
488	cw	OPSL	Sapphire 488-50 <i>Coherent</i>
635	cw	Diode	LPS-635-FC <i>Thorlabs</i>
635	p	Diode	LDH-P-C-635B + PDL 800-B <i>Picoquant</i>

Anregungsquellen

Als Anregungsquelle wurden verschiedene Lasersysteme verwendet, die zusammengefasst in Tabelle 3.2 aufgelistet sind. Dabei wurden die Laser nach ihrer Anregungswellenlänge sortiert. Es ist ebenfalls angegeben, ob sie im gepulsten Modus (p, *pulsed*) oder im Dauerstrichmodus (cw, *continuous wave*) verwendet wurden. Für eine gepulste Anregung bei 470 nm wurde ein Halbleiterlaser (LDH-P-C-470) von Picoquant eingesetzt, der mittels eines Lasertreibers (PDL-800B, Picoquant) angesteuert wurde. Der Laser erlaubt eine Einstellung der Pulsfrequenz zwischen 2.5 MHz bis 40 MHz bei einer maximalen Leistung von 1 mW. An dieser Stelle muss beachtet werden, dass sich das zeitliche und spektrale Verhalten der Pulse mit Variation der Anregungsleistung verändert. So weist der Laser bei einer Wiederholrate von 40 MHz und einer Anregungsleistung von 0.3 mW eine Pulsbreite von weniger als 90 ps auf, welche durch Erhöhung der Leistung auf 1 mW um mehrere 100 ps zunimmt.

Die Dauerstrich-Anregung bei einer Wellenlänge von 488 nm wurde durch einen optisch gepumpten Halbleiterlaser (optically pumped semiconductor laser, OPSL) der Firma Coherent realisiert. Im Gegensatz zu konventionellen Halbleiterlasern erfolgt hier die Anregung des Lasers nicht elektrisch, sondern optisch durch einen Pumplaser. Der in dieser Arbeit verwendete OPSL besaß eine maximale Ausgangsleistung von 50 mW.

Für eine Anregung von 635 nm wurden insgesamt zwei verschiedene Halbleiterlaser eingesetzt - ein gepulster Halbleiterlaser vom Hersteller Picoquant (LDH-P-C-635B) und ein Dauerstrich-Halbleiterlaser der Firma Thorlabs (LPS-635-FC). Der Dauerstrich-Laser erreicht eine Leistung von 3.5 mW und liegt als „Pigtail“-Variante vor, was bedeutet, dass das Laserlicht des Halbleiters direkt in eine Singlemode-Glasfaser eingekoppelt wird. Der gepulste Halbleiterlaser, welcher aus der gleichen Baureihe stammt wie die 470 nm-Anregungsquelle, wird ebenfalls über einen Lasertreiber (PDL-800B, Picoquant) angesteuert. Für seine Pulsbreite liegt ebenfalls eine Abhängigkeit zur Anregungsleistung vor.

Anregungs- und Emissionsstrahlengang

Der faserbasierte Aufbau des Konfokalmikroskops erlaubte eine räumliche Trennung der Anregungsquellen vom restlichen Teil des Mikroskops. Dadurch konnte eine Reduktion von Störgeräuschen - ausgehend von den Lasern bzw. deren Netzteilen - erreicht werden, was für die gleichzeitige Verwendung des Rasterkraftmikroskops notwendig war. Bevor das Anregungslicht in eine Singlemode-Glasfaser eingekoppelt wurde, passierte es einen Keilabschwächer, der eine Feineinstellung der Anregungsleistung ermöglichte, und einen Shutter, der den Strahl blockieren konnte, um eine Bestrahlung der Probe zeitlich zu begrenzen. Bis auf den Fall der Nutzung des 635 nm - Dauerstrichlasers, der seine eigene Singlemode-Glasfaser besaß, wurde eine Singlemode-Glasfaser (FTO30 PMC 480, Fujikura) mit einer *cut-off*-Wellenlänge von 470 nm verwendet. Die Verwendung einer Singlemode-Glasfaser beschränkt das Laserlicht auf eine $TEM_{0,0}$ -Mode und somit auf ein symmetrisches, gaußförmiges Intensitätsprofil. Das Ende der Glasfaser diente als Punktlichtquelle im konfokalen Aufbau. Das Anregungslicht wurde - nach Austritt aus dem Glasfaserende - mit Hilfe einer achromatischen Linse ($f = 35$ mm) kollimiert und durch einen schmalen Bandpassfilter spektral aufgereinigt. Aufgrund des breiten Emissionsspektrums der Halbleiterlaser ist eine spektrale Verengung des Laserlichts notwendig, um eine effektive Filterung des Anregungslichts im Emissionsstrahlengang später zu ermöglichen. Der schmale Bandpassfilter kann hierbei auch andere unerwünschte Wellenlängen, die unter anderem von Faserfluoreszenz herrühren, aus dem Anregungsstrahlengang entfernen.

Über einen dichroitischen Strahlteiler, der wellenlängenabhängig Licht transmittiert oder reflektiert, wurde der Anregungsstrahl auf ein Objektiv geleitet, während bathochrom verschobenes Emissionslicht diesen Dichroiten passieren konnte. Hierbei erfüllte das Objektiv sowohl die Aufgabe, Anregungslicht auf die Probe zu fokussieren, als auch Emissionslicht aus einem begrenzten Fokusvolumen zu sammeln. Insgesamt wurden zwei verschiedene Objektive eingesetzt. Zuerst wurde ein Ölimmersionsobjektiv (Planapochromat, 100x, NA=1.4, Zeiss) verwendet, bei dem das Immersionsöl ($n = 1.518$) den Raum zwischen Objektiv und Probe ausfüllte. Die mechanische Kopplung zwischen Objektiv und der Probe über das Immersionsöl begünstigte die Übertragung externer Schwingungen auf die Bewegung des Cantilevers und führte zu einer Einschränkung der Höhengauflösung, was bei sehr flachen Proben (< 1 nm) ein störender Faktor war. Eine nähere Beschreibung dazu ist in Kapitel 3.1.5 zu finden. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde zur Reduzierung des Hintergrundrauschens des Rasterkraftmikroskops bei Messungen von einzelnen konjugierten Polymeren auf ein Luftspaltobjektiv (EC Plan-Neofluar, Zeiss, 0.95 NA) zurückgegriffen.

Das Objektiv war auf einem Piezoscanner (Tritor 102 SG, Piezosystem Jena) montiert, der das Objektiv in alle drei Raumrichtungen verfahren konnte - um 80 μm im geschlossenen Regelkreis und um 100 μm im offenen Regelkreis. Die Ausdehnung des Piezoscanners in z-Richtung wurde zur Fokussierung des Anregungsstrahles auf die Probe ausgenutzt. Dabei konnte über eine in den Strahlengang zuschaltbare CCD-Kamera (SPC900NC, Philips) die Reflexion des Anregungslichts an der Substrat/Luft-Grenzfläche beobachtet werden. Die

3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.3: Übersicht der verwendeten Filterkombinationen. Angegeben sind die Anregungswellenlänge λ_{ex} , Anregungsfilter (AF), Dichroiten (DS) und Langpassfilter (LPF) für die entsprechenden untersuchten Fluorophore. Die mit ^a gekennzeichneten Filter wurden von der Firma Semrock und die mit ^b gekennzeichneten Filter von der Firma Chroma hergestellt.

$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	AF	DS	LPF	Fluorophor
470	z470/635 ^b	z488 DCLP ^b	LP01 488RU ^a	Halbleiternanokristalle
470	z470/635 ^b	510 DCXRU ^b	LP01 488RU ^a	MEH-PPV
488	z488/10 ^a	510 DCXRU ^b	LP01 488RU ^a	MEH-PPV
635	z635/10x ^b	LPD01-633-RS ^a	LP 647RU ^a	TDI-4PDI

laterale Bewegung des Piezoscanners konnte einerseits zur Positionierung des Objektivs relativ zur AFM-Spitze genutzt werden, andererseits ermöglichte es auch die Rasterung einer Fläche, um ein zweidimensionales Fluoreszenzbild aufzuzeichnen, wenn das Konfokalmikroskop unabhängig vom Rasterkraftmikroskop betrieben werden sollte. Die Ansteuerung des Objektiv-Piezoscanners erfolgte durch ein ADwin-Gold-System (Jäger), welches durch ein in der Arbeitsgruppe auf der Software-Umgebung LabVIEW (National Instruments) basiertes, selbst geschriebenes Programm kontrolliert wird.

Die Probe wurde an dem Piezotisch des Rasterkraftmikroskops befestigt. Über eine kleine seitliche Öffnung des Probenhalters konnte die Probe mit einem Inertgas (Argon) umspült werden, um Sauerstoff-induziertes Photobleichen zu reduzieren. Dabei wurde der Volumenstrom des Gases auf 0.1 L/min reguliert. Ein höherer Volumenstrom hätte eine Störung der Cantilever-Schwingung zur Folge gehabt. Direkt vor dem Objektiv konnte ein Spiegel mit Hilfe eines Servomotors (HS 5245, Hitec) in den Strahlengang eingeklappt werden, der das Anregungslicht auf ein Leistungsmessgerät (Powermeter PM 100, Thorlabs) ablenkte. So war es möglich, die Leistung des Anregungslichts abzufragen.

Zur Verhinderung der Detektion des zurückgestreuten Anregungslichts im Emissionsstrahlengang wurde ein optischer Langpassfilter hinter den dichroitischen Strahlteiler aufgestellt. Dieser Filter ergänzte die Filterfunktion des dichroitischen Strahlteilers, der aufgrund seiner optischen Dichte im Bereich der Anregungswellenlänge keine ausreichende Blockierung des Anregungslichts für Einzelmolekülexperimente bietet. In Tabelle 3.3 sind die Kombinationen der optischen Filter zusammen mit den jeweils untersuchten Fluorophoren angegeben. Als weiterer optischer Filter wurde in allen Experimenten, bei denen das Rasterkraftmikroskop zum Einsatz kam, ein Kurzpassfilter (FF01 770SP, Semrock) dem Emissionsstrahlengang hinzugefügt, um das Infrarotlicht der Superlumineszenzdiode des Rasterkraftmikroskops herauszufiltern.

Das optisch gefilterte Fluoreszenzlicht wurde anschließend durch einen polarisationsunabhängigen 50:50-Strahlteilerwürfel geteilt und jeweils auf zwei achromatische Linsen ($f = 75 \text{ mm}$) weitergeleitet, die das Fluoreszenzlicht auf eine Lawinenphotodiode (APD, *avalanche photodiode*) und auf ein Faserende einer Multimode-Glasfaser (AFS-105/125, $\varnothing = 105 \text{ }\mu\text{m}$) fokussierten, die das Mikroskop mit einem Spektrographen verband. Die

kleine Detektorfläche der Lawinenphotodiode fungierte dabei prinzipiell als Lochblende in der Bildebene. Der Spektrograph mit angeschlossener EMCCD (*electron multiplying charge coupled device*)-Kamera wurde räumlich vom restlichen Setup getrennt. Dies hatte zwei Gründe: Erstens entstand durch die Lüftung der Kameraelektronik ein Störgeräusch, welches für eine Nutzung im Kombination mit der Rasterkraftmikroskop zu einem erhöhtem Hintergrundrauschen im Höhsignal geführt hätte und zweitens war die Auflagefläche des Vibrationsisolationstischs, auf welchem der gesamte Aufbau stand (siehe Kapitel 3.1.5), zu klein, um zusätzlich den Spektrographen mitsamt Kamera zu fassen. Die Einkoppeleffizienz in die Glasfaser lag bei etwa 70%.

Das laterale Auflösungsvermögen des optischen Mikroskops wurde anhand von zweidimensionalen Fluoreszenzbildern bestimmt und zur Berechnung der Bestrahlungsstärke (I_0) am Ort der Fluorophore verwendet. Die zweidimensionale Verteilung des Fluoreszenzlichts (Fluoreszenzspots) entspricht näherungsweise der Intensitätsverteilung des Anregungslichts, da die räumliche Ausdehnung der in dieser Arbeit untersuchten Fluorophore gegenüber der Größe des beugungslimitierten Anregungsfokus deutlich kleiner ist. Die Bestrahlungsstärke (I_0) kann mit der Halbwertsbreite ω_0 des Spots und der unmittelbar vor dem Objektiv gemessenen Anregungsleistung P_0 nach folgender Gleichung abgeschätzt werden:

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

Hierbei ist $\eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{ex}})$ der wellenlängenabhängige Transmissionsgrad des Mikroskopobjektivs. Die in dieser Arbeit angegebenen Bestrahlungsstärken wurden nach der obigen Gleichung berechnet.

Detektoren

Im Detektionsstrahlengang wurde das Fluoreszenzlicht zur spektralen und zeitlichen Analyse mit einem 50:50 Neutralstrahlteiler aufgespalten. Für die Analyse wurden verschiedene Detektoren verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Für die zeitlich aufgelösten Fluoreszenzintensitäten wurde eine Lawinenphotodiode verwendet und für die spektral aufgelöste Emission eine EMCCD-Kamera.

Lawinenphotodiode:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lawinenphotodiode des Typs SPCM-AQR-14 (Perkin Elmer) zur zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenz verwendet. Dieser Typ von Photodiode zeichnet sich durch seine hohe Quanteneffizienz (ca. 65% bei 650 nm) aus. Aufgrund der großen Detektorfläche mit einem Durchmesser von 170 μm wird bei der Verwendung einer Linse mit kurzer Brennweite ($f = 75 \text{ mm}$) im Parallelstrahlengang des Konfokalmikroskops beim Fokussieren des Emissionslichts nicht die gesamte Detektorfläche ausgeleuchtet. Die Totzeit des Sensors beträgt typischerweise 50 ns. Die Dunkelzählrate liegt bei ca. 100 cts/s. Das zeitliche Auflösungsvermögen wurde im verwendeten Aufbau in Übereinstimmung

mit den Herstellerdaten zu 500 ps bestimmt. Dieser Typ von Lawinenphotodiode weist eine Verschlechterung der zeitlichen Auflösung auf, wenn sich die Fokusposition nicht im Zentrum der Detektorfläche befindet. Dies geschieht bei einer kompletten Ausleuchtung des Sensors, wodurch sich eine zeitliche Auflösung von 690 ps ergeben kann [157]. Als Ausgangssignal liefert die Lawinenphotodiode pro detektiertem Photon einen TTL-Puls (Transistor-Transistor-Logik).

Zeitaufgelöste Messungen: Durch Festhalten der Position des Anregungsfokus am Ort eines einzelnen Emitters können mit der Lawinenphotodiode Fluoreszenzzeitspuren (Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit) aufgezeichnet werden. Hierbei werden die emittierten Photonen von einem verwendeten digitalen Zählmodul innerhalb einer festgelegten Zeitspanne (Binzeit) gezählt und an einen externen Messrechner weitergegeben. Die zeitliche Auflösung dieser Fluoreszenzzeitspuren ist von dem digitalen Zählmodul abhängig. Üblicherweise wird hierfür ein ADwin-Gold-System verwendet, wenn das optische Mikroskop unabhängig vom Rasterkraftmikroskop betrieben wird. Dessen Zeitauflösung ist lediglich auf den μs -Bereich beschränkt, was eine deutlich bessere Zeitauflösung als Fluoreszenzspektren darstellt, aber für Messungen von Fluoreszenzabklingkurven zu langsam ist. Für diese ist eine Zeitauflösung im Subnanosekundenbereich nötig.

Um diese Zeitauflösung zu erreichen, wurde die Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) angewendet, welche die Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern in einem Zeitbereich von einigen ps bis mehreren hundert ns [158] erlaubt. Die Technik basiert auf der wiederholten Detektion einzelner Fluoreszenzphotonen und der Aufzeichnung ihrer Ankunftszeiten im Rahmen eines Start-Stop-Experiments. In diesem Zusammenhang wird zwischen der Mikrozeit, die den Zeitraum zwischen dem Anregungspuls eines gepulsten Lasers (Startsignal) und einem detektiertem Photon (Stop-Signal) darstellt, und der Makrozeit unterschieden, welche die Zeit der Detektion des Photons in Relation zum Start des Experiments stellt. Aus den Mikrozeiten lassen sich durch Histogrammisierung die Fluoreszenzabklingzeiten und aus den Makrozeiten die Fluoreszenzzeitspuren extrahieren.

Für die Umsetzung dieses Prinzips ist die Nutzung eines TCSPC-Moduls (PicoHarp300 oder HydraHarp400, PicoQuant) notwendig, das eine zeitliche Auflösung von 4 ps (PicoHarp) bzw. 1 ps (HydraHarp) bietet. Wie bereits weiter oben erwähnt, war die Zeitauflösung des Aufbaus aufgrund der verwendeten Lawinenphotodiode auf 500 ps beschränkt. Im Experiment wurden die Daten im TTTR (*time-tagged time-resolved*)-T3-Modus aufgezeichnet. In diesem Modus werden sowohl die Mikrozeiten, als auch die Makrozeiten gespeichert, so dass aus den gespeicherten Daten sowohl Fluoreszenzabklingkurven als auch Fluoreszenzzeitspuren extrahierbar sind. Die hierbei aufgezeichneten Zeitspuren sind essentiell, um eine zeitliche Synchronisation mit den zeitgleich aufgenommenen Emissionsspektren (via Spektrograph und EMCCD-Kamera) zu ermöglichen.

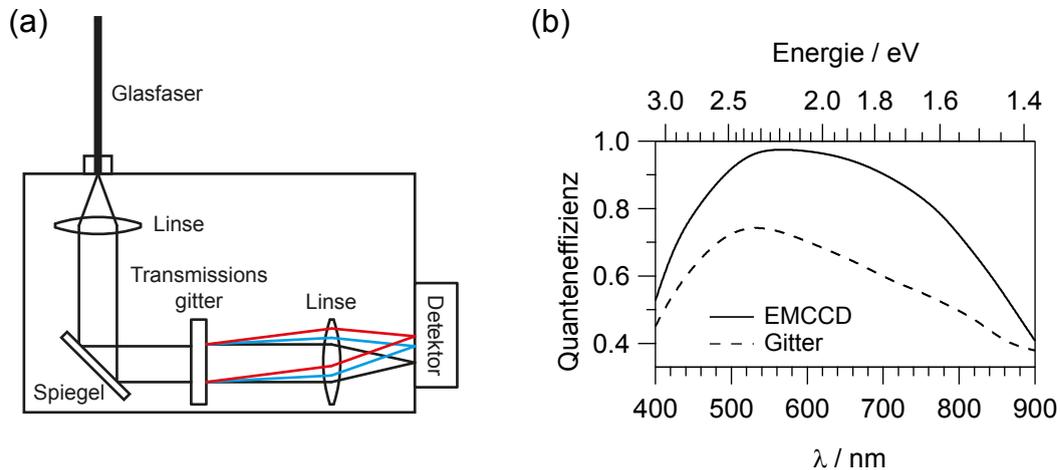


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des Spektrographen und (b) Quanteneffizienz des Transmissionsgitters des Spektrographen und der EMCCD-Kamera. Die Kenndaten stammen vom jeweiligen Hersteller [159, 160].

Spektrograph mit angehängter EMCCD-Kamera:

Zur spektralen Analyse des Emissionslichts wurde ein Spektrograph eingesetzt, der von Dr. G. Hinze gebaut wurde (siehe Abb. 3.3(a)), mit angehängter EMCCD-Kamera (ProEm 512, Princeton Instruments). Hierbei wurde das Emissionslicht, nach Austritt aus der Multimode-Glasfaser und darauffolgender Kollimation, an einem Transmissionsgitter (300 Linien/mm, Stufenwinkel: 17.5° , Mittenwellenlänge: 520 nm) dispersiert und mit Hilfe der EMCCD-Kamera orts aufgelöst detektiert. Die sensitive Fläche der EMCCD-Kamera mit der Größe von $8.2 \times 8.2 \text{ mm}^2$ ist in 512×512 quadratische Pixel unterteilt, wodurch eine Pixellänge von $16 \mu\text{m}$ resultiert. Die Quanteneffizienzen der EMCCD-Kamera und des Transmissionsgitters sind in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Diese wellenlängenabhängigen Quanteneffizienzen wurden zur Korrektur der Emissionsspektren verwendet.

Mit Hilfe von thermoelektrischer Kühlung wird der Sensor bei einer Temperatur von -70°C betrieben, wodurch sich der Dunkelstrom auf durchschnittliche 0.001 Elektronen/Pixel/s reduzieren lässt. Für die Aufnahme von Emissionsspektren wurde der beleuchtete Bereich des Sensors (*region of interest*) in vertikaler Richtung ausgewählt, der normalerweise 13 Pixelreihen umfasste. Der Sensor erlaubt eine Zusammenfassung (Binning) der Pixel sowohl in horizontaler und vertikaler Richtung bereits beim Auslesevorgang, was eine Reduktion des Ausleserauschens mit sich führt. Es wurden nur Pixel in vertikaler Richtung zusammengefasst, horizontales Binning hätte eine Verschlechterung der spektralen Auflösung zur Folge gehabt. Der optionale Elektronenvervielfachungsmodus der EMCCD-Kamera hilft bei der Reduzierung des Ausleserauschens bei hohen Pixel-Ausleseraten (5 MHz) und wurde dem konventionellen Modus bei Aufnahmen von Emissionsspektren mit kurzen Integrationszeiten ($< 500 \text{ ms}$) vorgezogen, um ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Emissionsspektren zu erlangen.

Die EMCCD-Kamera wurde mittels eines externen Computers mit der Software WinSpec (Princeton Instruments) gesteuert. Die Kommunikation der EMCCD-Kamera mit dem externen Rechner erfolgte über eine Ethernet-Verbindung. Die spektrale Eichung des Spektrographen und der EMCCD-Kamera wurde vor jeder Messreihe mit Hilfe der Emissionslinien einer Quecksilberdampfampe durchgeführt. Anhand der Emissionslinie der Quecksilberdampfampe bei 546 nm wurde eine spektrale Auflösung des Spektrographen von ungefähr 50 cm^{-1} (1.5 nm) bestimmt.

3.1.3 Realisierung des Dualbetriebs beider Mikroskope

Nach der Vorstellung der beiden Mikroskope, die unabhängig voneinander genutzt werden können, wird in diesem Abschnitt ihre simultane Nutzung beschrieben. Die gleichzeitige Aufnahme von Topographien und Fluoreszenzbildern des gleichen Probenbereichs kann nur unter den Voraussetzungen stattfinden, dass AFM-Spitze und Anregungsfokus entlang der optischen Achse gegenseitig ausgerichtet sind und die Rasterbewegungen beider Mikroskope synchronisiert stattfinden. Als technische Umsetzung hierfür wird in dem verwendeten Setup der Proben-Piezoverschiebetisch des kommerziellen Rasterkraftmikroskops (siehe Abb. 3.1(b) auf S. 40) zur Rasterung der Probe verwendet, während die AFM-Spitze und das Mikroskopobjektiv bzw. der Anregungsfokus lateral festgehalten werden. Das Mikroskopobjektiv ist auf einem x,y,z-Verschiebetisch montiert, der neben einer axialen Verschiebung des Objektivs zur Fokussierung des Anregungslaserlichts eine laterale Verschiebung des Objektivs zur Ausrichtung mit der AFM-Spitze erlaubt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Realisierung des Dualbetriebs beider Mikroskope ist ihre gleichzeitige Ansteuerung und synchrone Datenverarbeitung. Hierzu ist in Abbildung 3.4 ein vereinfachtes Vernetzungsschema der wichtigen elektronischen Bestandteile des kombinierten Setups dargestellt. Die laterale Rasterung der Probe erfolgt durch den x,y-Piezoverschiebetisch des Rasterkraftmikroskops, dessen Regelung durch den digitalen AFM-Controller kontrolliert wird. Dieser Controller nimmt in diesem Schema des kombinierten Setups eine zentrale Rolle ein, insbesondere da er die Messsignale beider Mikroskope vereint.

Die Fluoreszenzintensität - detektiert durch die Lawinenphotodiode - kann als Analogsignal und als Digitalsignal dem AFM-Controller zugeführt werden. Der AFM-Controller besitzt standardmäßig nur einen Analogeingang. Daher musste das digitale TTL-Signal der Lawinenphotodiode in eine analoge Spannung umgewandelt werden, was durch einen Frequenz-Analog-Wandler (F/A-Wandler) stattfand. Dabei wurden die Photonencounts über einen Zeitbereich von ca. 4 ms integriert und in eine Spannung umgewandelt³. Damit war es möglich, neben den AFM-Informationen (Höhe, Phase, Cantilever-Auslenkung) die Fluoreszenzintensität als zusätzlichen Messkanal zeitgleich aufzuzeichnen. Erst im späten

³Ein Analogsignal von 100 mV entspricht ca. 60 Photonen bei $t_{\text{int}} \approx 4 \text{ ms}$

3.1 Kombierter Aufbau aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop

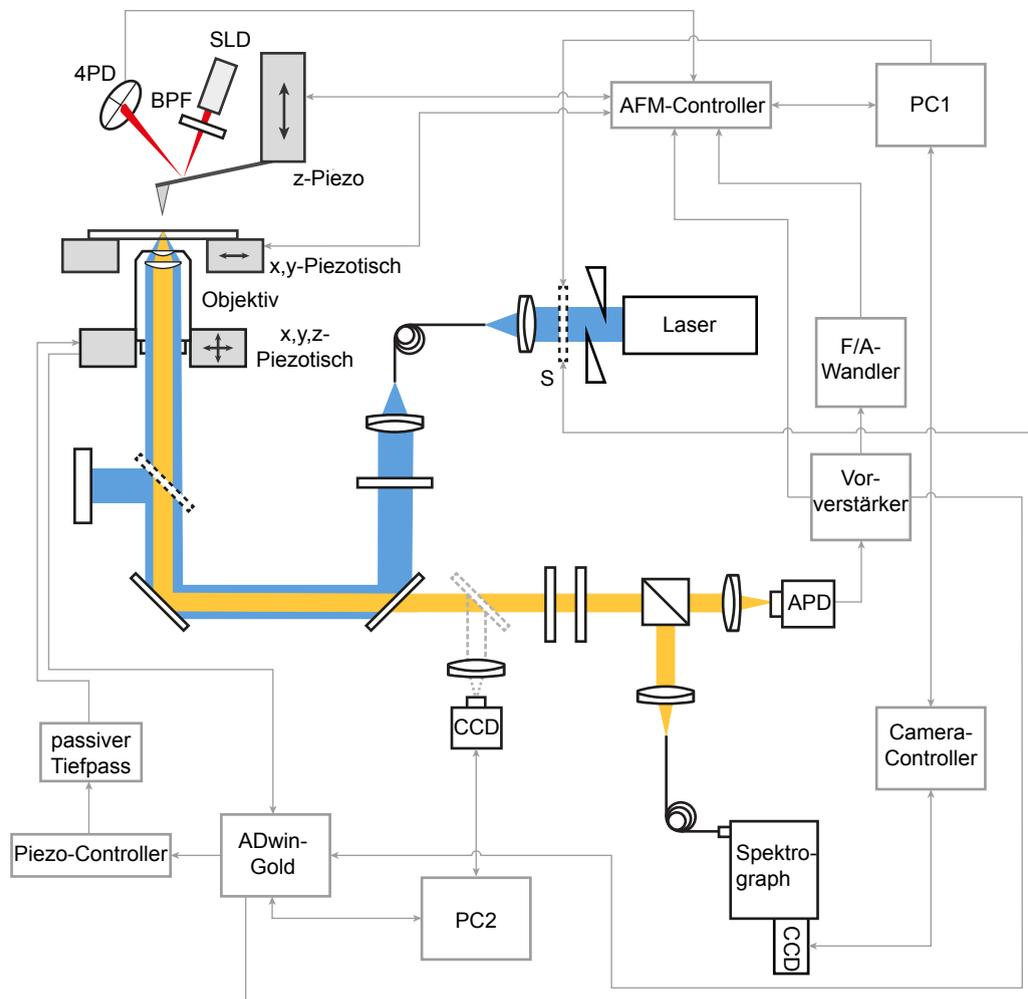


Abbildung 3.4: Schema des Messaufbaus und der Vernetzung der wichtigen elektronischen Bestandteile. Die Pfeile der vernetzenden grauen Linien geben an, in welche Richtung das Signal bzw. die Kommunikation zwischen den elektronischen Bauelementen verläuft. PC-1 und PC-2 stehen für die beiden externen Rechner, die für die Steuerung und Datennahme des Setups eingesetzt wurden. Die anderen Abkürzungen sind in der Abbildung 3.2 auf S. 43 beschrieben.

Verlauf dieser Arbeit konnte durch ein zusätzliches digitales Signalmodul das TTL-Signal der Lawinenphotodiode direkt vom AFM-Controller ausgelesen werden.

Für die Steuerung des kombinierten Setups wurden zwei externe Computer (PC-1, PC-2) verwendet. Das Messen und die Aufnahme von Daten wurde hauptsächlich von einem Rechner (PC-1) übernommen, der mit dem AFM-Controller, dem TCSPC-Modul und der Spektrographenkamera kommuniziert, während der zweite Rechner zur Fokussierung des Laserlichts auf der Probe und zum Ausrichten des Objektivs relativ zur AFM-Spitze und dessen Positionskontrolle verwendet wurde.

Üblicherweise würde die Ansteuerung des x,y,z-Verschiebetisches des Mikroskopobjektivs über einen geschlossenen Regelkreis (*closed loop*) innerhalb des Piezo-Controllers laufen, um eine Nanometer genaue Positionierung des Objektivs und somit auch des Anregungsfokus zu erzielen. Es liegt jedoch ein hochfrequentes elektronisches Störsignals unbekann-

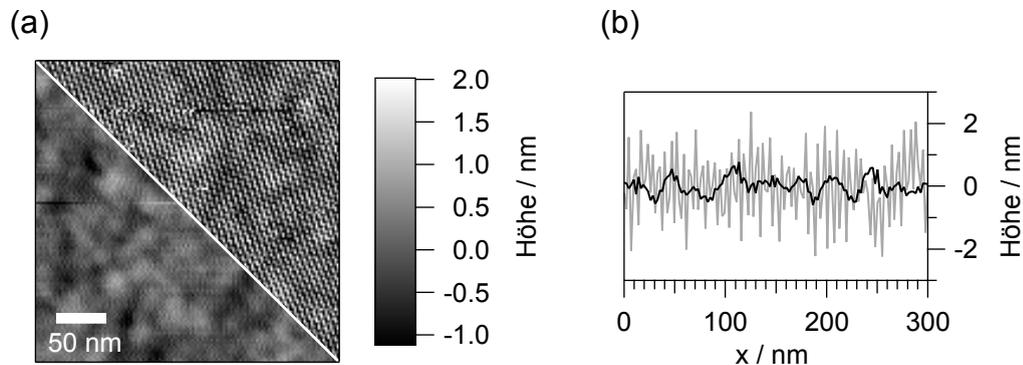


Abbildung 3.5: Auswirkungen einer elektronischen Störung auf das Höhensignal des Rasterkraftmikroskops. In (a) sind zwei Höhenbilder von Glas dargestellt, die durch eine weiße Diagonale getrennt sind. Auf der rechten Seite relativ zur Diagonalen wurde das Höhenbild ohne Tiefpassfilter aufgezeichnet. Mit Hilfe eines Tiefpassfilters kann dieses Rauschen unterdrückt werden (links von der Diagonalen). In (b) sind je eine einzelne Messzeile (graue Linie: ohne Tiefpassfilter, schwarze Linie: mit Tiefpassfilter) aus (a) hervorgehoben. Die Messparameter waren für beide AFM-Aufnahmen identisch (Scanparameter AFM: $300 \times 300 \text{ nm}^2$, 256×256 Pixel, 1 Hz Scanrate).

ten Ursprungs als Überlagerung in der Stromversorgung der Piezoelemente vor. Dieses elektronische Störsignal erzeugt eine sehr feine Schwingung in den Piezoelementen des Verschiebetisches, die sich auf das Objektiv ausweiten kann. Aufgrund des Kontakts des Objektivs mit der Probe über das Immersionsöl kann sich diese Störschwingung bis hin zur Probe fortpflanzen und mit der Cantilever-Schwingung koppeln, so dass es zu einem signifikanten Hintergrundrauschen in der Größenordnung von einigen Nanometern im Höhenbild des Rasterkraftmikroskops kommt. Ein Beispiel für diese Problematik ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Anhand der einzelnen Scanzeile in Abschnitt (b) dieser Abbildung ist erkennbar, dass das Hintergrundrauschen (graue Linie) größer ist als die charakteristischen Oberflächenerhebungen bzw. die Rauheit der Oberfläche, welche in diesem Fall Glas war.

Ein passiver Tiefpassfilter wurde daher zwischen dem Piezocontroller und dem Verschiebetisch eingefügt. Damit konnte das Rauschen effektiv unterdrückt werden. Die Nutzung dieses Tiefpassfilter hatte den negativen Nebeneffekt, dass die Piezoelemente träge auf die Regelung des geschlossenen Regelkreises des Piezocontrollers reagierten, was aufgrund der internen PID-Regelung⁴ rapide in einer Überregelung resultierte. Dieser Umstand machte die Nutzung des internen geschlossenen Regelkreises des Piezocontrollers bei gleichzeitigem Einsatz des Tiefpassfilters unmöglich.

Um dennoch eine stabile Positionierung des Objektivs und Anregungsfokus zu gewährleisten, musste eine externe Stabilisierung des Verschiebetisches stattfinden. Aus diesem Grund wurde ein von Dr. U. Wanneck auf der Software-Umgebung LabVIEW (National Instruments) geschriebenes Programm am PC-2 eingesetzt, das eine softwaregestützte Regelung der Piezoelemente des Verschiebetisches über das ADwin-Pro-System leistete. Dazu wurden die Signale der Piezosensoren des Verschiebetisches von dem ADwin-Pro-System ausgelesen und für die softwaregestützte Regelung der Position des Objektivs berücksichtigt.

⁴Proportional-Integral-Differential

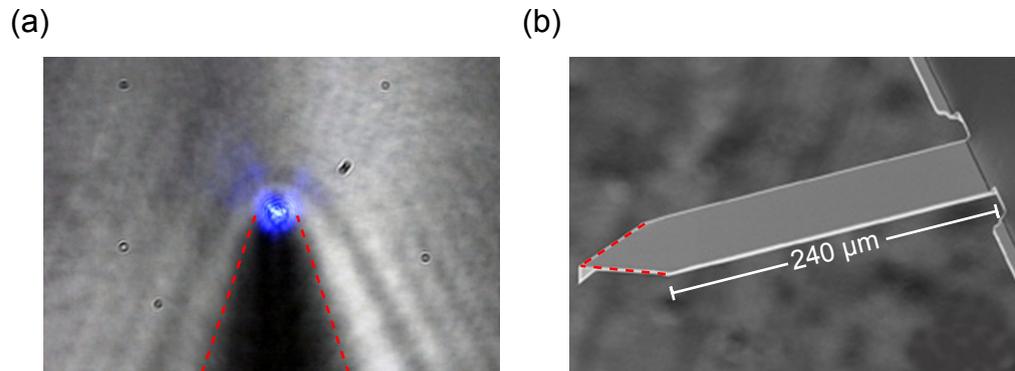


Abbildung 3.6: (a) Ausrichtung des Anregungsfokus (blau) anhand des Cantilever-Schattens mit Hilfe der CCD-Kamera im Emissionsstrahlengang. (b) Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des verwendeten Cantilever-Typs AC-240-TS vom Hersteller [161]. Der Schatten der trigonalen Spitze des Cantilevers kann auf der CCD-Kamera abgebildet werden. Als optische Hilfestellung wurden den Bildern rote gestrichelte Linien hinzugefügt, die diesen Bereich markieren. Der Ausschnitt der CCD-Kamera zeigt einen Größenbereich von $30 \times 22.5 \mu\text{m}^2$

Zusätzlich wurde die Software IGOR PRO am PC-1 zur Ansteuerung des Rasterkraftmikroskops durch eine eigene Routine erweitert, um die Bedienung des Shutters, der sich im Anregungsstrahlengang befindet und zur Blockierung des Laserlichts dient, zu ermöglichen.

3.1.4 Ausrichtung von Objektiv und AFM-Spitze

Das gleichzeitige Untersuchen der Topographie und der Fluoreszenz innerhalb eines gleichen Bereichs auf der Probe ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass die AFM-Spitze und der Anregungsfokus entlang der optischen Achse zentriert sind. Dies bedeutet, dass sich die AFM-Spitze bei Kontakt mit der Probe im konfokalen Beobachtungsvolumen des Konfokalmikroskops befinden sollte. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so sind die Erhöhungen im Höhenbild nicht mit den Spots im Fluoreszenzbild kolokalisiert und es kann keine einfache Zuordnung der topographischen Daten mit den photophysikalischen Eigenschaften erreicht werden. Aus diesem Grund war es wichtig, eine zuverlässige und reproduzierbare Methode zur gegenseitigen Ausrichtung von AFM-Spitze und Anregungsfokus vorliegen zu haben.

Die im Vergleich zu der Größe von einzelnen Fluorophoren große Ausdehnung des Emissionsspots im Fluoreszenzbild - bedingt durch die beugungslimitierte optische Auflösung - lässt eine Toleranz in der lateralen Positionsabweichung im Bereich von wenigen hundert Nanometern zwischen AFM-Spitze und Anregungsfokus für die Simultanaufnahme von Höhen- und Fluoreszenzbild zu. Diese Positionsabweichung sollte jedoch für Experimente, bei denen eine Manipulation der Probe oder der Probenoberfläche mit der AFM-Spitze bei gleichzeitiger Detektion des Fluoreszenzsignals durchgeführt wurde, weniger als 50 nm betragen. Je weiter sich die Spitze lateral vom Zentrum des Anregungsspots befindet, desto weniger Photonen können effektiv von derjenigen Stelle eingesammelt werden, die direkt von der AFM-Spitze manipuliert wird.

Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, die mit zwei Arbeitsschritten eine sehr genaue Ausrichtung der AFM-Spitze und des Anregungsfokus erreicht. Eine zunächst grobe Annäherung der AFM-Spitze und des Anregungsfokus war unter Zuhilfenahme der CCD-Kamera möglich, die im Emissionsstrahlengang des optischen Mikroskops stand und für die Einstellung des Anregungsfokus verwendet wurde. Neben dem Anteil des Anregungslichts, der an der Grenzfläche zwischen Luft und Probenoberfläche in Richtung des Objektivs zurück reflektiert wurde, konnte von der CCD-Kamera auch Infrarotlicht der Superlumineszenzdiode detektiert werden, das zum Lichtzeigersystem (siehe Kapitel 3.1.1) des Rasterkraftmikroskops gehört. Der Cantilever war unter dem Einfluss der IR-Bestrahlung als Schatten zu sehen (siehe Abbildung 3.6).

Der im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendete Cantilever-Typ AC-240TS von Olympus hat die für diesen Zweck praktische Eigenschaft, dass sich die Spitze am Ende des Cantilevers befindet (siehe Abb. 3.6(b)). Wurde der Anregungsfokus mit dem Apex des Schattens auf der CCD-Kamera übereinandergelegt, wie es in Abb. 3.6(a) dargestellt ist, konnte eine Ausrichtung der AFM-Spitze und des Anregungsfokus in der Regel mit einer Genauigkeit von 400 nm erreicht werden. Diese Vorgehensweise funktionierte prinzipiell auch mit anderen Cantilever-Typen, deren Spitze nicht genau am Ende des Cantilevers lokalisiert ist. Hierfür müsste jedoch - aus Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen oder von Herstellerangaben - bekannt sein, wo sich die Spitze am Cantilever befindet. In diesem Fall liegt die Genauigkeit der Grobausrichtung lediglich im Mikrometerbereich. Für solche Cantilever-Typen wäre es geeigneter, anstelle der Ausrichtung des Anregungsfokus anhand des Cantilever-Schattens, die Streuung des Anregungslichts an der AFM-Spitze [49, 50, 162] oder - in Abhängigkeit des Spitzenmaterials - die Eigenfluoreszenz der AFM-Spitze [154] zur Grobausrichtung auszunutzen.

Die abschließende Feinjustage wurde über ein simultan aufgezeichnetes Höhen- und Fluoreszenzbild der zu untersuchenden Probe durchgeführt. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass sich der zu untersuchende Fluorophor sowohl im Höhen- als auch im Fluoreszenzbild signifikant vom Untergrund unterscheiden lässt. Mit Hilfe eines zweidimensionalen Gauß-Fits lässt sich das Zentrum des Emissionsspots bestimmen und mit der Position im Höhenbild vergleichen. Der sich daraus ergebende Positionsunterschied wurde dann zur Korrektur der Objektivposition verwendet. Damit war es möglich, AFM-Spitze und Anregungsfokus auf < 20 nm übereinander zu legen (siehe Abbildung 3.7). Im Idealfall war hierfür nur ein Fluorophor notwendig. Dieser zweite Schritt - Simultanbilddaufnahme und Korrektur der Objektivposition - musste im Laufe eines Messtages in Zeitintervallen von einigen Stunden wiederholt werden, da sich die laterale Position der AFM-Spitze oder des Anregungsfokus (z. B. aufgrund von thermischer Drift der Bauteile) verändern konnte.

Bei sehr kleinen Fluorophoren - mit einer Höhe < 2 nm - war eine eindeutige Zuordnung des Signals des Fluorophors im Höhen- und Fluoreszenzbild erschwert. Dies galt insbesondere, wenn Verunreinigungen in ähnlicher Größe auf der Oberfläche vorhanden waren, oder auch das Fluoreszenzsignal sehr schwach war. In der Regel war ein Mustervergleich notwendig,

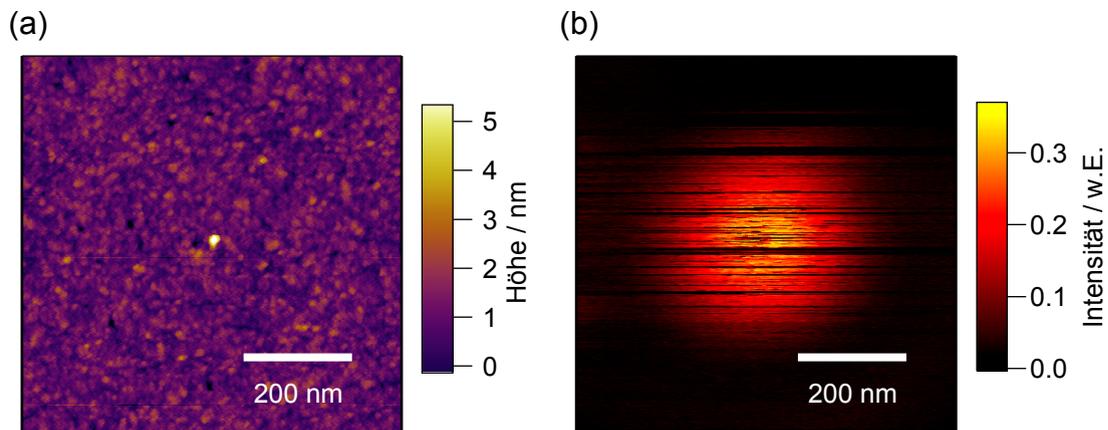


Abbildung 3.7: Simultan aufgezeichnetes Höhenbild (a) und Fluoreszenzbild (b) eines Probenausschnitts mit einem Halbleiternanokristall im Zentrum auf Glas. Sind AFM-Spitze und Anregungsfokus, wie in diesem Beispiel gezeigt, entlang der optischen Achse ausgerichtet, so sind der Partikel im Höhenbild und der Mittelpunkt des Spots im Fluoreszenzbild kolokalisiert. Die horizontalen schwarzen Linien im Fluoreszenzbild entstammen von Dunkelzuständen des Halbleiternanokristalls (700x700 nm², 512x512 Pixel, 0.6 Hz Scanrate, λ_{ex} : 470 nm, I_0 : 70 W/cm²).

d.h. es mussten mehrere Fluorophore im simultan untersuchten Probenbereich abgebildet werden, die dann eine eindeutige Zuordnung der Signale im Höhen- und Fluoreszenzbild erst anhand ihrer Anordnung ermöglichten. Dies wird in Kapitel 3.3.1 diskutiert.

3.1.5 Thermische und mechanische Stabilität des Systems

Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop sind sehr anfällig gegenüber externen Vibrationen. Diese Einflüsse verursachen ein verstärktes Hintergrundrauschen im detektierten Höhensignal. Temperaturschwankungen und die damit verbundene thermische Expansion bewirkt Verzerrungen der aufgezeichneten Höhenbilder und eine scheinbare Verschiebung von Objekten auf der Probenoberfläche. Daher ist es wichtig, diese für den Betrieb des Rasterkraftmikroskops störenden Einflüsse zu quantifizieren und wenn möglich effektiv zu reduzieren.

Mechanische Stabilität

Zur Abschirmung des Rasterkraftmikroskops gegenüber externen Vibrationen wurden dem Aufbau verschiedene passive und aktive Elemente zur Vibrationsdämpfung hinzugefügt. Der gesamte Aufbau befand sich in einer selbstgebauten Isolationsbox, welche aus 4 cm dicken MDF (mitteldichte Faser)-Platten bestand, die an der Innenseite mit einer schallabsorbierenden Schaumstoffverkleidung versehen waren, um eine Schwingungsdämpfung über einen möglichst großen Frequenzbereich zu gewährleisten. Zusätzlich stand die Kombination aus beiden Mikroskopen auf einem mit Piezoelementen aktiv gedämpften Schwingungs-isolationstisch. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Modelle verwendet (zunächst Mod-1 M, Halcyonics GmbH und später Halcyonics_i4, Accurion), die sich in

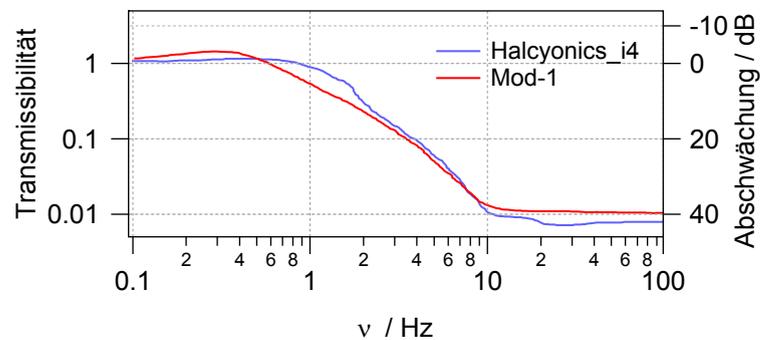


Abbildung 3.8: Transmissionsspektren der beiden verwendeten Isolationstische [163, 164]. Das Modell Halcyonics_i4 kann im Gegensatz zum anderen Isolationstisch bis zu einer Frequenz von 200 Hz aktiv dämpfen, jedoch stellt der Hersteller hierzu keine Daten zur Verfügung.

dem Frequenzbereich, in welchem Schwingungen aktiv gedämpft werden, in ihrer Transmissibilität, ihrer Traglast und in ihrer Nutzfläche unterschieden. In Abbildung 3.8 sind die frequenzabhängigen Transmissionsspektren beider Tische dargestellt.

Die stärkste Dämpfung wird dabei im Frequenzbereich von ca. 10-100 Hz erzielt. Dieser Bereich deckte den Großteil der im Labor vorhandenen Lärmquellen (z. B. Lüfter der Kühlung elektrischer Bauteile, Pumpen oder gebäudebedingte Geräusche) ab. Diese Vorkehrungen zur Schwingungsdämpfung waren notwendig, um eine möglichst hohe vertikale Auflösung des Rasterkraftmikroskops zu erzielen, da diese Auflösung durch das Hintergrundrauschen des Höhensignals beschränkt ist. Die verbleibende Störung im Höhensignal konnte durch Rasterkraftmikroskopiemessungen auf sehr flachen Oberflächen quantifiziert werden, um eine Abschätzung der vertikalen Auflösung des Rasterkraftmikroskops durchzuführen. Die charakteristische Rauheit der gemessenen Oberfläche über eine größere Fläche⁵ muss an dieser Stelle geringer sein als das Hintergrundrauschen. Muskovit wurde in diesem Zusammenhang als geeignetes Substrat (siehe Kapitel 3.2) verwendet.

In Abbildung 3.9 ist ein typisches Beispiel für das Hintergrundrauschen innerhalb einer Messzeile bei einer Messung im *tapping*-Modus auf Muskovit dargestellt. Es zeigte sich, dass bei Verwendung eines Ölimmersionsobjektivs ein deutlich erhöhtes Rauschen auftrat als bei der Verwendung eines Luftspaltobjektivs. Bei einem Ölimmersionsobjektiv kommt es zu einer wirksameren Übertragung einer externen Schwingung im Vergleich zu der Nutzung eines Luftspaltobjektivs, bei dem kein direkter Kontakt zwischen Objektiv und Probe existiert.

Zur Quantifizierung des Hintergrundrauschens wurde das Höhensignal von einzelnen Messzeilen analysiert. Unter der Annahme, dass die atomare Struktur der Muskovit-Oberfläche unter den vorliegenden Messbedingungen nicht auflösbar ist und damit unendlich flach

⁵In einer Größenordnung von $\approx 10 \mu\text{m}^2$

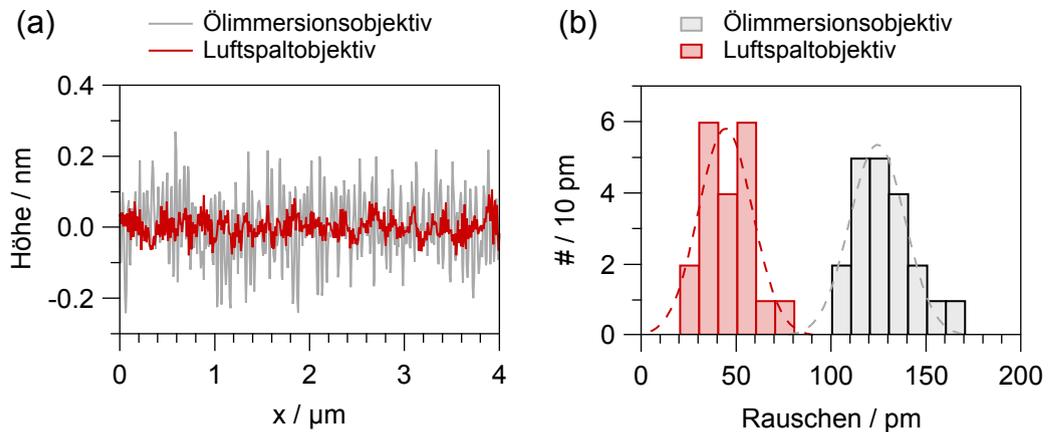


Abbildung 3.9: Hintergrundrauschen im Signal des Höhenbildes in Abhängigkeit des verwendeten Mikroskopobjektivs. (a) Ein typischer Zeilenscan im *tapping*-Modus unter Verwendung eines Luftspaltobjektivs (rot) und Ölimmersionsobjektivs (grau) von einer Muskovit-Oberfläche. (b) Verteilungen des Hintergrundrauschens aus Rasterkraftmikroskopiemessungen von Muskovit-Oberflächen. Diese Verteilungen wurden mit Hilfe von Gauß-Funktionen angepasst.

erscheint, wurde die Standardabweichung σ des Höhensignals dem Hintergrundrauschen zugewiesen:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2} \quad (3.2)$$

Hierbei ist x das Höhensignal und \bar{x} der Zeilenmittelwert. Größere Modulationen im Höhensignal, die auf einen unebenen Untergrund hinwiesen und sich signifikant vom typischen hochfrequenten Hintergrundrauschen unterschieden, wurden mit einem Polynom sechsten Grades korrigiert. Insgesamt umfasste die Rauschanalyse 40 Höhenbilder von Muskovit-Oberflächen - 20 davon unter Verwendung eines Öl-Immersionsobjektivs und 20 unter Verwendung eines Luftspaltobjektivs. Die Messungen unterschieden sich entweder durch Variation der Probe oder der AFM-Spitze, um systematische Fehler zu minimieren. Die vermessenen Muskovit-Proben waren entweder frisch gespalten oder vereinzelt mit Farbstoff-Molekülen oder einzelnen Polymerketten belegt. Die Anwesenheit der Moleküle hatte keine Auswirkung auf die Bestimmung des Hintergrundrauschens, da nur solche Zeilen für die Analyse verwendet wurden, die nur aus Hintergrundrauschen bestanden. Die Messbedingungen und Parameter waren für alle Messungen vergleichbar⁶. Die Variation des Hintergrundrauschens zwischen den einzelnen Messzeilen innerhalb eines Höhenbildes war vernachlässigbar, so dass ein Mittelwert aus den Standardabweichungen von lediglich zehn Messzeilen pro Höhenbild bestimmt wurde. In Abbildung 3.9(b) sind die Verteilungen des Hintergrundrauschens für beide Objektivtypen dargestellt.

⁶Die Messgeschwindigkeit lag zwischen 3 μm/s und 8 μm/s bei typischen Rasterlängen von 3 μm bis 5 μm und einer Auflösung von 512 Pixeln.

Das Ergebnis dieser Analyse zeigt deutlich, dass die Verwendung eines Luftspaltobjektivs ein signifikant geringeres Hintergrundrauschen von (44 ± 11) pm im Vergleich zur Nutzung eines Ölimmersionsobjektivs ((125 ± 16) pm) aufweist. Die Variationen des Hintergrundrauschens bzw. die Breiten der Verteilungen in Abbildung 3.9(b) sind wahrscheinlich auf gering abweichende Messbedingungen, wie z. B. Messgeschwindigkeit, Scangröße oder *tapping*-Amplitude zurückzuführen.

Für jedes untersuchte System musste daher entschieden werden, ob das Luftspaltobjektiv oder das Ölimmersionsobjektiv eingesetzt werden sollte. Mit einem Luftspaltobjektiv konnte eine höhere vertikale Auflösung mit dem Rasterkraftmikroskop erreicht werden, jedoch war die geometrische Einsammeleffizienz des Luftspaltobjektivs und die optische Auflösung im Vergleich zum Ölimmersionsobjektivs aufgrund der niedrigeren numerischen Apertur geringer.

Thermische Stabilität

Die Volumenänderung eines Materials mit der Temperatur wird mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α beschrieben [165]:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.3)$$

Bei Festkörpern kann hierbei eine Proportionalität zwischen Längenausdehnung Δl und Temperaturveränderung ΔT angenähert werden (siehe Gleichung (3.4)), vorausgesetzt, es handelt sich um geringe Temperaturveränderungen und es treten keine sprunghaften Veränderungen aufgrund von Phasenübergängen oder Strukturveränderungen auf⁷.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (3.4)$$

Hierbei ist l_0 die Anfangslänge des Festkörpers. Im verwendeten Mikroskop führen Temperaturschwankungen zu einer Verschiebung der Probe relativ zur AFM-Spitze. Dieses Phänomen, auch thermische Drift genannt, zeigte sich entweder als Verzerrung des Höhenbildes oder bei mehrfacher Aufnahme der gleichen Region als Verschiebung der Objektposition im aufgenommenen Bild. In Abhängigkeit der verwendeten Materialien, eines Temperaturgradienten und anderen Umgebungsbedingungen kann typischerweise eine thermische Drift zwischen Probe und AFM-Spitze in einer Größenordnung von 1-10 nm/min bei Experimenten unter Standardbedingungen [166] beobachtet werden. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Drift nach Aufnahme eines Höhenbildes durch eine Bildkorrektur entfernt werden [167, 168]. Insbesondere aber solche Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop, bei denen die AFM-Spitze gezielt mit einem Objekt oder einer Region auf der Probe interagieren soll, können durch eine Drift erheblich gestört oder sogar unmöglich

⁷Dann wäre der Zusammenhang nicht mehr linear und mehrere Koeffizienten müssten in die Gleichung einbezogen werden.

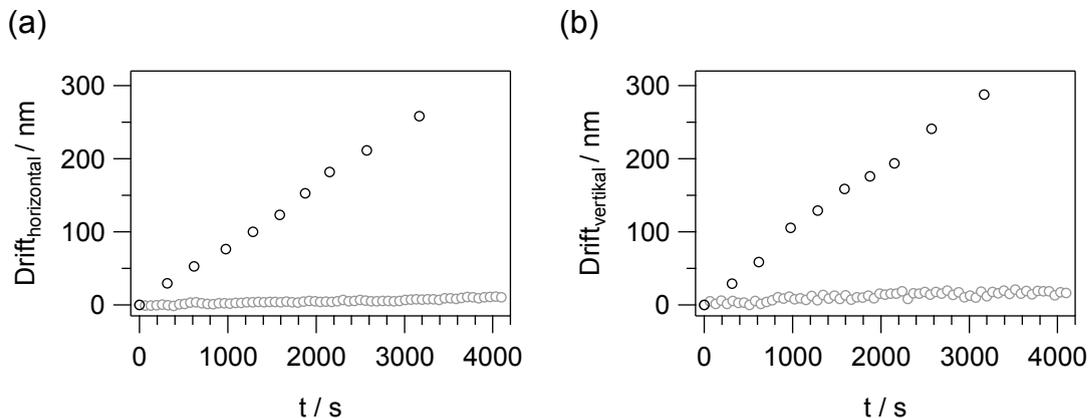


Abbildung 3.10: Horizontale (a) und vertikale (b) thermische Drift von Objekten auf Substratoberflächen bei inaktiver (schwarze Kreise) und aktiver (graue Kreise) thermischer Kontrolle der Isolationsbox. Die Werte für die thermischen Verschiebungen entstammen von konsekutiv aufgezeichneten Höhenbildern von einzelnen Halbleiternanopartikeln auf Glasoberflächen. Die Positionen der Nanopartikel auf der Glasoberfläche wurden durch Anpassung der Höhenbilder mit zweidimensionalen Gauß-Funktionen bestimmt.

gemacht werden. Beispiele hierfür sind Standort spezifische Kraftversatzkurven [169, 170], Nanolithographie [171] und Manipulation von Objekten mit AFM-Spitzen [31, 172]. Für solche Experimente ist es nicht nur essentiell, ein Objekt oder eine Region auf der Probe genau lokalisieren zu können, sondern das Objekt oder die Region müssen über einen bestimmten Zeitraum räumlich stationär bleiben.

Eine Reduktion der thermischen Drift und damit verbunden eine erhöhte Positionsstabilität von Objekten auf der Probe konnte hier durch Kontrolle der Innentemperatur der Isolationsbox, in welcher der Aufbau stand, erzielt werden. Die Temperaturkontrolle wurde erreicht, indem durch einen Heizdraht aufgewärmte Luft langsam durch die Isolationsbox zirkulierte. Dabei wurde der Luftstrom so langsam eingestellt, dass die Rasterkraftmikroskopmessungen dadurch nicht beeinträchtigt wurden. Mit Hilfe eines Temperatur-Controllers (Model 336, Lakeshore) wurde die Innentemperatur der Isolationsbox durch Steuerung der Heizleistung geregelt. Standardmäßig wurde dazu die Innentemperatur auf (4.00 ± 0.02) K oberhalb der Raumtemperatur eingestellt, damit trotz zusätzlicher Abwärme der elektronischen Geräte innerhalb der Isolationsbox die Temperatur regelbar blieb.

Nach Erreichen der eingestellten Innentemperatur der geschlossenen Isolationsbox, musste der Aufbau noch drei bis vier Stunden ruhen, bis sich ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte. Die aktive Temperaturkontrolle führt zu einer signifikant reduzierten thermischen Drift, wie es in Abbildung 3.10 gezeigt wird. Diese Abbildung stellt die Positionsverschiebung von Halbleiternanopartikeln auf Glas-Oberflächen dar⁸. Dafür wurden in Sequenz Höhenbilder von einzelnen Nanopartikeln über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet. Die Position eines Partikels wurde durch Anpassung von zweidimensionalen Gauß-Funktionen bestimmt. Zum Vergleich wurde die Messung bei geschlossener Isolati-

⁸Für die temperierte Messung wurden CdSe/CdS/ZnS Nanokristalle verwendet und für die untemperierte Messung CdSe/CdS Nanostäbchen.

onsbox ohne Temperaturkontrolle durchgeführt (mit schwarzen Kreisen dargestellt). Hier führte das langsame Erwärmen der Bauteile innerhalb der Isolationsbox zu einer langsamen Temperatursteigerung und gleichzeitig zu einer annähernd linearen Drift eines Nanopartikels von (5.00 ± 0.08) nm/min in horizontaler und (5.43 ± 0.14) nm/min in vertikaler Richtung. Bei aktiver Temperaturkontrolle konnte die thermische Drift in dieser Messung in horizontaler und vertikaler Richtung auf (0.15 ± 0.01) nm/min bzw. (0.22 ± 0.02) nm/min reduziert werden. Die Werte der thermischen Verschiebungen wurden durch lineare Anpassung berechnet.

Eine derartige Reduzierung der thermischen Drift erleichterte die gezielte Interaktion der AFM-Spitze mit einzelnen Objekten auf der Probenoberfläche, nachdem sie mit Hilfe eines Höhenbildes lokalisiert werden konnten. Als Folge lag nach der Lokalisierung eines Objekts auf der Oberfläche ein Zeitfenster in der Größenordnung von mindestens 10 Minuten vor, bis das Objekt von seiner ursprünglichen Position und aus dem Wechselwirkungsbereich der AFM-Spitze weg gedriftet war.

3.2 Substrate

Ein Substrat, das für eine Messung mit der Kombination aus Rasterkraft- und konfokalem Fluoreszenzmikroskop eingesetzt werden soll, muss bestimmte Kriterien erfüllen, damit das darauf platzierte Objekt von beiden Mikroskopen gleichzeitig gemessen werden kann:

- **Transparenz:** Das Substrat muss für Licht im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Transmission aufweisen, so dass das Anregungslicht des Lasers und das von einzelnen Fluorophoren emittierte Fluoreszenzlicht ohne großen Verlust durch das Substrat propagieren kann. Zusätzlich sollte das Substrat keine Eigenfluoreszenz zeigen, so dass kein Beitrag zum Hintergrund im Fluoreszenzsignal geleistet wird, oder die Eigenfluoreszenz muss in einem Spektralbereich liegen, der sich mit Filtern unterdrücken lässt.
- **Oberflächenrauheit:** Die charakteristische Oberflächenrauheit des Substrats sollte so gering sein, dass das vorliegende Objekt sich von der Substratoberfläche im Höhenbild unterscheiden lässt. Dabei sollte die Oberflächenrauheit etwa eine Größenordnung kleiner sein als die Höhe des zu untersuchenden Objekts, um eine gute Detektierbarkeit mit dem Rasterkraftmikroskop gewährleisten zu können.

In der optischen Einzelmolekülmikroskopie werden üblicherweise Deckgläser als Substrate verwendet. Die zu untersuchenden Fluorophore werden hierbei häufig in Wirtssystemen eingelagert, wie z. B. innerhalb einer dünnen Schicht (bis ca. 100 nm) aus Polymethylmethacrylat (PMMA) [147, 157] oder innerhalb eines Kristallgitters [139, 173]. Die Einbettung der Fluorophore in derartige feste Matrizen ist vorteilhaft in Bezug auf ihre Immobilisierung, ihrer Abschirmung gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit oder zur Erzeugung einer einheitlichen Umgebung. Für den gleichzeitigen Einsatz beider Mikroskope ist die

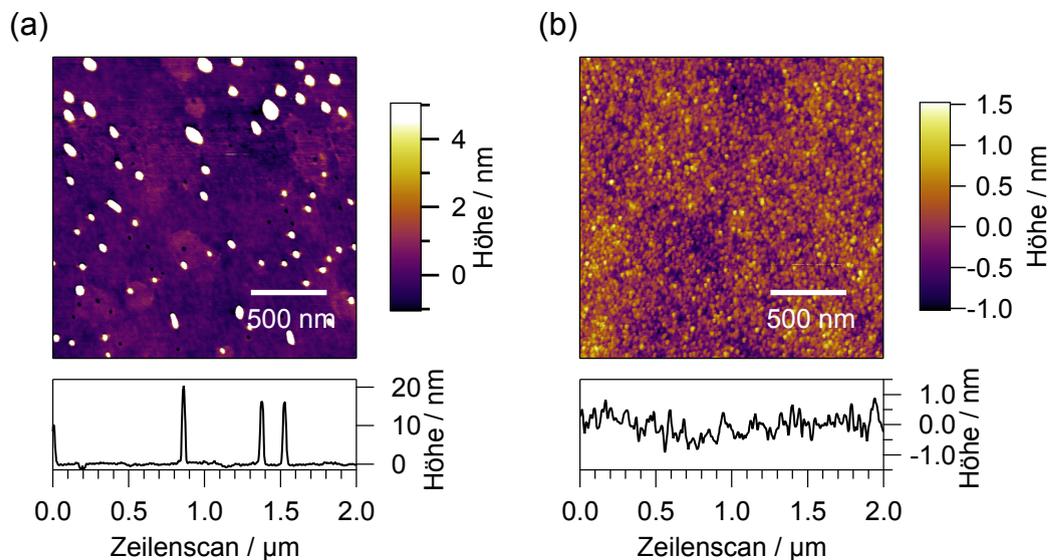


Abbildung 3.11: Topographien von ungereinigtem (a) und gereinigtem Glas (b). Unter den Höhenbildern ist jeweils eine horizontale Messzeile als Höhenprofil beispielhaft dargestellt. Die Messparameter waren für beide AFM-Aufnahmen gleich ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 1 Hz Scanrate).

Nutzung einer Wirtsmatrix für Fluorophore jedoch nicht geeignet. Eine Einbettung der Fluorophore innerhalb eines Festkörpers verhindert ihre direkte Wechselwirkung mit der Rastersonde, wodurch eine Aufnahme eines Höhenbildes des Fluorophors nicht möglich ist. Die zu untersuchenden Fluorophore mussten daher frei auf der Substratoberfläche vorliegen, damit eine Interaktion beider Mikroskope mit ihnen möglich war.

Im Folgenden werden hier zwei Typen von Substraten vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Ausgangspunkt für beide Substrattypen waren Deckgläser (Hecht, Borosilikatglas, $\varnothing = 20 \text{ mm}$, Dicke = $0.15 \text{ mm} - 0.20 \text{ mm}$).

3.2.1 Silanisierte Glasoberflächen

Reine Deckgläser, die in der optischen Einzelmolekülmikroskopie standardmäßig als Substrat verwendet werden, können grundsätzlich für Rasterkraftmikroskopiemessungen als geeigneter Untergrund fungieren. Die Deckgläser weisen jedoch, nachdem sie aus der Packung entnommen wurden, Verschmutzungen der Oberfläche auf, die im Höhenbild als $10 \text{ nm} - 40 \text{ nm}$ große Objekte beobachtet wurden (siehe Abb. 3.11(a)). Dabei handelte es sich höchstwahrscheinlich um eine Beschichtung, die das gegenseitige Anhaften der Gläser verhindern sollte. Zur Entfernung dieser nicht-fluoreszierenden Verunreinigung wurden die Gläser zunächst in einem Ultraschallbad für 45 min mit einer alkalischen Hellmanex-Lösung (4 Vol.-%) behandelt. Darauf folgten zwei weitere Reinigungszyklen im Ultraschallbad mit entionisiertem Wasser für jeweils 30 Minuten. Am Ende wurden die Gläser mit Hilfe eines Inertgasstroms getrocknet und konnten danach für die Probenpräparation verwendet

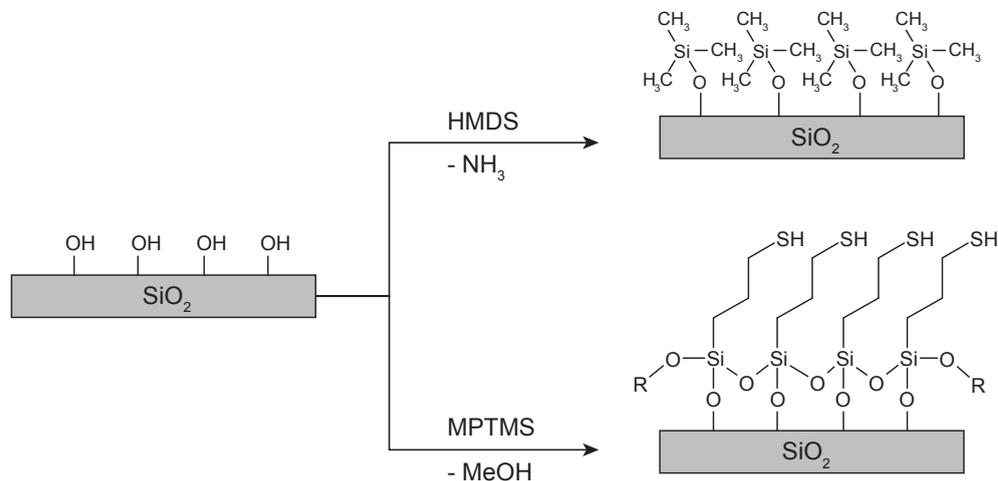


Abbildung 3.13: Silanisierung von Glasoberflächen mit zwei verschiedenen Reagenzien. Während das Reagenz HMDS eine hydrophobe Oberfläche bildet, die hauptsächlich aus Trimethylsilyl-Gruppen besteht, wird bei der Verwendung von MPTMS eine quervernetzte, funktionalisierte Oberfläche erzeugt, die eine Immobilisierung von Halbleiternanokristallen begünstigt.

Standardbedingung stets von einem Wasserfilm umgeben, wodurch sich attraktive Kapillarkräfte ausbilden können, wenn die AFM-Spitze sich der Glasoberfläche annähert. Diese Kapillarkräfte tragen einen signifikanten Teil zur Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bei und können zur Unterschätzung der tatsächlichen Höhe von Objekten auf der Substratoberfläche im *tapping*-Modus [103] führen. Darüber hinaus resultieren diese Kapillarkräfte in Kombination mit der sehr harten Glasoberfläche in einer schnellen Materialabtragung der AFM-Spitze und dadurch in einem raschen Verlust der lateralen Auflösung des Rasterkraftmikroskops. Einzelne Fluorophore sind ohne Wirtsmatrix auf der Glasoberfläche diesem Wasserfilm ausgesetzt, was sich auf deren photophysikalischen Eigenschaften auswirken kann, z. B. durch eine starke Verringerung der Fluoreszenzintensität und hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von Halbleiternanokristallen aufgrund von Oxidation durch Wassermoleküle [176]. Eine Hydrophobisierung der Glasoberfläche kann diesen Phänomenen entgegenwirken.

Die Modifizierung der Glasoberflächen mit MPTMS bietet die Möglichkeit, funktionelle Gruppen - in diesem Fall waren es Thiolgruppen - auf die Glasoberfläche zu bringen. Diese funktionellen Gruppen können als Ligand an Halbleiternanokristallen koordinieren und diese an die Glasoberfläche binden und immobilisieren. Für Experimente, bei denen gezielt mit der AFM-Spitze auf einzelne Halbleiternanokristalle gedrückt werden soll, kann dadurch eine Aufnahme der Halbleiternanokristalle mit der AFM-Spitze effektiv unterdrückt werden.

Die Behandlung der Gläser mit den Silanisierungsmitteln hatte keinen signifikanten Einfluss auf deren Oberflächenrauheit. Hierfür wird ein Vergleich zwischen einem Höhenbild von unmodifizierten Glas und HMDS-Glas in Abb. 3.14 gezeigt. Aufgrund der Rauheit in der Größenordnung von 0.3 nm - 0.5 nm sind auch die modifizierten Glasoberflächen als Substrate für die Rasterkraftmikroskopie geeignet, wenn die zu untersuchenden Fluoro-

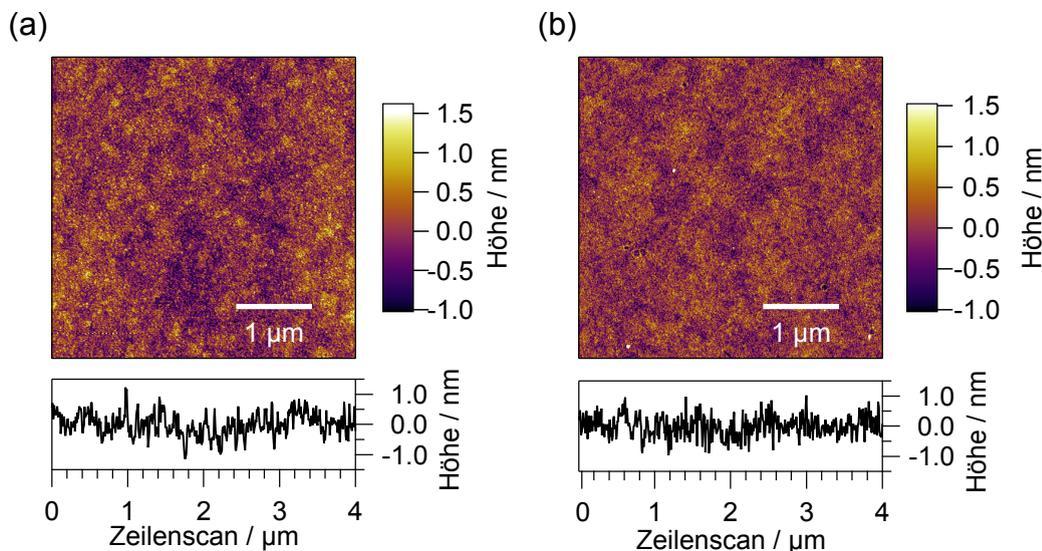


Abbildung 3.14: Topographien von gereinigtem Glas (a) und mit HMDS silanisiertem Glas (b). Unterhalb der Topographien ist je eine Messzeile aus den entsprechenden Höhenbildern dargestellt. Die Messparameter waren für beide Aufnahmen vergleichbar ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0.6 Hz Scanrate).

phore größer als 5 nm sind, damit eine Unterscheidung vom Untergrund im Höhenbild möglich ist. Daher wurden die mit HMDS- und MPTMS behandelten Gläser hauptsächlich zur Untersuchung von Halbleiternanokristallen verwendet.

3.2.2 Dünne Muskovitschichten auf Deckgläsern

Für die Aufnahme von Topographien von sehr kleinen Objekten, wie z. B. einzelne organische Fluorophore oder konjugierte Polymere, deren Höhe im Bereich von einigen hundert Pikometern bis hin zu wenigen Nanometern liegt, wird eine sehr flache Oberfläche für die Rasterkraftmikroskopie benötigt. Deckgläser sind an dieser Stelle aufgrund ihrer charakteristischen Oberflächenrauheit für solche Messungen nicht geeignet. Ein für die Rasterkraftmikroskopie standardmäßig verwendetes Substrat ist Muskovit [83, 102, 177]. Es zeichnet sich durch seine leichte Spaltbarkeit entlang seiner {001}-Ebenen aus, die ein Teilstück mit einer Oberfläche hinterlässt, das mit einer Oberflächenrauheit von ca. 30 pm [178] nahezu atomar flach ist.

Muskovit ist ein natürlich vorkommendes Mineral, das zu der Glimmergruppe der Phyllosilikate (Schichtsilikate) gehört. Seine chemische Formel lautet $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$. Das Kristallgitter von Muskovit besitzt sowohl Tetraeder- als auch Oktaederschichten, deren Verhältnis 2:1 beträgt. Die Tetraederschicht besteht bei Phyllosilikaten im Allgemeinen aus SiO_4 -Tetraedern, die über drei Ecken miteinander verknüpft sind. Im speziellen Fall von Muskovit sind ein Viertel der Si-Atome durch Al-Atome ersetzt. Eine Monolage Muskovit hat eine Schichtdicke von ungefähr 1 nm [179, 180]. Die leichte Spaltbarkeit der Schichtsilikate rührt von den schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten her. Die Glimmergruppe unterscheidet sich von den anderen Phyllosilikate durch das Vorliegen

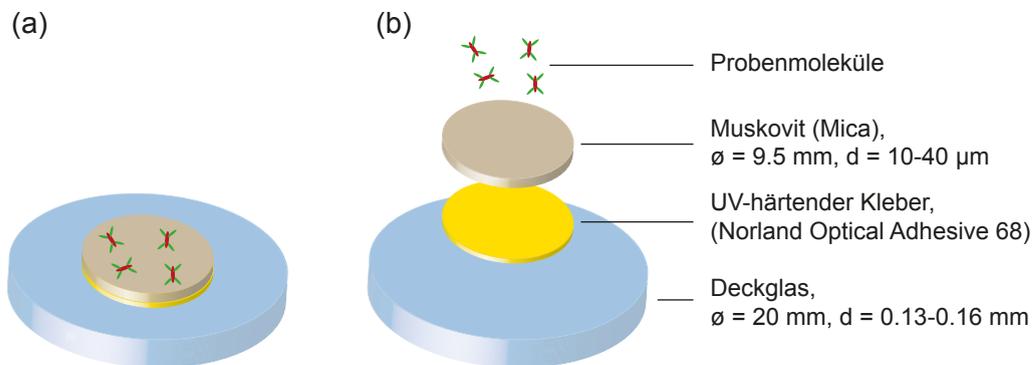


Abbildung 3.15: Skizzenhafte Darstellung der Komposition eines Muskovit-Probenträgers nach [181], der für eine simultane Nutzung des Rasterkraft- und Konfokalmikroskops optimiert wurde (a). Die Bestandteile des Probenträgers sind in (b) erklärt.

von Kationen zwischen den Tetraederschichten, wodurch der Zusammenhalt der Schichten auf elektrostatischen Wechselwirkungen basiert. Dadurch besitzt die Glimmergruppe eine höhere Härte gegenüber den anderen Schichtsilikaten, ihre leichte Spaltbarkeit bleibt jedoch bestehen.

Die für die Rasterkraftmikroskopie verwendeten Muskovitscheiben zeigen aufgrund ihrer Absorption im sichtbaren Bereich eine rot-bräunliche Verfärbung, die den Einsatz als Substrat für die optische Einzelmolekülmikroskopie erschwert. Darüber hinaus besitzt Muskovit doppelbrechende Eigenschaften, was zu einer Verzerrung des Anregungsfokus und des Fluoreszenzbildes führt. Für eine gleichzeitige Nutzung mit beiden Mikroskopen wurden daher nur sehr dünne Schichten von Muskovit ($10 \text{ }\mu\text{m} - 40 \text{ }\mu\text{m}$) auf Deckgläsern aufgebracht, um eine sehr flache Oberfläche bei gleichzeitig möglichst hoher Transparenz für sichtbares Licht zu gewährleisten. In der Präparation solcher Substrate wurde zunächst eine Muskovit-Scheibe (V1-Grade, Electron Microscopy Sciences) mit einem Durchmesser von 9.5 mm und einer Dicke von $150 \text{ }\mu\text{m} - 210 \text{ }\mu\text{m}$ auf ein gereinigtes Deckglas geklebt. Als Klebstoff wurde hierbei ein UV-härtendes Polymer (NOA68, Norland Optical Adhesives) verwendet, das durch Bestrahlung mit einer UV-Diode ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm} - 385 \text{ nm}$) nach wenigen Minuten ausreichend aushärtete. In Abbildung 3.15 ist der Aufbau eines so hergestellten Substrats schematisch dargestellt.

Danach wurde das Muskovit gespalten, um eine flache und saubere Oberfläche für das Auftragen der Probenmoleküle zu erzeugen. Als effektivste Methode zum Spalten des Muskovits hat sich das Abziehen der Muskovitschichten mit Hilfe von Scotch[®]-Tape erwiesen. Es wurde solange Material abgetragen, bis die verbliebene Schichtdicke typischerweise $10 \text{ }\mu\text{m} - 40 \text{ }\mu\text{m}$ betrug. Die Schichtdicke des Muskovits konnte mit Hilfe der Rückreflektion des Anregungslichts im optischen Mikroskop abgeschätzt werden. Hierbei wurde die Höhendifferenz der beiden Anregungsfoki durch Verfahren der Probe in z-Richtung bestimmt, die an den Grenzflächen zwischen Glas und Muskovit und zwischen Muskovit und Luft beobachtet werden konnten.

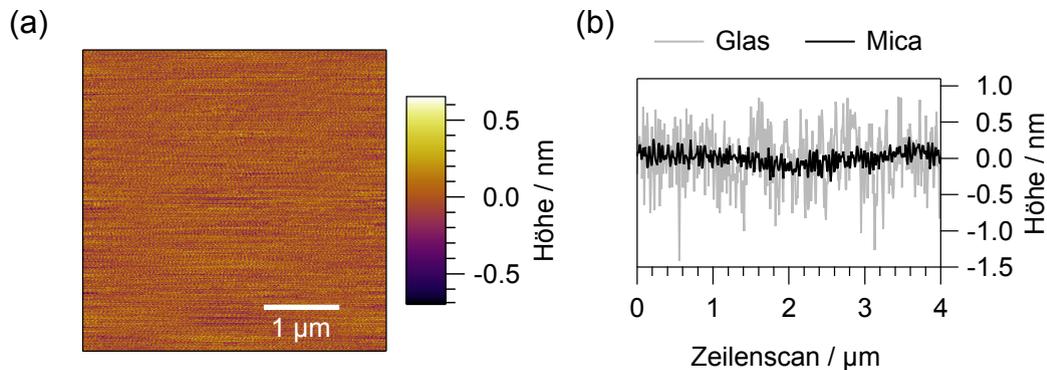


Abbildung 3.16: (a) Topographie von einer frisch gespaltenen Muskovit-Oberfläche. (b) Höhenprofile einer horizontalen Messzeile von Muskovit (schwarz) aus (a) und von Glas (grau). Die Messungen für das Höhenbild in (a) und für das hier nicht gezeigte Höhenbild, aus dem das Höhenprofil von Glas stammt, wurden unter vergleichbaren Messbedingungen aufgenommen ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0,6 Hz Scanrate).

In Abbildung 3.16(a) ist das Höhenbild einer dünnen Muskovitschicht auf Glas dargestellt. Die Oberflächenrauheit von Muskovit ist geringer als das Hintergrundrauschen des Höhengsignals des Rasterkraftmikroskops, so dass nur das Geräterauschen zu erkennen ist. Anhand des Höhenprofils in Abschnitt (b) ist zu erkennen, dass Muskovit deutlich flacher als Glas ist. Dadurch eignen sich dünne Muskovitschichten auf Deckgläsern als Substrate zur Untersuchung von einzelnen organischen Fluorophoren und konjugierten Polymeren mit dem Rasterkraftmikroskop.

3.3 Messmethoden

Der folgende Abschnitt beschreibt die speziellen Messmethoden, die in den verschiedenen Projekten dieser Arbeit angewendet wurden.

3.3.1 Korrelation der Position von Fluorophoren in Höhen- und Fluoreszenzbildern

Die im Kapitel 3.1.4 vorgestellte Methode zur gegenseitigen Ausrichtung von AFM-Spitze und Anregungsfokus kann unproblematisch für solche Situationen angewendet werden, bei denen die Zugehörigkeit des Merkmals im Höhenbild und der Ursprung der Fluoreszenz-emission direkt ersichtlich sind (siehe Abb. 3.7). Dies ist der Fall, wenn die Fluorophore ausreichend groß sind, um sie signifikant vom Untergrund unterscheiden zu können und nur ein einzelnes identifizierbares Objekt im Höhenbild dem Zentrum des Fluoreszenzspots nahe¹⁰ ist. Wenn aber neben dem Fluorophor mehrere nicht-fluoreszierende Objekte mit einer vergleichbaren Größe in diesem Bereich lokalisiert sind, ist eine eindeutige Zuordnung des Objekts im Höhenbild als Fluoreszenzemitter nicht möglich.

¹⁰Dies beinhaltet einen Bereich in der Größenordnung der optischen Auflösbarkeit, was der Unsicherheit nach der groben Ausrichtung von AFM-Spitze und dem Anregungsfokus entspricht.

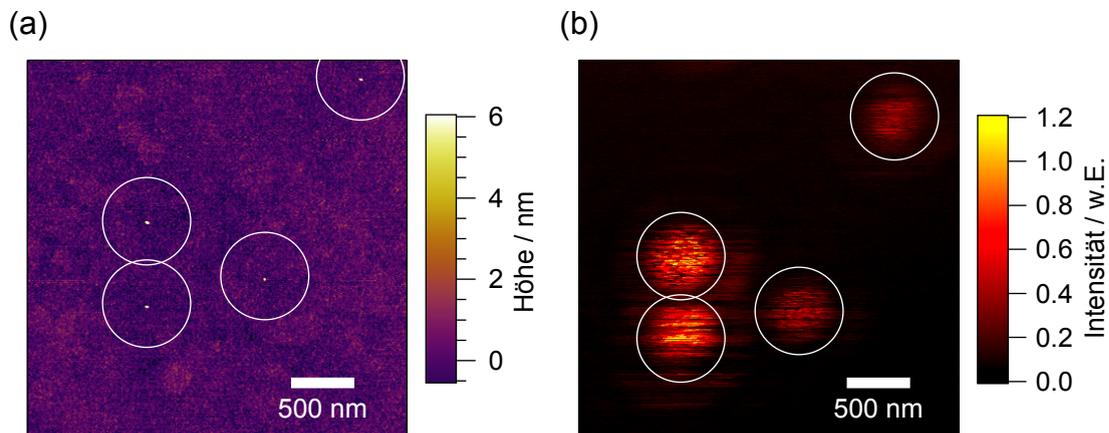


Abbildung 3.17: Simultan aufgezeichnetes Höhenbild (a) und Fluoreszenzbild (b) von Halbleiternanokristallen auf Glas. Aufgrund des guten Kontrastes der Nanokristalle sowohl im Höhen- als auch im Fluoreszenzbild lassen sich ihre Positionen in beiden Bildern gut korrelieren. Die weißen Kreise dienen zur visuellen Unterstützung ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0.6 Hz Scanrate, λ_{ex} : 470 nm , I_0 : 100 W/cm^2).

Eine Korrelation der Signale des Höhen- und Fluoreszenzbildes ist trotzdem möglich, wenn mehrere Fluorophore im gleichen Höhen- und Fluoreszenzbild vorliegen. Für diesen Zweck wurde stets ein Probenbereich von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ bis $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ bei einer hohen Auflösung von 512×512 Pixeln untersucht. Hierbei wurde die Topographie immer mit dem *tapping*-Modus aufgezeichnet. Idealerweise war die Belegungsdichte der Probe so eingestellt, dass dieser Bildausschnitt drei bis fünf Fluorophore beinhaltete, deren Fluoreszenzspots soweit räumlich getrennt waren, dass keine Überlagerungen auftraten. Die Anordnung der Fluoreszenzspots bzw. ihre Formation wurde mit den erkennbaren Merkmalen im Höhenbild abgeglichen, um eine Korrelation zwischen den beiden Aufnahmen zu finden. Ein Beispiel mit Halbleiternanokristallen als Fluorophore ist in Abbildung 3.17 gegeben. In diesem Fall ist der Abgleich zwischen der Lage der Fluoreszenzspots und der Anordnung der vier klar identifizierbaren Objekte im Höhenbild einfach zu erkennen.

Bei sehr kleinen Fluorophoren kann der Abgleich zwischen Höhen- und Fluoreszenzsignalen sehr schwierig werden. In Abbildung 3.18 ist ein Beispiel einer kombinierten Messung von einzelnen organischen Farbstoffmolekülen ($< 2 \text{ nm}$) auf einer Muskovitoberfläche gezeigt. Dabei erschwerten die geringe Größe der Moleküle, sowie das Vorliegen von nicht-fluoreszierenden Oberflächenverschmutzungen, das Auffinden der Moleküle im Höhenbild. Ohne das Fluoreszenzbild wäre eine Identifizierung der Fluorophore im Höhenbild nicht möglich gewesen. Damit zeigt sich ein großer Vorteil des kombinierten Mikroskops: einzelne organische Fluorophore waren aufgrund des Abgleichs der Anordnung der Signale aus Höhen- und Fluoreszenzbild im Höhenbild identifizierbar, was eine Untersuchung der Korrelation ihrer strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften ermöglicht.

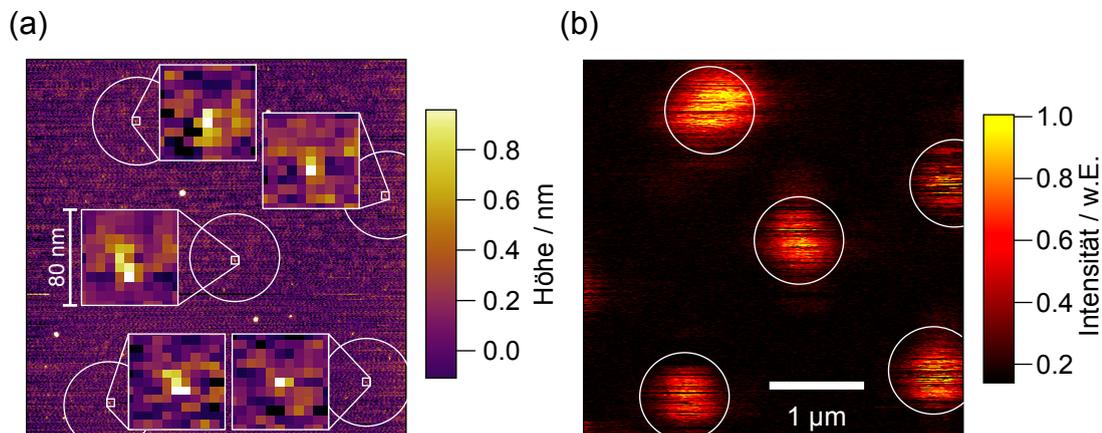


Abbildung 3.18: Simultan aufgezeichnetes Höhenbild (a) und Fluoreszenzbild (b) von einzelnen organischen Fluorophoren (TDI-4PDI) auf Muskovit. Die geringe Größe der Moleküle und die Anwesenheit von Oberflächenverschmutzungen macht ihre eindeutige Identifizierung im Höhenbild ohne weitere Informationen aus dem Fluoreszenzbild nicht möglich. Nur durch den Abgleich der Positionen der Fluorophore im Höhen- und Fluoreszenzbild lassen sich die Objekte als einzelne organische Fluorophore identifizieren. Zur besseren Betrachtung sind Ausschnitte aus dem Höhenbild vergrößert dargestellt. Die laterale Ausdehnung der Moleküle nimmt im Höhenbild trotz der hohen Auflösung nur wenige Pixel ein. ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0.7 Hz Scanrate, λ_{ex} : 635 nm , I_0 : 0.5 kW/cm^2).

3.3.2 Mechanische Beeinflussung und gleichzeitige Fluoreszenzdetektion

Die erfolgreiche Identifizierung und Lokalisierung einzelner Fluorophore mit Hilfe des Rasterkraft- und Konfokalmikroskops ermöglicht es, weitere Experimente an diesen Systemen durchzuführen. Im Folgenden wird ein Experiment beschrieben, welches den Einfluss einer externen kompressiven Kraft auf die photophysikalischen Eigenschaften einzelner Fluorophore untersuchen sollte. Um eine kontrollierte Kraft auf ein einzelnes Fluorophor auszuüben, musste die Messmethode des Rasterkraftmikroskops von einem dynamischen Modus (*tapping*-Modus) in einen statischen Modus (Kontakt-Modus) gewechselt werden. Im *tapping*-Modus verändern sich stets die auf die Probe wirkenden Kräfte während eines Oszillationszyklus, so dass keine kontinuierliche Krafteinwirkung zustande kommt. Darüber hinaus ist die Stärke der Interaktion zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche im *tapping*-Modus nur schwer quantifizierbar, was von der nicht-linearen Natur der Wechselwirkung herrührt [100, 182]. Im Kontakt-Modus ist die auf die Probe wirkende Kraft direkt aus der Auslenkung und der Federkonstante des Cantilevers nach dem Hooke'schen Gesetz bestimmbar, weiterhin ist die zeitliche Kraftänderung steuerbar.

Bei der notwendigen Umstellung zwischen den beiden Modi wurde eine kleine systematische, eindimensionale Verschiebung (10 nm - 30 nm) eines Objekts parallel zur Oberfläche relativ zur AFM-Spitze beobachtet. Die Richtung der Verschiebung war davon abhängig, in welchem Winkel der Cantilever während der Messung zur Scanrichtung stand. Eine mögliche Begründung hierfür ist, dass das fixierte Ende des Cantilevers aufgrund seiner Schwingung im *tapping*-Modus weiter von der Probenoberfläche entfernt ist als im Kontakt-Modus (vgl. Abb. 3.19). Die eindimensionale Verschiebung entsteht an dieser Stelle durch die Schwingung des Cantilevers, die in einer radialen Bewegung um das fixierte Ende

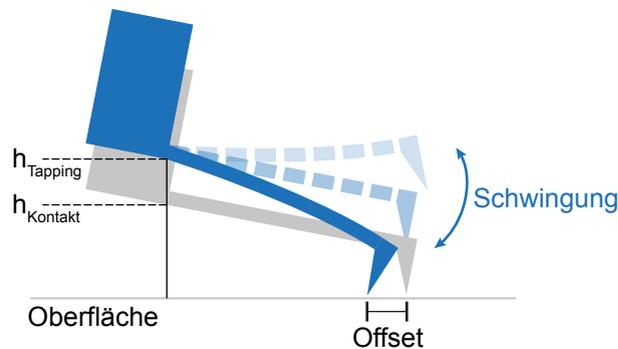


Abbildung 3.19: Skizze zur möglichen Ursache des Offsets des Kontaktorts der AFM-Spitze mit der Oberfläche beim Wechsel zwischen *tapping*-Modus (blaue Darstellung des Cantilevers) und Kontakt-Modus (graue Darstellung des Cantilevers). h_{Tapping} und h_{Kontakt} stehen für die Abstände der fixierten Enden des Cantilevers von der Oberfläche im *tapping*-Modus bzw. Kontakt-Modus. Hierbei sollte beachtet werden, dass der Cantilever in seiner Ruhelage nicht parallel, sondern in einem Winkel von 11° zur horizontalen Achse liegt.

stattfindet. Eine vereinfachte geometrische Betrachtung unter Einbeziehung der Cantileverlänge, Spitzenlänge und Schwingungsamplitude kommt auf einen vergleichbaren Offset der Interaktionsposition. Eine thermische Drift konnte aufgrund des systematischen Auftretens dieses Offsets als mögliche Ursache ausgeschlossen werden.

Zur Quantifizierung dieses Offsets wurden die Positionen einzelner Fluorophore verglichen, die anhand von Höhenbildern im *tapping*-Modus und anhand von Kraftkarten (engl. *forcemaps*) im Kontakt-Modus bestimmt wurden. Kraftkarten werden durch Abrastern der Probenoberfläche erstellt, wobei an jedem Rasterpunkt die adhäsiven Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche durch Kraftversatzkurven sondiert werden (siehe Abb. 3.20). Die Position eines Fluorophors innerhalb einer Kraftkarte kann dabei entweder über eine reduzierte Adhäsionskraft am *snap-off* oder über eine Verschiebung des *snap-in* und *snap-off* entlang der z-Richtung bestimmt werden (siehe Abb. 3.21).

In Abbildung 3.22 werden zwei Kraftversatzkurven dargestellt - eine wurde auf einem MPTMS-Glas aufgenommen, die andere auf einem 6 nm-großen Halbleiternanokristall. Die signifikant reduzierte Adhäsionskraft über dem Nanokristall kann darauf zurückgeführt werden, dass dieser gegenüber der Substratoberfläche eine geringere Benetzung durch Wasser aufweist. Bei Halbleiternanokristallen ist dies besonders deutlich zu sehen, da sie von aliphatischen Liganden umgeben sind, die dem Nanokristall einen zusätzlichem hydrophoben Charakter geben. Eine geringere Benetzung mit Wasser führt zu reduzierten Kapillarkräften zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche, die unter Standardbedingungen den größten Teil der Adhäsionskraft darstellen. Mit Hilfe von Kraftkarten konnten auch organische Fluorophore mit einem Durchmesser von 2 nm auf der Probenoberfläche gefunden werden, wobei deren Kontrast auf der Kraftkarte deutlich geringer war.

Nach der Lokalisierung eines Fluorophors auf der Probenoberfläche mit Hilfe des kombinierten Setups und der darauffolgenden Bestimmung des Offsets der Position des Fluorophors zwischen *tapping*-Modus und Kontakt-Modus konnten die eigentlichen Experimente beginnen. Es sollte der Einfluss einer externen, kompressiven Kraft auf die photophysikalischen

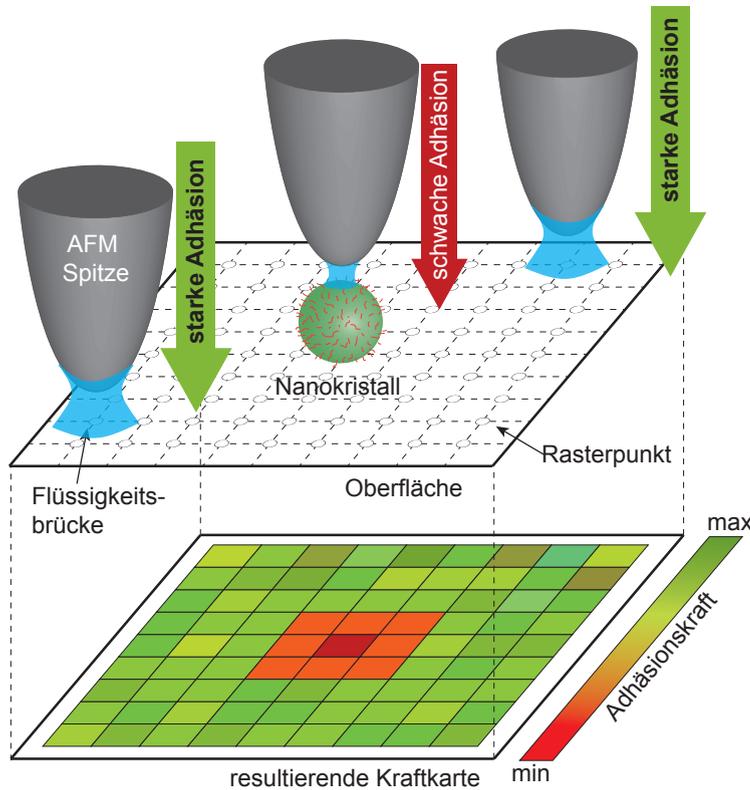


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung einer Kraftkarte. Bei Kontakt zwischen AFM-Spitze und Oberfläche treten stärkere Adhäsionskräfte im Vergleich zu dem Kontakt zwischen AFM-Spitze und Nanokristall auf. Die Position eines Nanokristalls ist dann in der Kraftkarte als Region mit minimierter Adhäsionskraft auffindbar.

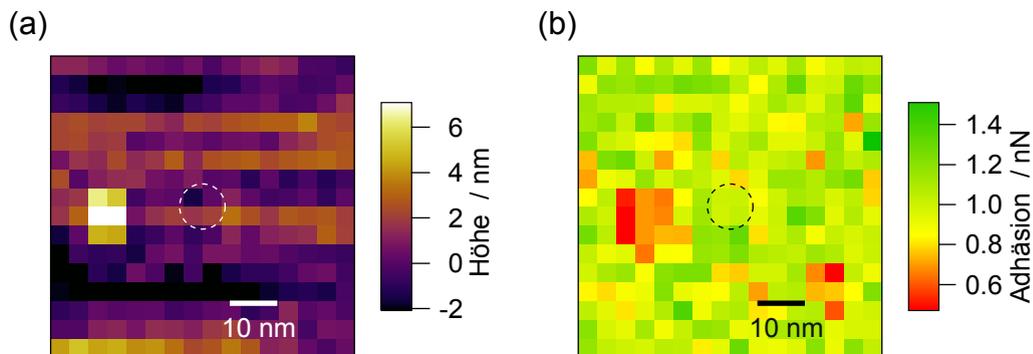


Abbildung 3.21: Kraftkarte von einem Halbleiternanopartikel auf einer MPTMS-Glasoberfläche. Das Zentrum der Kraftkarte liegt genau an der Position des Nanokristalls, die mit Hilfe des *tapping*-Modus ermittelt wurde (Kreismarkierung). Dargestellt sind hierbei die aus den Kraftversatzkurven ermittelte Topographie der Oberfläche (bestimmt aus der relativen z-Position des *snap-off*) (a) und die adhäsiven Kräfte am *snap-off* (b). In beiden Darstellungen weist der Nanokristall einen guten Kontrast gegenüber der Umgebung auf, wodurch seine Position im Kontakt-Modus ermittelt werden kann. Es kann eine systematische Verschiebung in horizontaler Richtung gegenüber der Position im *tapping*-Modus beobachtet werden. ($60 \times 60 \text{ nm}^2$, 16×16 Pixel, Scanrate pro Pixel: 1 Hz).

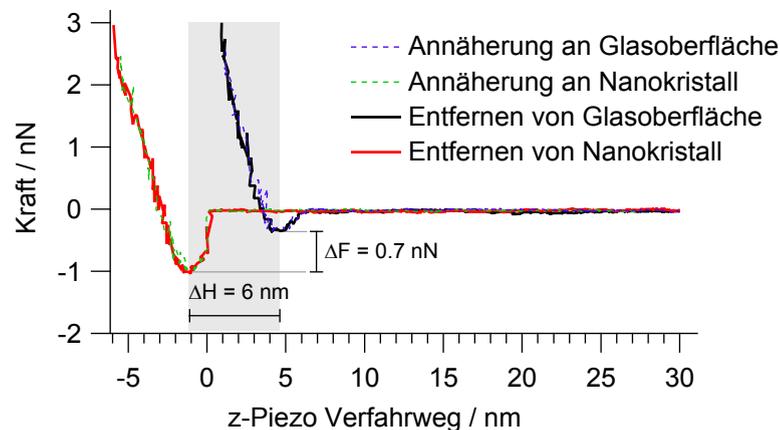


Abbildung 3.22: Vergleich von Kraftversatzkurven über einer MPTMS-funktionalisierten Glasoberfläche und über einem Halbleiternanokristall. Der Snap-In und der Snap-Off der AFM-Spitze an die Oberfläche bzw. an den Halbleiternanokristall tritt entlang des z-Piezo-Verfahrweges um den Durchmesser des Halbleiternanokristalls verschoben ein. Die Adhäsionskräfte zwischen AFM-Spitze und Halbleiternanokristall sind signifikant kleiner im Vergleich zu der adhäsiven Kraft zwischen AFM-Spitze und der modifizierten Glasoberfläche.

Eigenschaften einzelner Fluorophore untersucht werden. Dieser Einfluss wurde durch die Aufnahme von konsekutiv durchgeführten Kraftversatzkurven (siehe Abb. 3.23) auf einzelnen Fluorophoren untersucht, während die bei gleichzeitiger Anregung emittierten Photonen mit der Lawinenphotodiode und der Spektrographenkamera detektiert wurden.

Diese Kraftversatzkurven folgten einem bestimmten Schema: Typischerweise 15 nm bis 50 nm oberhalb eines selektierten Fluorophors wurden die Kraftexperimente gestartet. Die AFM-Spitze wurde dann langsam der Oberfläche angenähert, bis Kontakt mit der Probe hergestellt wurde. Daraufhin wurde die angewendete Kraft graduell auf ein voreingestelltes Maximum von 3 nN bis 7 nN erhöht. Dieser Teil der Kraftversatzkurve ist in Abbildung 3.23 als Region „A“ dargestellt. Die Annäherungsgeschwindigkeit der AFM-Spitze variierte in den verschiedenen Experimenten zwischen 1.5 nm/s und 10 nm/s. Nach Erreichen des voreingestellten Kraftmaximums wurde die Position der Rasterkraftspitze über einen Zeitraum von 3 s (*dwell time*) konstant gehalten (Zeitabschnitt „B“). Danach wurde die AFM-Spitze mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Annäherung zurückgefahren (Zeitabschnitt „C“) bis die Starthöhe wieder erreicht wurde. Die sequenzielle Abfolge von A→B→C wird im weiteren Verlauf als Zyklus bezeichnet.

Es wurde eine langsame Annäherung der AFM-Spitze an die Probe gewählt, um eine möglichst hohe zeitliche Auflösung während des Kraftanstiegs innerhalb des Zeitabschnitts „A“ zu erhalten, und damit den Einfluss der graduell wachsenden repulsiven Kraft auf die Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Innerhalb des Zeitabschnitts „B“ (*dwell time*) konnte danach die Fluoreszenz unter maximaler Krafteinwirkung studiert werden. Durch das langsame Zurückfahren der AFM-Spitze vom Fluorophor im Zeitabschnitt „C“ konnte außerdem überprüft werden, ob eine durch die Kraft induzierte Veränderung der Fluoreszenz nach Abnahme der externen Kraft beständig oder reversibel war. Diese Zyklen wurden an einem Fluorophor mehrfach wiederholt, bis es keine

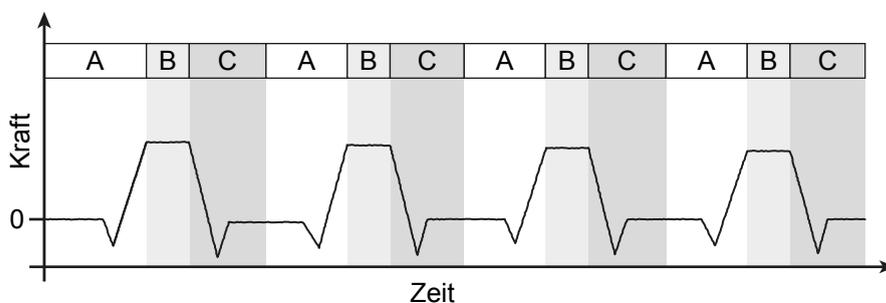


Abbildung 3.23: Zeitlicher Verlauf einer Sequenz aus konsekutiv durchgeführten Kraftversatzkurven zur mechanischen Beeinflussung von einzelnen Fluorophoren. Die Zeitabschnitte sind wie folgt unterteilt: Annäherung der AFM-Spitze bis eine voreingestellte Maximalkraft erreicht wurde (A), Aufrechterhaltung der Position der AFM-Spitze bei maximaler Kraft (B) und Zurückfahren der Spitze bis die Starthöhe wieder erreicht wurde (C).

Fluoreszenz mehr aufwies oder über einen längeren Zeitraum keine Interaktion zwischen Spitze und Probe mehr beobachtet werden konnte. Mehrere aufeinanderfolgende Zyklen, beginnend mit der ersten Annäherung der AFM-Spitze zur Oberfläche bis zum letzten Zurückfahren der Spitze wurde in dieser Dissertation als Serie bezeichnet.

3.4 Optische Ensemblespektroskopie

Für die Absorptionsmessungen der Ensembleproben wurden die beiden UV/Vis-Spektrometer Omega 20 (Bruins Instruments) und Lambda 850 (PerkinElmer) verwendet. In beiden Fällen wurde die Absorption im Vergleich zu reinem Lösungsmittel bestimmt. Die Fluoreszenzmessungen - sowohl Emissions- als auch Anregungsspektren - wurden an einem FluoroMax-2 bzw. an einem FluoroLog-3 Spektrometer (beide HORIBA Jobin Yvon) durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren wurden jeweils mit den entsprechenden Korrekturkurven des Spektrographengitters und des Photomultipliers sowie dem Spektrum der Anregungsquelle korrigiert. Typischerweise wurden stark verdünnte Lösungen der verschiedenen Fluorophore vorwiegend in Toluol vermessen (10^{-5} mol/L - 10^{-7} mol/L). Eine Ausnahme bildete die Ensemble-Lösung des konjugierten Polymers MEH-PPV, welches in einer Konzentration von $1.5 \cdot 10^{-10}$ mol/L vorlag.

Am Fluorolog-3-Spektrometer wurden auch Fluoreszenzlebensdauern mit TCSPC-Messungen bestimmt. Diese Messungen benötigten gepulstes Anregungslicht, was durch einen Weißlicht-Faserlasers (SC400-PP-AOTF, Fianium) generiert wurde, der Laserpulse mit einer Länge von 90 ps über einen breiten Wellenlängenbereich von 400 nm - 1750 nm lieferte. Die Selektion der emittierten Wellenlänge geschah durch einen akustooptischen Filter, wodurch im Experiment ein Anregungswellenlängenbereich von 400 nm - 700 nm zur Verfügung stand. Zur Detektion des Fluoreszenzlichts wurde eine APD (PDM-50, MPD) verwendet, die mit einem TCSPC-Modul (PicoHarp 300, PicoQuant) verbunden war.

4 | Untersuchte Systeme

Insgesamt umfassten die Untersuchungen drei verschiedene Systeme: kolloidale anorganische Halbleiternanokristalle, ein fluoreszierendes organisches Makromolekül und ein konjugiertes Polymer. Diese Systeme unterscheiden sich stark in ihrer molekularen Struktur und ihren photophysikalischen Eigenschaften und bieten in diesem Zusammenhang ein breites Spektrum an interessanten Aspekten, die mit der Kombination aus Rasterkraft- und Fluoreszenzmikroskopie erforscht werden konnten. Im Folgenden werden zunächst einige Grundlagen über die strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften dieser drei Systeme vorgestellt. Darüber hinaus erfolgt ihre Charakterisierung unter anderem durch Ensemble-Spektren, sowie eine Beschreibung der Herstellung der Proben für die Einzelmolekül- bzw. Einzelpartikeluntersuchungen.

4.1 Halbleiternanokristalle

Kolloidale Halbleiternanokristalle sind nanoskopische Kristalle in der Größenordnung von 1 nm - 10 nm, die aus einem anorganischen Kern, wahlweise einer anorganischen Schale und einer Oberflächenbeschichtung, die sich typischerweise aus organischen Tensiden (z. B. Trioctylphosphinoxid, Ölsäure, Tetradecylphosphonsäure oder Oleylamin) zusammensetzt, aufgebaut sind. Die anorganischen Bestandteile der Nanokristalle, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind Halbleiter der II-VI-Gruppe und sind im Speziellen: CdSe, CdS und ZnS¹. Diese Nanokristalle zeigen eine Größenabhängigkeit in ihren elektronischen, photophysikalischen und mechanischen Eigenschaften und unterscheiden sich in diesen Punkten stark von ihren entsprechenden makrokristallinen Halbleitermaterialien. Der wohl signifikanteste Unterschied stellt die Diskretisierung der elektronischen Energieniveaus in Nanokristallen dar, was als Größenquantisierungseffekt [183, 184] bekannt ist. Daraus resultieren schmalbandige Übergänge in den Absorptions- und Emissionsspektren, die sich durch Variation der Kristallgröße in ihrer Energie über den gesamten sichtbaren Spektralbereich abstimmen lassen. Das Studium der Nanokristalle ist aus der Sicht der Grundlagenforschung sehr interessant, da sie den Übergang von Makrokristallen zu molekularen Systemen darstellen und physikalische Prozesse aufzeigen, die in ihren analogen Makrokristallen nicht auftreten. Zusätzlich zeigen Nanokristalle großes Anwendungspotential im Bereich

¹Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass CdS und ZnS lediglich als Hülle um einen CdSe-Kern vorliegen

der Optoelektronik. Aktuell wird ihre Nutzung in verschiedenen Anwendungsgebieten - wozu beispielsweise Lasertechnik [185], Solarzellen [186] und Leuchtdioden [60] gehören - intensiv erforscht. Seit kurzer Zeit werden Nanokristalle sogar in der Produktion von modernen Fernsehgeräten und Smartphones als Leuchtmaterial eingesetzt [187]. In den kommenden Unterkapiteln wird auf die Synthese, Kristallstruktur, sowie für diese Arbeit relevanten photophysikalischen Eigenschaften eingegangen. Dabei werden die Dimerisierung von Nanokristallen und elektronische Kopplung sowie die Druckabhängigkeit ihrer Fluoreszenz hervorgehoben.

4.1.1 Synthese und Kristallgitter

Grundsätzlich lassen sich Nanokristalle anhand ihrer Syntheseroute in epitaktisch gewachsene (selbst-organisierte) und kolloidale Strukturen kategorisieren. In dieser Arbeit wurden ausschließlich kolloidale Nanokristalle untersucht, daher wird an dieser Stelle nicht weiter auf die Beschreibung epitaktischer Nanokristalle eingegangen. Kolloidale Nanopartikel lassen sich nasschemisch herstellen. Für CdSe-Nanopartikel werden als Precursor z. B. CdO und Trioctylphosphinselenid eingesetzt. Zusätzlich werden organische Tenside dem Reaktionsgemisch hinzugefügt, die als Liganden mit der hydrophilen Seite an die Oberfläche der Kristalle koordinieren und eine Aggregation mehrerer Kristalle verhindern und gleichzeitig die Solvataion des Kristalls unterstützen. Eine zeitliche Trennung von Keimbildung und Keimwachstum in der Synthese begünstigt die Bildung monodisperser Nanokristalle, wie es in der „hot injection“-Methode [188] umgesetzt wird, nach welcher die in dieser Arbeit verwendeten CdSe-Nanokristalle hergestellt wurden.

Makrokristallines CdSe tritt in drei verschiedenen Kristallstrukturen auf: hexagonale Wurtzit-, kubische Zinkblende- und Natriumchloridstruktur [190, 191]. Letztere Kristallgitterstruktur ist eine reine Hochdruckmodifikation, in die CdSe erst ab Drücken über 2 GPa überführt werden kann [192]. Kolloidale CdSe-Nanokristalle kristallisieren in organischen Lösungsmitteln in der Regel in der Wurtzit-Struktur [193]. Durch Variation der Synthesebedingungen sind auch Nanokristalle in der Zinkblende-Struktur zugänglich [194]. In dieser Arbeit wurden CdSe-Nanokristalle untersucht, die aufgrund ihrer Synthese typischerweise in einer Wurtzit-Struktur vorliegen sollten [195]. Daher wird auf eine nähere Beschreibung der Zinkblende-Nanokristallen verzichtet.

Das zugrunde liegende anisotrope hexagonale Gitter führt bei den Nanokristallen zur Ausbildung einer Kristallform, die auf dem hexagonalen Prisma der Wurtzit-Elementarzelle basiert (siehe Abbildung 4.1). Im Gegensatz zu einem idealen hexagonalen Prisma liegen bei einem Nanokristall keine vollständig ausgebildeten scharfen Kanten zwischen der \vec{c} -Kristallachse und einer durch die Achsen \vec{a} und \vec{b} definierten Ebene vor. Der Grund für die Ausbildung zusätzlicher Facetten liegt in der Tendenz des Kristalls, eine möglichst geringe Oberflächenenergie bzw. ein geringes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu besitzen. Für eine detaillierte und umfassende Beschreibung der verschiedenen Kristallgitterstrukturen und der Facettenausbildung wird auf die Dissertation von F. Koberling verwiesen [146].

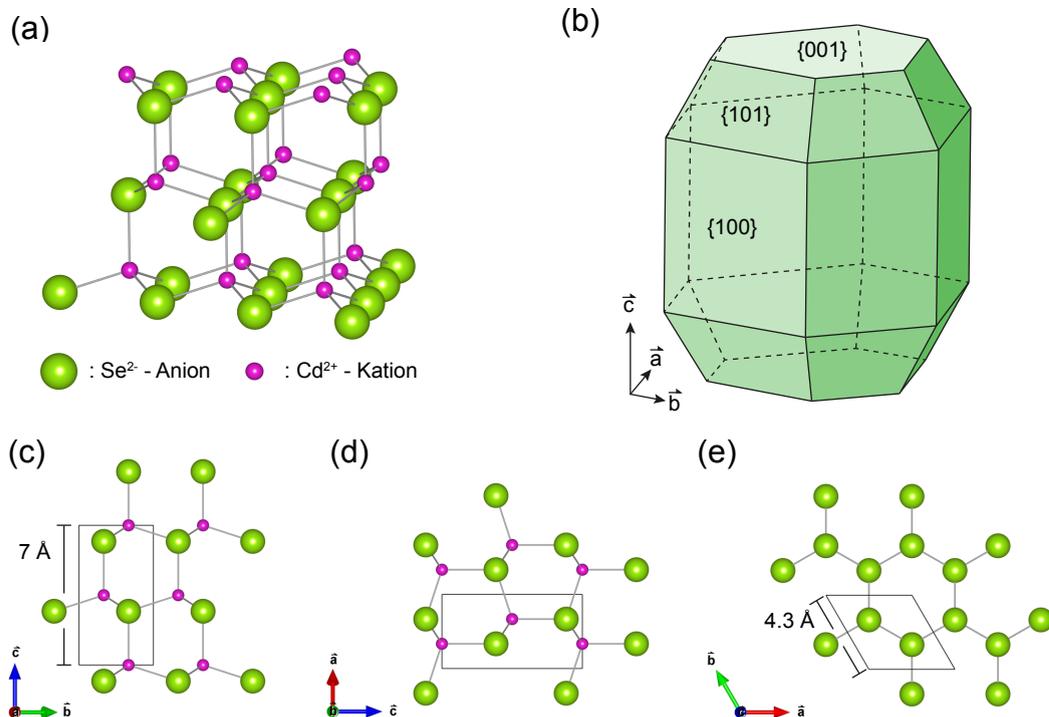


Abbildung 4.1: Hexagonale Kristallgitterstruktur von CdSe (Wurtzit-Form) und schematische Darstellung des Habitus eines idealen Nanokristalls nach [146]. (a) zeigt einen Ausschnitt des Kristallgitters, in dem die tetraedrische Koordinierung der Ionen zu erkennen ist. Die hexagonale prismatische Form des Kristalls (b) basiert auf dem Wurtzit-Gitter. Die relevanten Kristallfacetten sind mit den Millerschen Indizes $\{hkl\}$ markiert. In (c) - (e) wird jeweils die Wurtzit-Struktur mit Blick entlang der entsprechenden Kristallachsen \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} gezeigt. Zusätzlich sind in (c) - (e) die Elementarzellen inklusive der beiden unterschiedlichen Kantenlängen hervorgehoben. Für die dreidimensionale Visualisierung wurde die Software VESTA (Ver. 3.2.1) [189] verwendet.

4.1.2 Elektronische Struktur von Nanokristallen

Makrokristalline Halbleiter setzen sich aus einem dreidimensionalen, geordneten Netzwerk von Atomen zusammen, in welchem die große Anzahl von Atomen aufgrund ihrer Wechselwirkung zu einer Reihe von Molekülorbitalen mit sehr ähnlichen Energien führt, die effektiv ein Energiekontinuum bilden. Beim absoluten Nullpunkt ist das niederenergetische Valenzband vollständig mit Elektronen gefüllt, während das Leitungsband, bestehend aus höher energetischen Niveaus, unbesetzt ist. Beide Bänder sind durch eine Bandlücke (engl. *gap*, E_{gap}) voneinander getrennt, die eine charakteristische Materialeigenschaft für makrokristalline Halbleiter darstellt, die unabhängig von der Größe und Form des Halbleiters ist. Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt können Elektronen durch genügend thermische Energie über die Bandlücke hinweg in das Leitungsband angeregt werden. Die Größenordnung der Bandlücke von Halbleitern liegt jedoch typischerweise bei wenigen Elektronenvolt (0.1 eV - 4 eV), so dass eine thermische Besetzung des Leitungsbandes bei Raumtemperatur sehr gering ist. Eine Anhebung der Elektronen ins Leitungsband kann auch durch Absorption von Photonen aus dem sichtbaren Spektralbereich (1.6 eV - 3.3 eV) geschehen. Ein angeregtes Elektron im Leitungsband bildet zusammen mit dem resultierenden, positiv geladenem Loch im Valenzband ein Elektron-Loch-Paar. Diese Ladungsträger

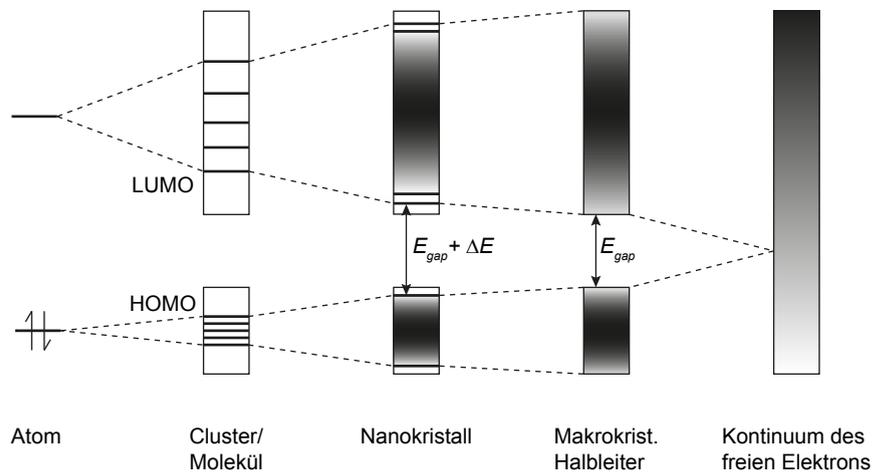


Abbildung 4.2: Schematische Differenzierung verschiedener energetischen Strukturen nach [146]. Beginnend bei einzelnen Atomorbitalen kommt es bei Clustern bzw. Molekülen durch Wechselwirkung von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen mit den entsprechenden niedrigsten unbesetzten Orbitalen (engl. *lowest unoccupied molecule orbital*, LUMO) und den energetisch höchst besetzten Orbitalen HOMO (engl. *highest occupied molecule orbital*, HOMO). Bei Nanokristallen bilden sich Energiebänder mit diskreten Niveaus nahe der Bandkanten. Makrokristalline Halbleiter zeigen keine diskreten Niveaus in ihren Bändern. Die Energielücke zwischen den unbesetzten und besetzten Niveaus nimmt in der Reihenfolge von Atom, Cluster, Nanokristall und makrokristallinen Halbleiter ab. Auf der rechten Seite ist das Kontinuum des freien Elektrons dargestellt. Die räumliche Beschränkung des Elektrons nimmt vom Atom zum Kontinuum ab.

können durch ihre gegenseitigen Anziehung einen gebundenen Zustand eingehen, wenn sie sich räumlich nahe kommen. Das gebundene Elektron-Loch-Paar, auch Exziton genannt, ist über den gesamten Kristall delokalisiert und kann unter Rekombination ein Photon emittieren. Die räumliche Ausdehnung des Exzitons wird durch den Bohrschen Radius a_B nach Gleichung

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (4.1)$$

beschrieben [196]. \hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, ϵ die optische Dielektrizitätskonstante des makrokristallinen Halbleiters, e die Elementarladung und m_e^* und m_h^* die effektiven Massen des Elektrons und des Lochs.

Verringert man nun die Größe des Kristalls bis hin in den nanoskopischen Bereich, so beginnt die Größe des Partikels die Eigenschaften des Kristalls zu beeinflussen. Die elektronische Struktur verändert sich ausgehend von quasikontinuierlichen Energiebändern zu diskreten bzw. gequantelten Energieniveaus nahe der Energiebandkanten, dieser Effekt ist als Größenquantisierungseffekt bekannt (siehe Abbildung 4.2). Als Folge dessen werden auch die kontinuierlichen optischen Übergängen zwischen den Valenz- und Leitungsbandern diskret und die elektronischen und physikalischen Eigenschaften des Nanokristalls werden größenabhängig [197]. Diese Effekte treten auf, wenn die Größe des Nanokristalls in der Größenordnung des Bohrschen Radius des Exzitons liegt [198].

Es gibt verschiedene Ansätze zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur der Nanokristalle. Dazu gehören unter anderem der *tight-binding*- (Linearkombination der wechselwirkenden Atomorbitale) [199] und der Pseudopotential-Ansatz (Linearkombination von Atompotentialen) [200]. Beide Methoden sind äußerst rechenintensiv, wodurch die Beschreibung der elektronischen Struktur der Nanokristalle, insbesondere bei Nanokristallen mit größerem Durchmesser (> 4 nm), durch die Rechnerleistung limitiert ist [201]. Eine alternative Methode ist die „Effektive-Massen-Annäherung“ (engl. *effective-mass-approximation*, EMA), die von Ekimov [202] und Efros [203] vorgeschlagen und von Brus [204] weiterentwickelt wurde. Ausgangspunkt dieses Ansatzes ist das Zustandskontinuum des freien Elektrons (siehe Abb. 4.2). Dieses Kontinuum wird durch das gitterperiodische Potential, welches durch die Atomrümpfe im drei-dimensionalen Kristallgitter verursacht wird, in energetisch getrennte Bänder geteilt. Dabei wird das Elektron als schwach gebunden angenommen. Aufgrund der Wechselwirkung der beiden Ladungsträger (Loch und Elektron) mit den Atomrümpfen wird ihnen eine effektive Masse zugeordnet.

Der Übergang vom makrokristallinen Halbleiter zum Nanokristall wird durch die Einführung einer drei-dimensionalen räumlichen Beschränkung (engl. *confinement*) der Bewegung der Ladungsträger erreicht, was vom Prinzip her mit dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell verglichen werden kann. Die Quantisierungsenergie eines Ladungsträgers i in dem energetisch niedrigsten Zustand ($1S$, Quantenzahlen $n = 1$, $l = 0$) des entsprechenden Bandes beträgt nach dieser Theorie [205]

$$E_{10}^i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_i^* R^2}. \quad (4.2)$$

Hierbei ist m_i^* die effektive Masse des Elektrons oder Lochs und R der Radius des Nanokristalls, welcher als kugelförmig angenommen wird. Die Energie der beiden Ladungsträger nimmt infolge der drei-dimensionalen räumlichen Beschränkung diskrete Werte an, und verhält sich reziprok zu dem Quadrat des Kristallradius. Nach der EMA-Theorie kann der erste elektronische Interbandübergang folgendermaßen angenähert werden [204]:

$$E(1S_h - 1S_e) = E_{gap} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)}_{E_{10}^e + E_{10}^h} - \underbrace{\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R}}_{E_{coul}}. \quad (4.3)$$

Der Coulomb-Term E_{coul} berücksichtigt die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Ladungsträgern im angeregten Zustand, die das Elektron-Loch-Paar energetisch stabilisiert. Nach Gleichung (4.3) skaliert die Quantisierungsenergie mit R^{-2} , die Coulombenergie hingegen verschiebt den ersten elektronischen Übergang zu geringeren Energien mit einer Abhängigkeit von R^{-1} . Der Coulombterm skaliert weniger stark im Vergleich zur Quantisierungsenergie, wenn sich die Größe des Nanokristalls verändert. Hierdurch überwiegt in Abhängigkeit der Größe des Nanokristalls entweder der Einfluss der Quantisierungs-

energie oder der Einfluss des Coulombterms. Daher lassen sich abhängig vom Radius der Nanokristalle drei verschiedene Regime unterscheiden, die über die Größe des Bohr-Radius des Exzitons ($a_B(\text{CdSe})$: 5.6 nm [206]) definiert sind. Für alle Nanokristalle, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist nur der Grenzfall des starken Confinements relevant, d. h. der Nanokristallradius ist kleiner als der Bohr-Radius des Exzitons ($R < a_B$). Hier übt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch einen kleinen Einfluss auf die Energieniveaus aus und kann als Störung betrachtet werden. Die optischen Spektren der Nanokristalle in dieser Größenordnung spiegeln die Übergänge zwischen den diskreten Energieniveaus von Elektron und Loch wider.

Bei einer Verkleinerung der Nanokristalle kommt es nach Gleichung (4.3) zu einer Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs zu höheren Energien. Sowohl diese Voraussage als auch die Diskretisierung der Energieniveaus an den Energiebandkanten wurden experimentell mit Hilfe von optischen Absorptionsspektren von Halbleiternanokristallen gefunden [193].

Absorptionsspektren von monodispersen Nanokristallen können direkt zur Berechnung und Kalibrierung ihrer Größe und Größenverteilung verwendet werden. In diesem Zusammenhang wurde die empirische Abhängigkeit der ersten Übergangsenergie verschiedener Nanokristalle untersucht, wobei die Lage der Absorptionsmaxima mit der Größe der Nanokristalle unter Verwendung der Transmissionselektronenmikroskopie verglichen wurde. Für CdSe-Nanokristalle wurde der empirische Zusammenhang

$$d = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - (0.4277) \lambda + 41.57 \quad (4.4)$$

gefunden [207]. Hierbei ist d der Nanokristalldurchmesser und λ die Wellenlänge des ersten exzitonischen Übergangs im Absorptionsspektrum.

4.1.3 Photolumineszenz von Nanokristallen

Nach der optischen Anregung eines Nanokristalls in einen angeregten Zustand und Bildung eines Elektron-Loch-Paares folgt eine schnelle Intraband-Relaxation des Elektrons und Lochs innerhalb des Leitungs- und Valenzbands mit einer Zeitkonstante τ_{rel} im Subpikosekundenbereich [208]. Es wird angenommen, dass während der Intraband-Relaxation ein Auger-Prozess stattfindet, bei welchem das Elektron über eine Coulomb-Wechselwirkung seine Energie an das Loch abgibt und dieses in einen energetisch höheren Zustand angehoben wird. Das Loch kann daraufhin unter Anregung von Phononen im Valenzband in den energetisch niedrigsten Zustand zurück relaxieren. Aus diesem Zustand kann dann eine Rekombination des Elektron-Loch-Paares unter Aussendung eines Photons geschehen [209].

Nanokristalle unterscheiden sich in dem zeitlichen Verhalten ihrer Photolumineszenz deutlich von organischen Fluorophoren, wie z. B. Perylendiimid (PDI). An erster Stelle ist

die lange Lebenszeit des angeregten Zustands der Nanokristalle hervorzuheben. Unter Raumtemperaturbedingungen werden Lebenszeiten des angeregten Zustands in einem Größenbereich von 10 ns beobachtet, bei kryogenen Temperaturen können diese sogar im μs -Bereich liegen [210]. Im Gegensatz dazu sind bei CdSe-Makrokristallen Lebenszeiten des angeregten Zustands von 200 ps bis wenigen ns typisch [211] (in Abhängigkeit der Temperatur und Anregungsleistung). Die lange Lebenszeit lässt sich mit Hilfe der Feinstruktur des Exziton-Grundzustandes erklären. Deren energetisch niedrigster Zustand ist optisch inaktiv. Eine strahlende Rekombination bei tiefen Temperaturen (10 K) aus diesem sogenannten dunklen Exziton-Zustand [212] in den Grundzustand benötigt eine Spinumkehr und stellt somit einen verbotenen Übergang dar. Mit steigender Temperatur wird auch der zweitniedrigste Zustand, der optisch aktiv ist, thermisch besetzt und die Rekombination erfolgt aus den beiden gemischten, niederenergetischsten Zuständen [213]. Dabei verkürzt sich die Lebensdauer beim Übergang von tiefen Temperaturen zur Raumtemperatur, ist dennoch länger im Vergleich zu organischen Farbstoffen.

Die zweite Besonderheit der Photolumineszenz von Nanokristallen ist ihre Zerfalldynamik. Typischerweise gehorcht die Fluoreszenz organischer Farbstoffe einem einfachen exponentiellen Zerfall, dessen zeitlicher Intensitätsverlauf mit der Zerfallskonstante k_{fl} folgendermaßen beschrieben werden kann [158]:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-k_{\text{fl}} \cdot t). \quad (4.5)$$

Hierbei gibt die Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_{\text{fl}} = k_{\text{fl}}^{-1}$) die durchschnittliche Zeit an, in der sich ein Farbstoffmolekül im angeregten Zustand aufhält, bevor es wieder in den Grundzustand zurückkehrt. τ_{fl} umfasst alle Deaktivierungskanäle des angeregten Zustands, welche die strahlende Rate k_{r} (*radiative*) und die nicht-strahlende Rate k_{nr} (*nonradiative*) beinhalten:

$$\tau_{\text{fl}} = (k_{\text{r}} + k_{\text{nr}})^{-1}. \quad (4.6)$$

Die Zerfallskurven von Nanokristallen zeigen vorwiegend einen Verlauf, der sich nicht mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben lässt. Die Photolumineszenz von Nanokristallen setzt sich bei Raumtemperatur aus verschiedenen Komponenten mit Zeitkonstanten in einem Bereich von 10^{-9} s bis 10^{-7} s zusammen [214]. Zusätzlich unterliegt die Zerfalldynamik der Photolumineszenz einer zeitlichen Schwankung [215, 216]. Es wurde zunächst angenommen, dass die Photolumineszenzzerfälle einzelner Nanokristalle analog zu organischen Farbstoffen monoexponentiell verlaufen und die beobachteten multiexponentiellen Zerfälle in Ensemble-Messungen lediglich Superpositionen unabhängiger Zerfallskurven einzelner Nanokristalle mit unterschiedlichen Durchmessern darstellen [217]. Mit Hilfe der Einzelmolekülmikroskopie konnte gezeigt werden, dass auch einzelne Nanokristalle einen

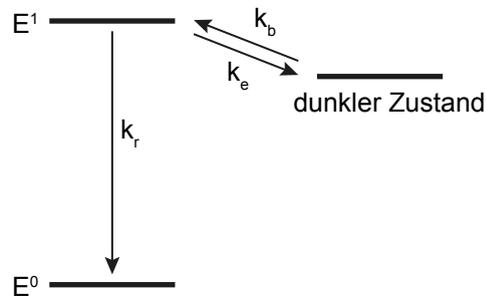


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Energiediagramm mit drei Zuständen eines Nanokristalls mit den entsprechenden Übergängen und Ratenkonstanten. Nach [218, 219] soll der Nanokristall von einem angeregten Zustand (E_1) durch Auswurf eines Ladungsträgers in einen geladenen, dunklen Zustand übergehen, aus welchem keine strahlende Rekombination des Exzitons in den Grundzustand (E_0) möglich ist. Durch Rücktransfer des Ladungsträgers aus der Falle kann der Nanokristall wieder in den angeregten Zustand zurückkehren.

komplexen Verlauf in ihrem Photolumineszenz-Zerfall aufweisen [215, 216]. Der Hintergrund der komplexen Zerfallsdynamik ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird vermutet, dass die Zerfallsdynamik mit dem Photolumineszenzblinken bzw. dem Übergang der Nanokristalle in nicht-fluoreszierende Zustände in Verbindung steht [215, 216, 218, 219]. Ein potentieller Ansatz zur Beschreibung sieht ein 3-Niveau-System vor, welches in Abbildung 4.3 skizziert ist [218, 219]. Nach diesem Modell soll ein reversibler Transfer eines Ladungsträgers zwischen dem angeregten Zustand des Nanokristalls und einem Fallenzustand auf der Oberfläche des Nanokristalls oder seiner Umgebung stattfinden können. Befindet sich der Ladungsträger in einem Fallenzustand, so geht der Nanokristall in einen Dunkelzustand über, von dem aus keine strahlende Rekombination des Exzitons mehr stattfinden kann.

4.1.4 Kern/Schale-Nanokristalle

Nanokristalle können zur Erhöhung ihrer photochemischen Stabilität und Quantenausbeute passiviert werden. Dies bedeutet einerseits ihren Schutz vor extrinsischen Faktoren, wie z. B. vor chemischen Reaktionen an der Oberfläche, andererseits auch vor intrinsischen Faktoren, zu denen unter anderem Kristalldefekte auf deren Oberfläche zählen. Solche Oberflächen-defekte können zu einer Erniedrigung der Quantenausbeute führen, da sie einen Kanal für eine schnelle nicht-strahlende Rekombination der photogenerierten Ladungsträger bilden können [207]. Zur Passivierung derartiger Defekte werden Oberflächenliganden eingesetzt, die elektronisch mit der Oberfläche interagieren, was eine Erhöhung der Quantenausbeute mit sich führt [220]. Die Koordination der Liganden mit der Oberfläche unterliegt einem dynamischen Gleichgewicht mit der Lösungsumgebung. Kommt es zur Desorption der Liganden, dann kann das zur Verschlechterung der Fluoreszenzeigenschaften der Nanokristalle führen. Diese Desorption kann unter anderem eintreten, wenn Nanokristalle in ein Lösungsmittel überführt werden, in welchem die Liganden gut löslich sind [220].

Eine weit verbreitete Strategie zur verbesserten Passivierung der Nanokristalle stellt ihre Ummantelung mit anderen Halbleitermaterialien dar, wodurch sogenannte Kern/Schale-

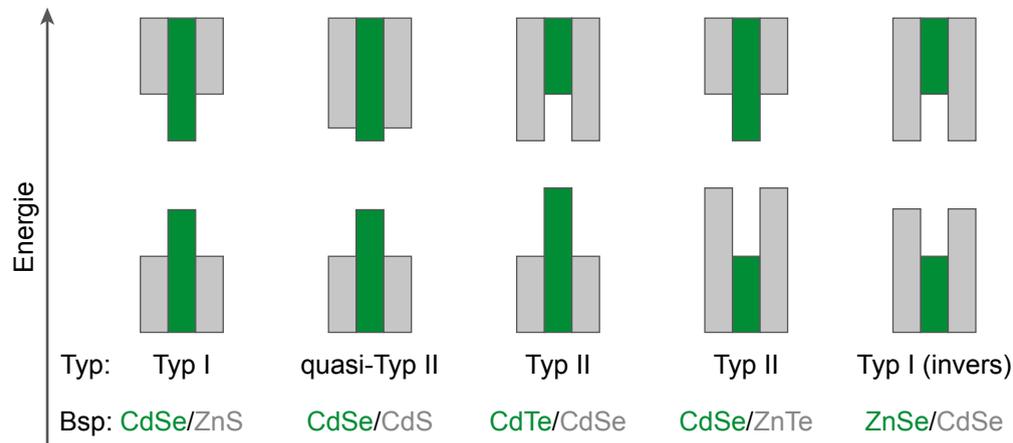


Abbildung 4.4: Schematisch Darstellung der verschiedenen Typen von Kern/Schale-Nanokristallen. Die Kästen spiegeln die relative Lage der Bandlücken der makrokristallinen Halbleitermaterialien wider, nach [207]. Für die verschiedenen Typen ist jeweils ein Beispiel eines Kern/Schale-Nanokristalls angegeben.

Nanokristalle gebildet werden. Eine oder mehrere Schichten des Schalenmaterials können dabei durch epitaktisches Aufwachsen den Kern umhüllen. Die anorganische Schicht bildet vorrangig eine Barriere gegen die unmittelbare Umgebung des Nanokristallkerns und schirmt diesen gegen chemische Reaktionen an der Oberfläche und Photooxidation ab. Die relative Lage der Energiebänder des Schalen-Halbleitermaterials kann dabei einen starken Einfluss auf die Quantenausbeute und Fluoreszenzeigenschaften der Kern/Schale-Nanokristalle ausüben. Die Kern/Schale-Nanopartikel lassen sich in verschiedene Typen einordnen, die in Abbildung 4.4 zusammengefasst sind.

Bei Typ I Nanokristallen besitzt das Schalenmaterial eine größere Bandlücke als der Kern, wodurch die photogenerierten Elektronen und Löcher im Kern lokalisiert sind, was zu einem effektiven Schutz vor äußeren Einflüssen führt. Ein prominentes Beispiel hierfür sind CdSe/ZnS-Nanokristalle [221]. Bei diesen Nanokristallen kann eine Zunahme der Quantenausbeute nach Beschichtung der CdSe Kerne mit einer Monolage ZnS beobachtet werden. Die Quantenausbeute nimmt jedoch bei zunehmender Schichtdicke von ZnS wieder ab, da sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von CdSe und ZnS Spannungen im Gitter aufbauen und damit verbunden, die Anzahl von Gitterdefekten zunimmt [195]. Im Typ I (invers) sind sowohl das Elektron als auch das Loch aufgrund der Lage der Energiebänder in Abhängigkeit der Schalendicke gänzlich oder teilweise in der Schale lokalisiert. Die Typ II Nanokristalle zeichnen sich durch eine räumliche Ladungstrennung der photogenerierten Elektronen und Löcher aus.

Liegen die Bandkanten der Leitungsbänder des Kern- und Schalenmaterials bei vergleichbaren Energien, kann es zu einer Delokalisierung des photogenerierten Elektrons in dem Schalenmaterial kommen (quasi-Typ II), während das Loch im Kern lokalisiert bleibt. Dies kann bei der Beschichtung von CdSe-Kernen mit CdS beobachtet werden [222]. Hierbei tritt, aufgrund des niedrigen Energieabstands der Leitungsbänder, typischerweise auch eine bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie im Vergleich zu unbeschichteten Kernen

ein. Infolge der ähnlichen Gitterparameter von CdSe und CdS kommt es zudem zu keiner Abnahme der Quantenausbeute bei zunehmender Schichtdicke der Schale. Im Vergleich zu Typ I Nanokristallen bietet diese Schale jedoch aufgrund des geringen Energieunterschieds der Leitungsbänder eine weniger effektive Passivierung. Eine zusätzliche Beschichtung mit einem Material mit einer großen Bandlücke hilft an dieser Stelle zur effektiven Abschirmung. Ein Beispiel für ein derartiges Kern/Schale-System sind CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle, die in dieser Arbeit neben reinen CdSe-Kernen untersucht wurden. Ihre Herstellung erfolgte nach der SILAR-Methode (successive ion layer adsorption and reaction) [223].

4.1.5 Elektronische Interaktionen innerhalb aggregierter Nanokristalle

Kolloidale Nanopartikel können im Sinne der *bottom-up*-Strategie analog zu Atomen oder Molekülen als Bauelemente für komplexere Anordnungen dienen. Es wurde gezeigt, dass auf der Grundlage von Nanokristallen eine Vielzahl an übergeordneten Strukturen synthetisierbar sind; diese reichen von Nanokristalloligomeren bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken mit spezifischen Stöchiometrien und Symmetrien [66, 67, 224, 225].

Zu den großen Herausforderungen, insbesondere für die Herstellung von Nanokristalldimeren, -trimeren und höheren Oligomeren zählen unter anderem die Entwicklung effektiver Kopplungsmechanismen und Aufreinigungsstrategien [225]. Ähnlich zu der Kopplung von metallischen Nanopartikeln aus Gold oder Silber [226] können Nanokristalle über Linker chemisch miteinander verknüpft werden. Hierbei kommen unter anderem DNA [227] oder bifunktionalisierte Moleküle zum Einsatz [67, 224, 225]. Eine direkte Verknüpfung von Nanokristallen ohne Linker kann durch kontrolliertes Aggregieren realisiert werden [225]. Durch mehrfaches Ausfällen von Nanokristallen aus einem guten Lösungsmittel, als Folge der Zugabe eines schlechten Lösungsmittels, wird die Aggregation der Nanokristalle zu Dimeren und höheren Oligomeren wahrscheinlich durch die Abtrennung von Oberflächenliganden initiiert. Die Menge an Dimeren und höheren Oligomeren nimmt dabei mit jedem Fällungszyklus zu. Sowohl nach einer Verknüpfung mit Linker, als auch bei einer direkten Kopplung von Nanokristallen ist eine darauffolgende Aufreinigung essentiell, um eine bestimmte Oligomergröße aus einer Verteilung von mehreren Reaktionsprodukten unterschiedlicher Größe zu isolieren. Die zur Zeit effektivste Aufreinigungsmethode, die eine Reinheit an Nanokristalldimeren von bis zu 90% ermöglicht, ist die Dichtegradientenzentrifugation [225].

Einzelne und isolierte Nanokristalle zeigen definierte physikalische und elektronische Eigenschaften. Innerhalb von aggregierten Strukturen können aufgrund der räumlichen Nähe der Nanokristalle elektronische Interaktionen auftreten, welche die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der Nanokristalle, aus denen die übergeordneten Strukturen bestehen, beeinflussen können [66, 67]. Dabei reicht die Bandbreite der beobachteten Interaktionen von einer nahezu vollständigen elektronischen Kopplung zwischen Nanokristallen in dichtgepackten, chemisch behandelten dünnen Nanokristallfilmen, bei denen eine Delokalisierung der Anregungsenergie über viele Nanokristalle vorliegt [65, 228], bis

hin zu langreichweitigen resonanten Energietransferprozessen [52, 67, 229–231], wenn der Abstand zwischen den Nanokristallen kleiner als 10 nm ist.

Der Resonanzenergietransfer nach Förster (engl. *fluorescence resonance energy transfer*, FRET) ist ein Prozess, bei dem ein angeregter Fluorophor seine Energie über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung an einen Akzeptor transferiert. Der Energietransfer eines Donor-Akzeptor-Systems wird durch seine Transferrate k_{EET}

$$k_{\text{EET}}(r) = \tau_{\text{EET}}^{-1}(r) = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (4.7)$$

und Transfereffizienz E_{EET} charakterisiert [158]

$$E_{\text{EET}}(r) = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}. \quad (4.8)$$

Hierbei beschreibt r den Mittenabstand zwischen Donor und Akzeptor, τ_{D} die Fluoreszenzlebenszeit des Donor-Fluorophors und R_0 bezeichnet den Förster-Radius für das Donor-Akzeptor-Paar. Der Förster-Radius R_0 setzt sich aus der Fluoreszenzquantenausbeute des Donors ϕ_{D} , dem Orientierungsfaktor κ^2 , welcher die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor beschreibt, dem Brechungsindex n des umgebenden Mediums, sowie dem spektralen Überlappungsintegral $J(\lambda)$, welches aus dem normiertem Fluoreszenzspektrum des Donors $f_{\text{D}}(\lambda)$ und dem Akzeptor-Absorptionsspektrum $\varepsilon_{\text{A}}(\lambda)$ gebildet wird, zusammen

$$R_0^6 = \frac{9 \ln(10) \phi_{\text{D}} \kappa^2}{128 \pi^5 N_{\text{A}} n^4} \underbrace{\int_0^{\infty} f_{\text{D}}(\lambda) \varepsilon_{\text{A}}(\lambda) \lambda^4 d\lambda}_{J(\lambda)}. \quad (4.9)$$

Energietransferprozesse unter Beteiligung von kolloidalen Halbleiternanokristallen werden derzeit intensiv erforscht und werden größtenteils mit Hilfe der Förster Theorie beschrieben [64, 232, 233], auch wenn in einigen Fällen in der Literatur von Abweichungen berichtet wird [234, 235]. Für die Anwendung des Förster Formalismus für Energietransferprozesse, in denen Nanokristalle beteiligt sind, wird der angeregte Zustand des Nanokristalls bzw. das Exziton als oszillierender, punktförmiger Dipol angenähert, obwohl diese Annäherung strenggenommen nicht korrekt ist [60]. Diese Näherung wird aufgrund von zwei Argumenten gerechtfertigt: Zum einen zeigen die Wellenfunktionen des Elektrons und Lochs in dem Nanokristall eine starke Überlappung (unter der Bedingung des starken Confinements) und zum anderen sind sowohl die räumlichen Ausdehnungen der Wellenfunktionen der

Ladungsträger, als auch ihr Abstand innerhalb des Nanokristalls deutlich kleiner als die Wellenlänge des Anregungslichts [236] .

4.1.6 Druckabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften

Von kristallinen Halbleitern ist allgemein bekannt, dass Druck oder mechanische Spannung die Bandstruktur beeinflussen [237–239]. Hierbei führen Druck-induzierte Modifikationen der Kristallgitterparameter zu einer Änderung der Atomabstände. Diese Deformationen können dabei einen starken Einfluss auf die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der kristallinen Halbleiter ausüben, was sich als Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbandkanten zeigt [240, 241]. Drücke oder mechanische Spannung können in diesem Zusammenhang einerseits von außen auf den Nanokristall wirken, andererseits können jedoch auch intrinsische Spannungen auftreten, die ihren Ursprung in der Diskrepanz von Gitterparametern des Kerns und der Schale haben, und dadurch signifikant die Emissionseigenschaften des Nanokristalls verändern [242, 243].

Es wurde beobachtet, dass sich Druck unterschiedlich stark auf die Kristallgitterstruktur der Nanokristalle verglichen mit den entsprechenden Makrokristallen auswirkt. So wird der Phasenübergang des Wurtzit-Gitters in die Natriumchloridstruktur bei CdSe-Nanokristallen erst bei deutlichen höheren hydrostatischen Drücken (3.6 GPa - 4.9 GPa) beobachtet, während makrokristallines CdSe schon bei einem Druck von 2 GPa in diese Hochdruckmodifikation übergeht [244]. Der erforderliche Druck für den Phasenübergang steigt dabei mit abnehmender Kristallgröße. Als Grund wird hierfür die größere Oberflächenenergie des Nanokristalls infolge des höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses diskutiert [244]. Nanokristalle, die mit einer Schale von CdS oder ZnS umgeben sind, benötigen einen noch höheren Druck (> 6 GPa) um in die Natriumchloridstruktur überführt zu werden [245]. Die größeren Kompressionsmodule von CdS bzw. ZnS stabilisieren an dieser Stelle zusätzlich den CdSe-Kern².

Die Auswirkungen des Drucks auf die Nanokristalle und der Übergang zwischen den beiden Kristallgitterstrukturen lassen sich mit Hilfe optischer Spektroskopiemethoden verfolgen. Dabei kann in Absorptionsspektren der Übergang als Wegfall der charakteristischen Strukturen der diskreten Niveaus nahe der Energiebandkanten beobachtet werden [244]. In Studien, bei denen ein Ensemble aus Nanokristallen einem hydrostatischen Druck ausgesetzt wurde, konnte neben der Reduktion der Fluoreszenzintensität bei steigendem Druck auch eine nahezu proportionale hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums verfolgt werden [245, 247–251]. Beim Übergang in das Natriumchloridgitter wird die Fluoreszenz der Nanokristalle infolge der indirekten Bandlücke in der Hochdruckmodifikation nahezu komplett gelöscht [245, 250, 251]. Es wird vermutet, dass die hypsochrome Verschiebung das Resultat einer Kompression der Kristallbindungen und der damit verbundenen größeren Überlappung der Wellenfunktionen ist. Dadurch kommt es zu einer größeren Aufspaltung

²Kompressionsmodule der Makrokristalle in der Wurtzit-Konfiguration von CdSe, CdS und ZnS: 53 GPa, 63 GPa, 76 GPa [245, 246]

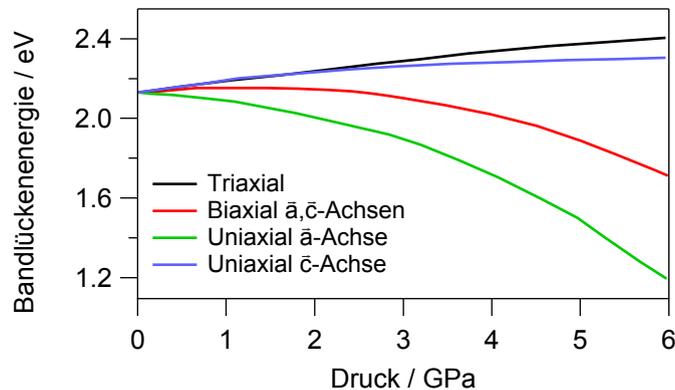


Abbildung 4.5: Berechnete Bandlückenenergie eines CdSe-Nanokristalls unter dem Einfluss von Druck auf verschiedene Kristallgitterachsen, adaptiert aus [252]. Eine hydrostatische Kompression des Nanokristalls (gleichzeitiger Druck auf alle drei Achsen \bar{a} , \bar{b} , \bar{c}) führt nach einer semi-empirischen Pseudopotentialmethode zu einer monotonen Steigung der Bandlückenenergie. Dieser Anstieg der Bandlückenenergie kann auch bei monoaxialer Kompression entlang der \bar{c} -Achse beobachtet werden, jedoch schwächer ausgeprägt im Vergleich zur hydrostatischen Kompression. Monoaxiale Drücke auf die \bar{a} -Achse, sowie biaxiale Drücke führen zu einer Reduzierung der Bandlückenenergie, wobei im Falle des biaxialen Drucks die Bandlückenenergie zunächst ansteigt, bevor sich dieser Trend ab einem Druck von ca. 2 GPa umkehrt.

der Energieniveaus, was wiederum eine größere Bandlücke zur Folge hat [249]. Der Beitrag des Größenquantisierungseffekts zur hypsochromen Verschiebungen aufgrund der Volumenreduzierung der Nanokristalle durch die Kompression ist dagegen vernachlässigbar gering [250]. In einigen Experimenten wurden zudem sowohl Verbreiterungen [248] als auch Verschmälerungen der Halbwertsbreiten der Emissionsspektren beobachtet [245].

Die Druckabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften der Nanokristalle verändert sich signifikant, wenn anstelle eines hydrostatischen Drucks ein anisotroper Druck auf die Nanokristalle wirkt. So wurde beobachtet, dass Ensemble-Emissionsspektren von Nanokristallen unter dem Einfluss eines nicht-hydrostatischen Drucks eine Aufspaltung in mehrere Banden aufwiesen, die sowohl hypsochrom als auch bathochrom zur ursprünglichen Emissionswellenlänge verschoben waren [249]. Die Autoren dieser Studie vermuteten, dass dieses Phänomen durch verschiedene Populationen von Nanokristallen hervorgerufen wurde, auf die sich der anisotrope Druck unterschiedlich auswirkte. Demnach scheint die Verschiebungsrichtung des Emissionsmaximums davon abhängig zu sein, auf welche Kristallachse des Nanokristalls Druck ausgeübt wird. Es konnte jedoch in dieser Studie nicht verifiziert werden, ob die Aufspaltung der Emissionslinie aufgrund der Untersuchung von unterschiedlichen Populationen herrührt oder ob es sich dabei um einen intrinsischen Effekt von jedem einzelnen Nanokristall handelt. Des Weiteren wurde in diesen Studien angemerkt, dass es schwierig sei, hydrostatische Anteile in der nominell nicht-hydrostatischen Umgebung innerhalb der verwendeten Diamantstempelzelle zu vermeiden.

In einer weiteren Studie wurde mit Hilfe von semi-empirischen quantenmechanischen Rechnungen nach der Pseudopotentialmethode eine Abhängigkeit der Bandlückenenergie bezüglich der Stärke und Richtung des angelegten Drucks gezeigt (siehe Abbildung 4.5) [252]. Bei Anlegung eines hydrostatischen bzw. monoaxialen Drucks auf die \bar{c} -Achse

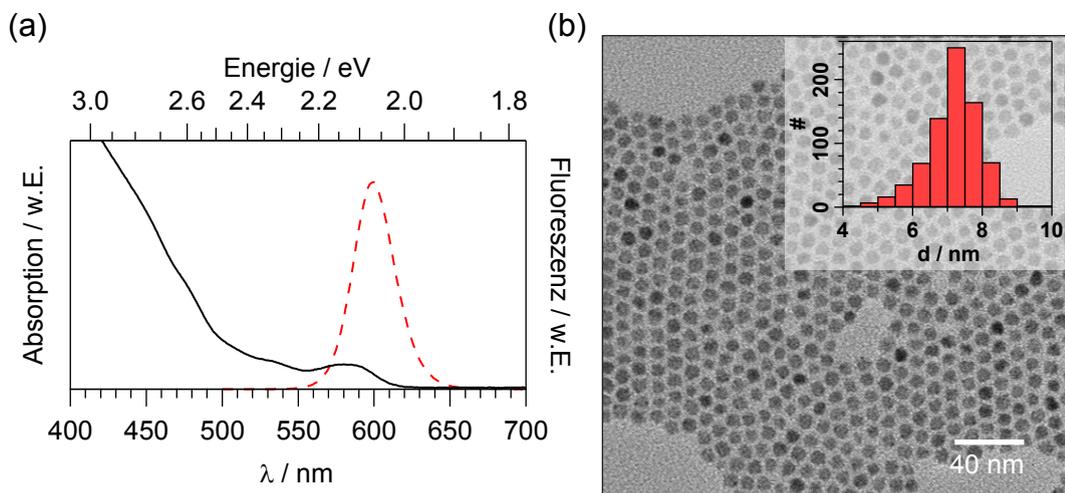


Abbildung 4.6: (a) Ensemble-Spektren (schwarz: Absorption, rot: Emission, $\lambda_{\text{Anr}} = 445 \text{ nm}$) und (b) TEM-Aufnahme von CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanopartikeln (Charge NK1) mit einem Histogramm der Größenverteilung. Die TEM-Aufnahmen wurden von A. Bottin an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

eines CdSe-Nanokristalls konnte eine Vergrößerung der Bandlücke vorhergesagt werden. Hingegen wurde bei Kompression der \vec{a} -Achse oder bei gleichzeitiger Kompression der \vec{a} - und \vec{b} -Achsen eine Verringerung der Bandlückenenergie bei hohen Drücken berechnet.

4.1.7 Verwendete Halbleiternanokristallproben

Im Folgenden werden die verschiedenen Halbleiternanokristalle vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Insgesamt wurden Experimente an vier verschiedene Halbleiternanokristallchargen durchgeführt, die anhand ihrer Ensemble-Spektren und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen charakterisiert werden. Die Beschreibung der Nanokristalle sowie die Probenherstellung für die Einzelmolekülmikroskopieexperimente erfolgt zur besseren Übersichtlichkeit gemäß ihrer Aufteilung in die entsprechenden Projekte, in welchen diese Chargen untersucht wurden.

Die Kerngröße der Nanokristalle wurde typischerweise anhand der Maxima in den Ensemble-Absorptionsspektren nach der empirischen Formel (4.4) (siehe Kapitel 4.1.2) abgeschätzt. Im Falle der Kern/Schale-Halbleiternanokristalle wurde der Durchmesser mithilfe von TEM-Aufnahmen ermittelt.

Nanokristalle für Druckexperimente

Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften wurden zwei Chargen von Nanokristallen verwendet, deren CdSe-Kerne von mehreren CdS-Schichten umhüllt und mit einer abschließenden Schicht von ZnS umgeben waren. Die Chargen wurden von A. Bottin und N. Hu hergestellt und variierten dabei leicht in ihrer

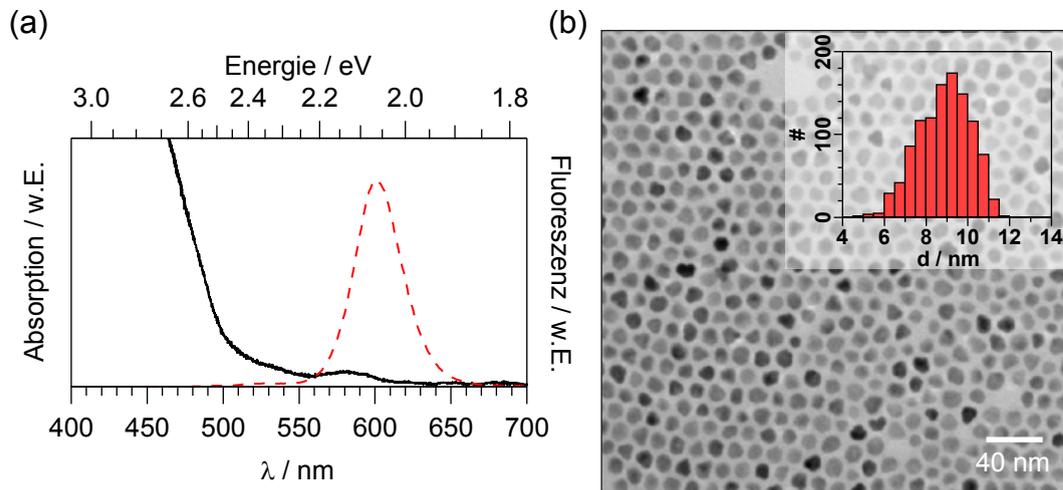


Abbildung 4.7: (a) Ensemble-Spektren (schwarz: Absorption, rot: Emission, $\lambda_{\text{Anr}} = 431 \text{ nm}$) und (b) TEM-Aufnahme von CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanopartikeln (Charge NK2) inklusive einem Histogramm der Größenverteilung. Die TEM-Aufnahmen wurden von N. Hu an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

Kerngröße und CdS-Schichtdicke und somit auch in ihrer Gesamtgröße. Zur Unterscheidung werden diese Chargen als NK1 und NK2³ bezeichnet. Die Ensemble-Spektren sowie TEM-Aufnahmen der Chargen NK1 und NK2 sind in Abb. 4.6 und 4.7 dargestellt.

Sowohl NK1 als auch NK2 zeigen vergleichbare Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max,abs}} = 580 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max,em}} = 600 \text{ nm}$). Die Kerngröße, ermittelt aus den Absorptionsspektren der reinen Kerne (hier nicht gezeigt), liegt für NK1 bei 2.7 nm und bei NK2 bei 2.9 nm. Die gleichen Absorptions- und Emissionsmaxima der beiden Chargen bei unterschiedlicher Kerngröße könnten durch eine unterschiedliche Anzahl an CdS-Lagen herrühren. Für NK1 wurden nominell zwei Monolagen CdS und für NK2 nominell acht Lagen CdS [253, 254] auf die Kerne aufgetragen. Da sich die Kristallgröße der beiden Chargen, ermittelt aus dem TEM-Aufnahmen, jedoch nur um 1.7 nm unterscheiden (7.3 nm für NK1 und 9.0 nm für NK2), ist bei einer Vergrößerung des Durchmessers des Nanopartikels pro Monolage von CdS von 0.7 nm [253] davon auszugehen, dass der tatsächliche Unterschied zwischen beiden Chargen lediglich zwei bis drei Monolagen CdS beträgt.

Die Einzelpartikelproben wurden aus stark verdünnten Lösungen von NK1 und NK2 in Toluol hergestellt. Die genaue Konzentration der Lösungen kann an dieser Stelle nicht angegeben werden, da die Konzentration der Kern/Schale-Nanokristalle nach ihrer Synthese nicht genau bekannt war. In der Regel wurden die verwendeten Nanokristall-Lösungen so stark verdünnt, dass sie unter einer UV-Lampe keine Lumineszenz mehr aufwiesen. Danach wurden die Lösungen noch einmal um mindestens einen Faktor 10 verdünnt, so dass die Oberflächenbelegungsdichte der Nanokristalle vergleichbar war mit der einer Einzelmolekülprobe, deren Konzentration in einem für die Einzelmolekülmikroskopie typischen Bereich von 0.01 nmol/L bis 1 nmol/L lag. Danach wurden 10 μL bis 15 μL der verdünnten

³Nomenklatur wurde von [175] übernommen.

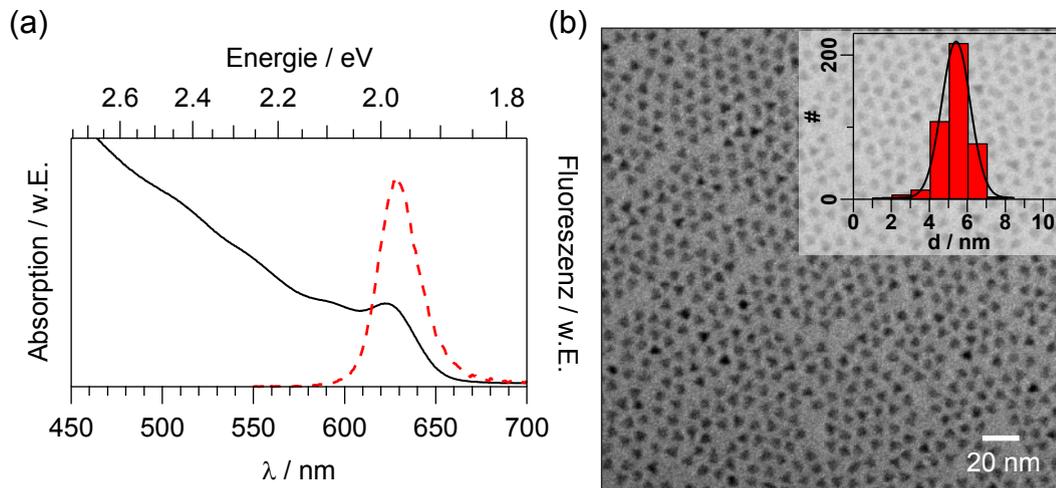


Abbildung 4.8: (a) Ensemble-Spektren (schwarz: Absorption, rot: Emission, $\lambda_{\text{Anr}} = 445 \text{ nm}$) und (b) TEM-Aufnahme von CdSe-Nanopartikeln mit einem Histogramm der Größenverteilung. Die TEM-Aufnahmen wurden von Dr. X. Xu an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

Nanokristall-Lösungen mittels *spin coating* (2000 Umdrehungen pro Minute für 60 Sekunden) auf MPTMS-funktionalisierte Deckgläser (siehe Kapitel 3.2) aufgebracht und direkt für die Messungen verwendet. In der Regel musste täglich eine neue Nanokristallprobe hergestellt werden, da trotz Argon-Atmosphäre innerhalb der Messzelle die Nanokristalle nach einem Tag eine deutliche Abnahme ihrer Fluoreszenzintensität aufwiesen.

Nanokristalle für Dimer-Experimente

Es wurden zwei unterschiedliche Typen von Nanokristallen untersucht: Reine CdSe-Kerne und CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristalle. Die Nanokristalldimere wurden nach [225] von Dr. X. Xu durch kontrolliertes Aggregieren hergestellt und mit Hilfe von Dichtegradientenzentrifugation von Monomeren und höheren Oligomeren abgetrennt und angereichert.

Die Ensemblespektren der CdSe-Kerne sowie eine TEM-Aufnahme sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Das dort dargestellte Emissionsspektrum stammt von der Fraktion nicht-oligomerisierter Nanokristalle (Nanokristallmonomere), die durch Ultrazentrifugation von den anderen Nanokristall-Oligomeren abgetrennt wurde. Von der Stammlösung der CdSe-Kerne ist kein Emissionsspektrum vorhanden. Das Ensemble-Absorptionsmaximum der Kerne liegt bei 621 nm, ihr Emissionsmaximum bei 629 nm. Die Größe der Kerne wurde von Dr. X. Xu anhand von TEM-Aufnahmen auf 5.4 nm bestimmt und stimmt mit der nach Formel 4.4 bestimmten Kerngröße von Nanokristallen mit einem Absorptionsmaximum von 621 nm überein.

Die Kern/Schale-Nanokristalle der Dimerexperimente bestanden jeweils aus einem CdSe-Kern, der von nominell acht Lagen CdS und einer Lage ZnS umgeben war. Das Absorptionsmaximum der Ensemble-Lösung in Toluol liegt bei 578 nm und das Emissionsmaximum bei 629 nm (siehe Abbildung 4.9). Anhand der TEM-Aufnahme lässt sich ein mittlerer

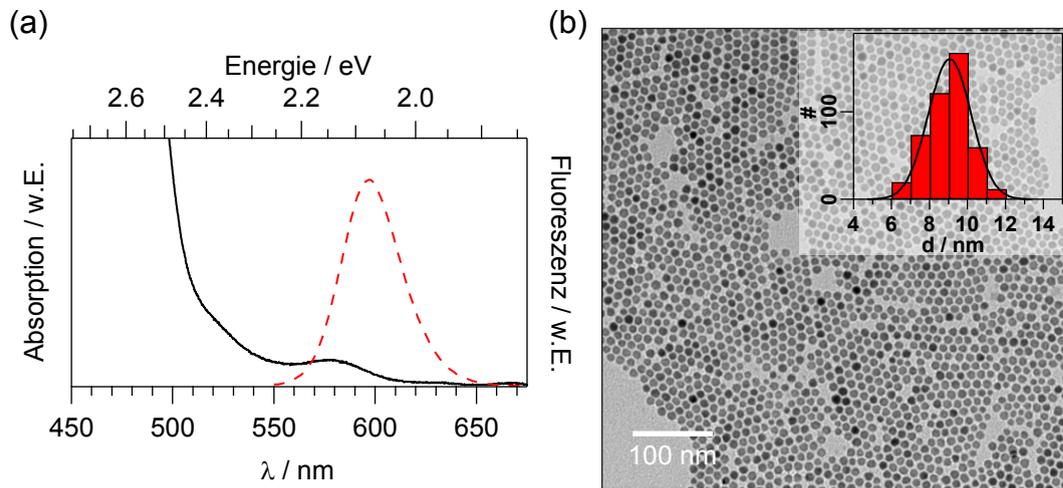


Abbildung 4.9: (a) Ensemble-Spektren (schwarz: Absorption, rot: Emission, $\lambda_{\text{Anr}} = 450 \text{ nm}$) und (b) TEM-Aufnahme von CdSe/CdS/ZnS-Core/Shell-Nanopartikeln mitsamt einem Histogramm der Größenverteilung. Die TEM-Aufnahmen wurden von Dr. X. Xu an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

Durchmesser der Nanopartikel von 9.5 nm bestimmen. Die Kerngröße der Kern/Schale-Nanokristalle wurde anhand ihres Absorptionsmaximums bei 513 nm (Spektrum nicht gezeigt) auf 2.5 nm geschätzt.

Die Proben für die Einzelmolekülmikroskopie wurden nach dem gleichen Schema hergestellt, wie es in den vorherigen Abschnitt für die Chargen NK1 und NK2 beschrieben wurde. Der einzige Unterschied ist das verwendete Substrat. Für die Untersuchungen der Nanokristall-Monomere und Dimere der CdSe-Kerne und Kern/Schale-Nanopartikel wurden HMDS-modifizierte Deckgläser (siehe Kapitel 3.2) verwendet.

4.2 Fluoreszierende organische Farbstoffe und Makromoleküle

Während Nanokristalle, die im vorigen Abschnitt vorgestellt wurden, sich aufgrund ihrer Größe von 1 nm - 10 nm noch einfach mit einem Rasterkraftmikroskop abbilden lassen, sind typische organische Fluorophore zu klein (< 1 nm), um mit konventioneller Rasterkraftmikroskopie detektiert werden zu können. Daher verbleibt die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie meist als einzige Technik für die Untersuchung individueller organischer Fluorophore. Mit Hilfe von hochauflösender Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum können auch sehr kleine Strukturen wie einzelne Atome oder organische Moleküle abgebildet werden [5, 18, 19, 255].

Eine Möglichkeit, um einzelne organische Fluorophore auch mit konventionellen Rasterkraftmikroskopiemethoden zu untersuchen, ist die Verwendung von voluminösen Fluorophoren mit einer Ausdehnung im Bereich weniger Nanometer. Die Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen stellte dafür ein dendritisches Multichromophorsystem zur Verfügung, dessen Kern aus einem photostabilen und fluoreszenzstarken Rylene-Farbstoff besteht, der von mehreren sterisch anspruchsvollen Liganden umgeben ist, die ebenfalls aus Rylenefarbstoffen aufgebaut sind. Aufgrund der großen räumlichen Ausdehnung des Multichromophores gegenüber anderen Farbstoffen kann es als fluoreszierendes organisches Makromolekül aufgefasst werden [256]. Eine weitere Besonderheit dieses Multichromophors ist die starke Korrelation zwischen der Konformation seines Rylene-Kerns und dessen spektroskopischen Eigenschaften, wodurch es möglich ist, Konformationsänderungen des Moleküls mit Hilfe optischer Spektroskopiemethoden zu untersuchen.

4.2.1 Rylene-Farbstoffe

Zu den Rylenefarbstoffen zählen die Moleküle der homologen Reihe von in α - bzw. *peri*-Position miteinander kondensierten Naphthalinen. Das kürzeste Mitglied der Rylene-Reihe ist das Perylen, welches sich aus zwei Naphthalinbausteinen zusammensetzt. Drei miteinander kondensierte Naphthaline werden als Terrylen bezeichnet, vier als Quaterrylen. Durch die zunehmende Größe des π -Elektronensystems ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Perylen zu Quaterrylen beobachtbar. Ausgehend von den Rylene-Grundkörpern sind durch Imidisierung der *peri*-Positionen die Tetracarbonsäurediimid-Derivate (siehe Abbildung 4.10) zugänglich, die neben einer leichten bathochromen Verschiebung des Absorption- und Emissionsspektrums eine deutliche Erhöhung der Photostabilität gegenüber den Grundkörpern mit sich führen [257]. Zusätzlich lassen sich die *bay*-Positionen der Rylene-Farbstoffe (vgl. Abbildung 4.10) funktionalisieren. Substituenten in dieser Position erlauben die Einflussnahme auf den Energieabstand der HOMO-LUMO-Niveaus des Rylens und können zur Modifikation der Löslichkeitseigenschaften beitragen [258]. Die elektronische Struktur sowie die Sterik der Substituenten können einen starken Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffes ausüben, was im nächsten Unterkapitel diskutiert wird.

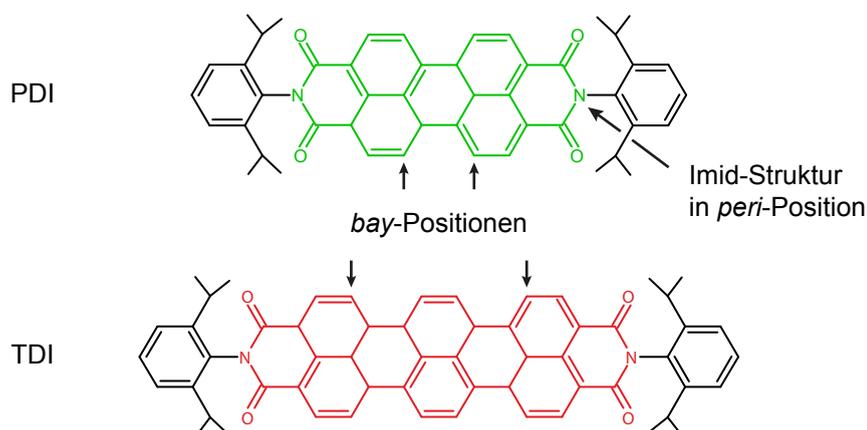


Abbildung 4.10: Chemische Strukturformeln der Rylen-Farbstoffmoleküle Perylendiimid (PDI) und Terrylendiimid (TDI).

Aufgrund der außerordentlichen Photostabilität, der hohen Photolumineszenzquantenausbeuten, der Abstimmbarkeit ihrer spektralen Lage, sowie ihrer Funktionalisierbarkeit werden Rylenfarbstoffe und ihre Derivate für den Einsatz in den verschiedensten Anwendungsgebieten erforscht. Als Beispiele seien optoelektronische bzw. photovoltaische Bauelemente, Energie-Transferekaskaden, Licht-emittierende Dioden und Absorber für den Nahinfrarotbereich genannt. Darüber hinaus eignen sich Rylenfarbstoffe, im speziellen PDI und TDI, besonders gut für die Einzelmolekülspektroskopie [147, 157]. Für einen detaillierten Einblick in das breitbandige Anwendungsspektrum der Rylene wird auf die folgenden Übersichtsartikel verwiesen [256, 259].

4.2.2 Einfluss von *bay*-Substituenten

Substitutionen mit Aryloxy-Seitengruppen in den *bay*-Positionen sind eine der am häufigsten durchgeführten synthetischen Modifizierungen der Rylen-Farbstoff-Familie [258]. Diese Substitution dient vorwiegend zur Verbesserung der Löslichkeit der Farbstoffe, da hierdurch eine Aggregation aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkung erschwert wird [260]. Die Einführung eines sterisch-anspruchsvollen Liganden erhöht nicht nur die Löslichkeit des Rylens, sondern erweist sich auch als Schutz des Rylen-Kerns gegenüber externen Einflüssen wie Sauerstoff oder Radikalen [256].

Gleichzeitig wirken sich Substituenten auch auf die photophysikalischen Eigenschaften sowie die räumliche Struktur des Rylens aus. Im Vergleich mit unsubstituierten Rylen-Farbstoffen zeigen *bay*-substituierte Rylene eine bathochrome Verschiebungen ihrer Absorptions- und Emissionsspektren, eine Verbreiterung der vibronischen Feinstrukturen, veränderte Fluoreszenzlebenszeiten und eine Zunahme der Oszillatorstärke des S₀-S₂-

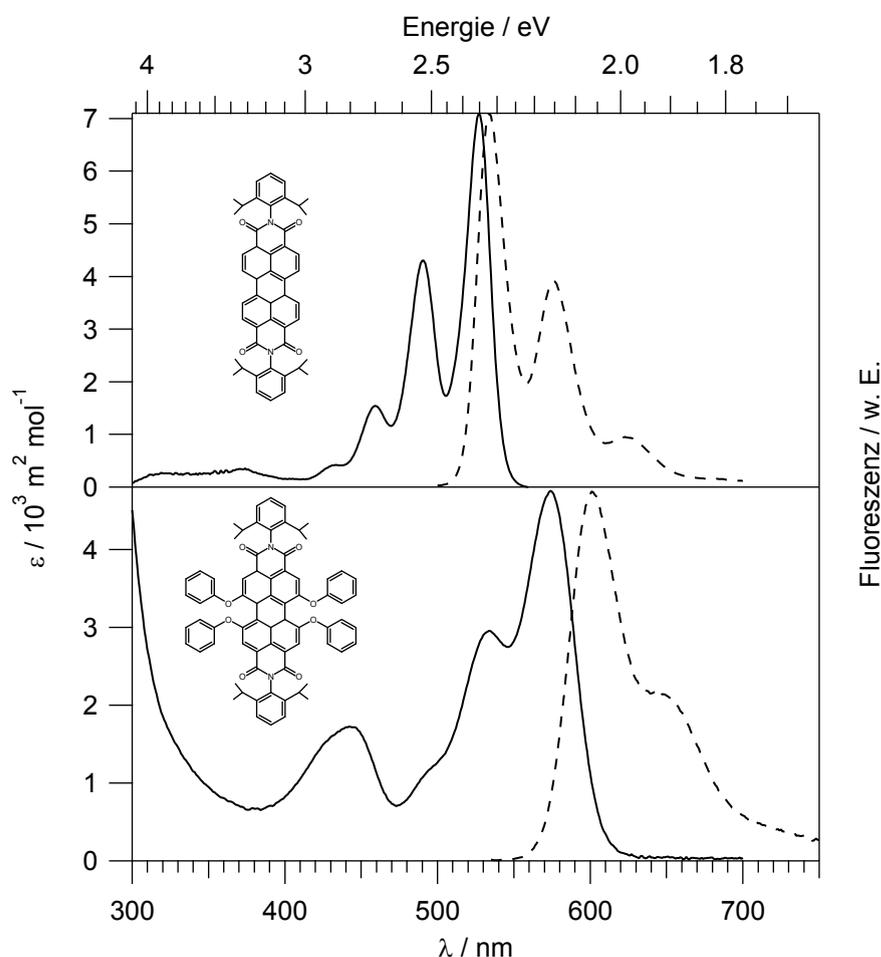


Abbildung 4.11: Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) des unsubstituierten PDI (oben) und des vierfach phenoxylierten PDI (unten). Neben der bathochromen Verschiebung und Verbreiterung der vibronischen Feinstrukturen zeigt das phenoxylierte PDI im Absorptionsspektrum eine ausgeprägte Bande bei 440 nm, die zu einem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang gehört. Die Spektren wurden von Dr. M. Haase und R. Beck bereitgestellt.

Übergangs [261]. Ein Vergleich der Ensemble-Spektren von PDI und einem vierfach in *bay*-Position phenoxylierten PDI ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Diese Effekte lassen sich unter anderem auf den Elektronendonator-Effekt der Phenoxy-Seitengruppen in direkter Nachbarschaft zum konjugierten π -Systems des Rylenkerns zurückführen.

Im Fall von PDI- und TDI-Derivaten können Substituenten in der *bay*-Position, wie z. B. Phenoxy-Gruppen, eine leichte Verdrillung des sonst planaren Rylen-Kerns hervorrufen [262–265]. Spektroskopische Untersuchungen einzelner PDI-Derivate mit Aryloxy-Seitengruppen⁴ zeigen, dass verschiedene Konformationen, hervorgerufen durch Verdrillung des Perylen-Kerns und unterschiedliche Orientierung der Aryloxy-Gruppen, einen ausgeprägten Effekt auf die Fluoreszenzeigenschaften des PDI-Derivats haben [262] (siehe Abb. 4.12). Beobachtete zeitliche Veränderungen der Emissionsspektren einzelner Moleküle wurden zusammen mit computergestützten semi-empirischen Rechnungen auf Konformationsänderungen einzelner PDI-Derivate zurückgeführt. Dabei wurden zwei Grenzkonfor-

⁴Die Fluorophore in dieser Studie waren in einer Polymermatrix (Zeonex) immobilisiert.

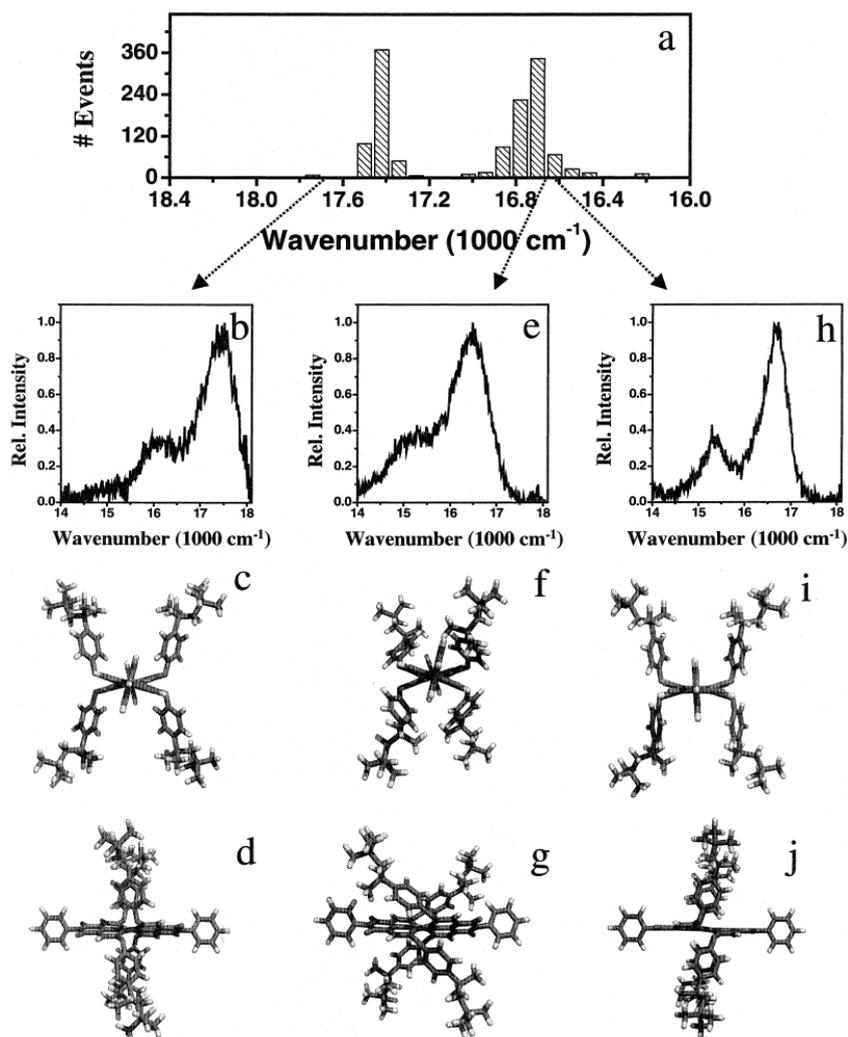


Abbildung 4.12: (a) Bimodale Verteilung von Emissionsmaxima (hoch- und niederenergetische Bereiche) eines PDI-Derivats mit vier Aryloxygruppen in bay-Position. (b)-(d) Emissionsspektrum (hochenergetischer Bereich) mit den entsprechenden simulierten molekularen Strukturen eines Konformers. (e)-(g) Emissionsspektrum (niederenergetischer Bereich) mit den entsprechenden simulierten molekularen Strukturen eines Konformers. (h)-(j) Emissionsspektrum (niederenergetischer Bereich) mit strukturierter vibronischer Seitenbande mit den entsprechenden simulierten molekularen Strukturen eines Konformers, das keine Kernverdrillung aufweist. Diese Abbildung wurde aus [262] übernommen.

mationen mit unterschiedlichen Übergangsenergien angenommen, zwischen denen das PDI-Derivat isomerisieren kann. Emissionsspektren mit niedriger Übergangsenergie lassen sich nach dieser Studie mit Molekülen in Verbindung bringen, bei denen die Aryloxy-Seitengruppen zum Kern hin eingeklappt sind (siehe Abb.4.12(c)-(d)). Die zweite Grenzkonformation stellt den Fall dar, in dem die Aryloxy-Seitengruppen vom Kern weg geklappt sind (siehe Abb.4.12(f)-(g)). Diese Konformationen spiegeln sich in den Emissionsspektren durch höhere Übergangsenergien wider. Eine neuere Studie [265] erweiterte das Modell der bay-Gruppen kontrollierten Konformationen so, dass unter Berücksichtigung der Neigung jeder individueller Aryloxy-Seitengruppe insgesamt fünf verschiedene Konformere (in der Gasphase) mit unterschiedlichen Übergangsenergien vorhergesagt wurden.

Betrachtet man einzelne Moleküle, die sich auf einer Oberfläche befinden, wird eine Einschränkung der Konformations-Änderungen bzw. -Möglichkeiten beobachtet [266, 267]. Im Rahmen von leistungsabhängigen Fluoreszenzmessungen wurde festgestellt, dass mit steigender Anregungsleistung die Rate der spektralen Fluktuationen zunahm, was auf einen lichtgetriebenen Prozess hindeutet. Daher wird angenommen, dass Konformationsänderungen hauptsächlich aus dem angeregten Zustand des Farbstoffes geschehen [267]. Aufgrund ihrer konformationsabhängigen photophysikalischen Eigenschaften stellen Aryloxy-substituierte Rylenefarbstoffe äußerst interessante Modellsysteme zur Untersuchung von Umgebungseinflüssen auf die Struktur von einzelnen Molekülen dar.

4.2.3 Multichromophore Systeme

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellte *bay*-Substituierung ermöglicht die Einführung vieler verschiedener Gruppen an einen zentralen Rylenkern. Die Bandbreite an möglichen Substituenten kann ebenfalls weitere Rylenefarbstoffe umfassen. Über eine Phenoxy-Brücke lassen sich an jeder *bay*-Position weitere Farbstoffmoleküle mit einstellbarem Abstand an den Rylenkern anhängen. Ein derart miteinander vernetztes Ensemble aus Farbstoffmolekülen wird aufgrund seiner Molekülarchitektur als dendritisches Multichromophor bezeichnet. Inspiriert von natürlichen Lichtsammelkomplexen sollen diese Multichromophore Energie, welche in Form von Licht durch eine Sorte von Farbstoffen an der Korona aufgenommen wird, über einen kaskadenförmigen Energietransferprozess zu einem zentralen Farbstoff übertragen. Eine Motivation hinter diesen synthetisch sehr anspruchsvollen Molekülen wäre der Einsatz in organischen Solarzellen [256, 261]. Die Strukturen von zwei solcher Multichromophore sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

Diese Klasse von Molekülen vereint verschiedene Aspekte, die sie zu einem äußerst interessanten Forschungsobjekt insbesondere für die Kombination aus Rasterkraft- und optischer Konfokalmikroskopie macht. Als erstes bestehen die Kerne aus einem fluoreszenzstarken

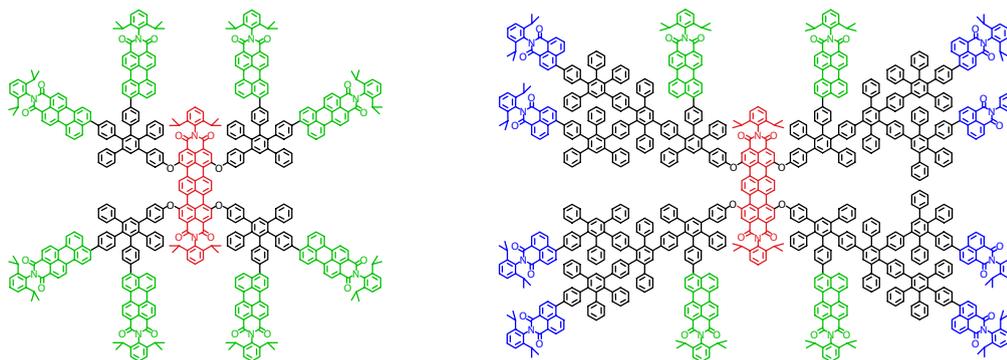


Abbildung 4.13: Chemische Strukturen von zwei dendritischen Multichromophoren adaptiert aus [261]. Auf der linken Seite ist ein TDI-Kern (rot) von insgesamt acht Perylenmonoimid(PMI)-Farbstoffen (grün) koordiniert. Auf der rechten Seite ist ein Energiekaskadensystem gezeigt, das drei verschiedene Farbstoffe inkorporiert: ein zentrales TDI, vier PMI-Farbstoffe in kurzer Distanz zum Kern und insgesamt acht Naphthalinmonoimid(NMI)-Einheiten (blau) im größeren Abstand zum Kern.

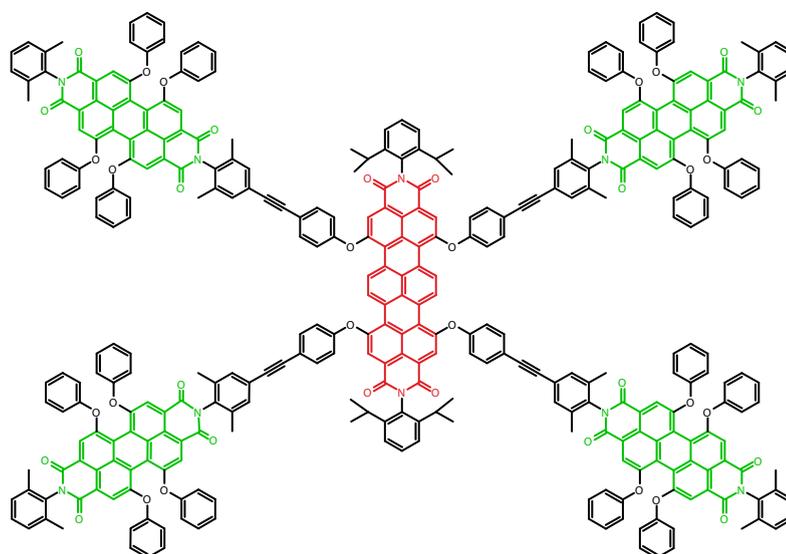


Abbildung 4.14: Chemische Struktur von TDI-4PDI. Die Grundstrukturen der Terrylen- (rot) und Perylen-Kerne (grün) sind zur besseren Differenzierbarkeit farblich hervorgehoben.

und photostabilen Rylen-Farbstoff, der sich gut für optische Einzelmolekülmikroskopieuntersuchungen eignet. Aufgrund ihrer Architektur besitzen diese Moleküle eine räumliche Ausdehnung im Bereich von wenigen Nanometern, wodurch eine Detektion mit dem Rasterkraftmikroskop im Vergleich zu unsubstituierten Rylen-Farbstoffen deutlich einfacher wird. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Gruppe von Dendrimeren ist der Zusammenhang der photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffkerns mit der Konformation des Moleküls. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 vorgestellt wurde, beeinflusst die Konformation, die durch die Seitengruppen geprägt wird, die Lage der Emissionsspektren des Kernfarbstoffes. Daher liegt die Annahme nahe, dass diese Abhängigkeit von Struktur und photophysikalischen Eigenschaften auch für die großen Multichromophore gilt, da deren Seitengruppen im Grunde nur sterisch äußerst anspruchsvolle Aryloxy-Gruppen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese günstigen Eigenschaften ausgenutzt, um Konformationsänderungen der Rylenkerne und deren Wechselwirkungen mit extern angelegten Kräften zu studieren.

Zu diesem Zweck wurde ein dendritisches Multichromophor von der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen für Untersuchungen mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop zur Verfügung gestellt. Die Bezeichnung des untersuchten Systems ist TDI-4PDI und seine chemische Struktur ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein TDI-Kern, dessen vier *bay*-Positionen von PDI-Farbstoffen substituiert sind, die über eine Phenoxygruppe mit einer zusätzlich in *para*-Stellung angehängten Ethynylbrücke verbunden sind. Ein Vorteil der Ethynyl-verbrückten Dendrimere gegenüber den Polyphenylen-dendrimeren (vgl. Abb. 4.13) ist das Ausbleiben von Konstitutionsisomeren. Die Synthese von TDI-4PDI ist an anderer Stelle im Detail beschrieben [261].

4.2.4 Ensemble- und Struktur-Charakterisierung von TDI-4PDI

Das Absorptions- sowie Emissionsspektrum von TDI-4PDI in Toluol sind in Abbildung 4.15(a) dargestellt. Im Absorptionsspektrum sind insgesamt vier Maxima bei den Wellenlängen 443 nm, 532 nm, 573 nm und 669 nm identifizierbar. Im Vergleich mit den Absorptionsspektren der isolierten Derivate von PDI und TDI (siehe Abb.4.15(b)) ist deutlich zu erkennen, dass das Absorptionsspektrum von TDI-4PDI eine Superposition der Spektren der isolierten Farbstoffderivate darstellt. Bei dem PDI-Derivat handelt es sich hierbei um ein vierfach in *bay*-Position phenoxyliertes PDI mit einer Ethin-Brücke und das TDI-Derivat ist ebenfalls ein vierfach in *bay*-Position phenoxyliertes TDI inklusive einer Dreifachbindung, die mit Tetradiisopropylsilan geschützt ist, in *para*-Stellung an jeder Phenoxy-Seitengruppe. Unter Berücksichtigung der Spektren der isolierten Farbstoffe lassen sich im Absorptionsspektrum von TDI-4PDI verschiedene elektronische Übergängen zuordnen: Der Bereich von 1.68 eV - 1.97 eV (630 nm - 740 nm) gehört zum $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des TDI-Derivats und der Bereich von 2.03 eV - 2.58 eV (480 nm - 610 nm) mit den beiden Maxima bei 532 nm und 573 nm kann dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des PDI-Derivats zugeschrieben werden. Die ausgeprägte, breite Bande im Bereich von 2.64 eV - 3.13 eV (395 nm - 470 nm) entspricht dem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang des PDI-Derivats und ist ein typisches Merkmal für in *bay*-Position phenoxylierte Rylendiimide (vgl. Abb. 4.11 auf S. 92).

Aus dem Vergleich mit den Absorptionsspektren der isolierten Farbstoffderivate ist beim TDI-4PDI keine Verbreiterung der Absorptionsbanden erkennbar, was auf eine geringe intramolekulare Wechselwirkung unter den Farbstoffen hindeutet. Eine intramolekulare Aggregation der Farbstoffe würde sich in einer Verbreiterung der Absorptionsbande zu erkennen geben. Die leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums des isolierten TDI-Derivats gegenüber dem TDI-4PDI lässt sich wahrscheinlich auf ein Lösungsmittel einfluss zurückführen. Das TDI-Spektrum stammt aus einer Chloroform-Lösung, während die anderen Spektren in einer Toluol-Lösung gemessen wurden.

Das Emissionsspektrum von TDI-4PDI in Abbildung 4.15(a) ist durch die Emission des TDI-Farbstoffes bestimmt, dessen Maximum bei 698 nm liegt. In Abbildung 4.15(c) ist kaum ein Unterschied in den Emissionsspektren bemerkbar, wenn entweder die PDI-Farbstoffe mit einer Anregungswellenlänge von 540 nm oder der TDI-Farbstoff mit 635 nm angeregt wird. Der Grund dafür liegt in einem sehr effizienten Energietransfer von den PDI-Farbstoffen hin zum TDI-Kern, dessen Effizienz nach [261] zu 98% bestimmt wurde. Bei einer Anregung mit 540 nm ist, abgesehen von der TDI-Emission, lediglich eine schwache Emissionsbande bei 600 nm beobachtbar, die von den PDI-Farbstoffen im TDI-4PDI stammt.

Für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen ist es hilfreich, die räumliche Ausdehnung des TDI-4PDI abzuschätzen. Dazu wurde unter Verwendung von semiempirischen Methoden (AM1) mit der Software Hyperchem 6.0 eine Geometrieoptimierung des Multichromophors durchgeführt. Aufgrund der Größe und Komplexität des Moleküls wurde zunächst die Struktur des TDI-Kerns mit vier Phenoxy-Gruppen in *bay*-Position optimiert. Danach wurden die vier PDI-Liganden dem Kern hinzugefügt und die Struktur des gesamten

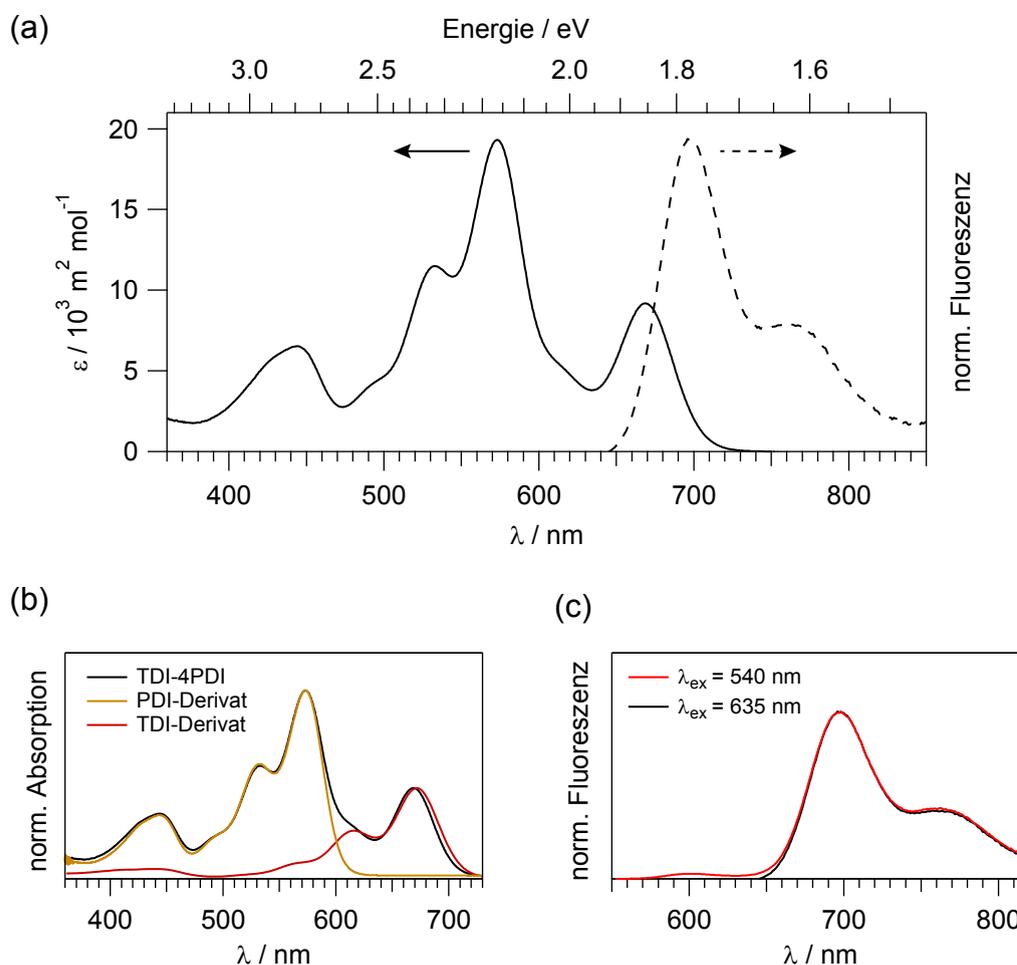


Abbildung 4.15: (a) Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektrum (---) des Fluorophors TDI-4PDI in Toluol. Die Anregungswellenlänge für das Emissionsspektrum betrug 635 nm. (b) Normierte Absorptionsspektren von TDI-4PDI, dem isolierten PDI-Liganden und einem phenoxylierten TDI-Derivat in Toluol. (c) Normierte Fluoreszenzspektren von TDI-4PDI bei Anregung der PDI-Liganden (rot) und des TDI-Kerns (schwarz) in Toluol. Die Spektren der isolierten Farbstoffe stammen von [268] und [261].

Moleküls wurde solange optimiert, bis ein globales Minimum gefunden wurde. Die Struktur mit der so gefundenen geringsten Energie ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der TDI-Kern eine leichte Verdrillung aufweist, die auch schon bei vergleichbaren, in *bay*-Position phenoxylierten, Rylendiimiden beobachtet wurde [262–265]. Die vier PDI-Liganden liegen nach dieser Strukturoptimierung nicht in der Ebene, die der TDI-Kern aufspannt, sondern zeigen entweder nach oben oder nach unten aus der Ebene hinaus. Eine stark vereinfachte geometrische Darstellung ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Je zwei diagonal zueinander stehende PDI-Liganden zeigen dabei in die gleiche Richtung. Die optimierte Struktur ähnelt den simulierten molekularen Strukturen der phenoxylierten PDI-Farbstoffen aus [262] (vgl. Abb. 4.12 auf S. 93).

Aus der geometrieoptimierten Struktur wird die Länge und Breite des Multichromophors, gemessen parallel und im rechten Winkel zur langen Seite des TDI-Kern, auf ungefähr 3 nm

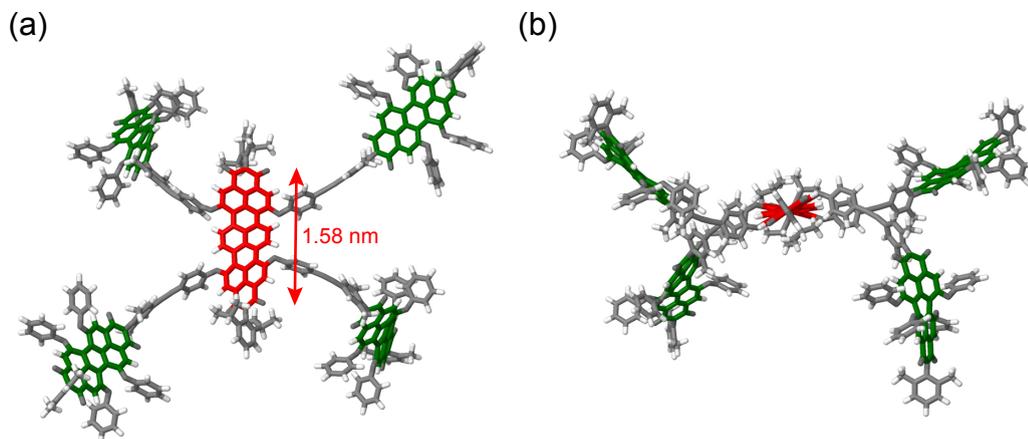


Abbildung 4.16: Dreidimensionale Darstellung der optimierten Geometrie des TDI-4PDI-Moleküls mit zwei unterschiedlichen Blickrichtungen: (a) Blick auf den TDI-Kern, (b) Blick entlang des TDI-Kerns. Die Geometrieoptimierung basiert auf einer semi-empirischen quantenmechanischen Berechnung (AM1, Hyperchem). Für die 3D-Darstellung wurde die Software Jmol [269] verwendet. Teile dieser Abbildung wurden von [181] adaptiert.

bzw. 5 nm bestimmt. Der Abstand zwischen den PDI-Liganden und dem TDI-Kern beträgt ca. 2 nm. Wenn das Molekül in dieser Geometrie mit dem TDI-Kern parallel zu einer flachen Oberfläche liegen würde, hätte diese Konformation eine Höhe von ungefähr 2.5 nm.

4.2.5 Probenherstellung

Generell ist für alle Untersuchungen von Einzelmolekülen auf eine äußerst sorgfältige Probenpräparation zu achten, damit die Proben frei von Verunreinigungen sind, die sowohl die Rasterkraftmikroskopie- als auch die Konfokalmikroskopiemessungen stören können. Es musste besonders großen Wert auf eine saubere Probenpräparation für die Rasterkraftmikroskopie gelegt werden, um ein Gelingen der Experimente zu ermöglichen. Glas eignet sich aufgrund seiner Oberflächenrauheit an dieser Stelle nicht als Substrat, um TDI-4PDI mit einem Rasterkraftmikroskop zu identifizieren. Deshalb wurde Muskovit (Mica) als Substrat für die Messungen mit dem kombinierten Setup verwendet. Die Präparation dieses Substrats wurde bereits in Kap. 3.2.2 detailliert beschrieben.

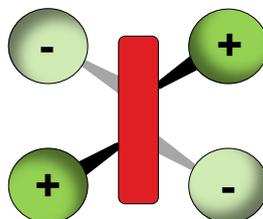


Abbildung 4.17: Stark vereinfachte Geometrie von TDI-4PDI nach der Strukturoptimierung nach [181]. Das rote Rechteck repräsentiert den TDI-Kern, die grünen Kreise die PDI-Liganden. Dabei zeigen in Relation zum TDI-Kern je zwei sich diagonal gegenüberstehende PDI-Liganden entweder nach oben (+) oder nach unten (-).

Zur Vermeidung der Kontamination der Probenoberfläche wurde die Präparation der Einzelmolekülprobe direkt nach dem Spalten des Muskovits durchgeführt. Hierfür wurden 7 μL - 10 μL einer 0.5 nmol/L konzentrierten Lösung von TDI-4PDI in Toluol mittels *spin coating* (2000 Umdrehungen pro Minute für 60 Sekunden) auf eine Mica-Probe gebracht. Diese präparierte Probe wurde unmittelbar nach dem *spin coating* in das kombinierte Setup eingebaut, um sie vor Staub zu schützen. Die Herstellung einer geeigneten Probe, die eine für die Messungen mit dem kombinierten Setup adäquate Belegungsichte vorwies und gleichzeitig eine genügend dünne und einheitlich flache Mica-Schicht für die optische Einzelmolekülmikroskopie besaß, war in der Praxis sehr anspruchsvoll und benötigte daher meist viele Versuche, bis die gewünschte Qualität erreicht wurde. Die größte Schwierigkeit an dieser Stelle lag in der Herstellung von dünnen und einheitlich flachen Mica-Substraten. Im Gegensatz zu Nanokristallproben konnte eine TDI-4PDI-Probe aufgrund der hohen Photostabilität der Rylenefarbstoffe über einen Zeitraum von mehreren Wochen für Einzelmolekülmessungen verwendet werden.

Wesentlich einfacher gestaltete sich die Probenpräparation von TDI-4PDI auf HMDS-modifizierten Gläsern für optische Einzelmoleküluntersuchungen ohne Einsatz des Rasterkraftmikroskops. Hierfür wurden Proben mit und ohne Wirtsmatrix präpariert. Bei den Proben ohne Wirtsmatrix wurden 30 μL einer 1 nmol/L konzentrierten Lösung von TDI-4PDI in Toluol mittels *spin coating* (3000 U/min) auf ein HMDS-modifiziertes Glassubstrat aufgetragen. Die anderen Proben, bei welchen die TDI-4PDI-Moleküle in einer Wirtsmatrix vorliegen sollten, wurden durch *spin coating* (3000 U/min) von 30 μL einer TDI-4PDI/Polymer-Lösung auf ein HMDS-modifiziertes Glassubstrat hergestellt. Als Filmbildner wurde das optisch durchlässige Polymer PMMA (Good Fellow) verwendet. Im letzten Verdünnungsschritt wurde die TDI-4PDI-Lösung mit einer Polymer/Toluol-Lösung (PMMA in Toluol: 20 g/L) vermischt, so dass eine Konzentration des TDI-4PDI in Toluol von 1 nmol/L erreicht wurde. Die Filmdicke des PMMA-Films beträgt nach dem oben beschriebenen Herstellungsprozess typischerweise 70-100 nm [147, 157].

4.3 Konjugierte Polymere

Der Großteil der Polymere, insbesondere diejenigen, die heutzutage typischerweise im Alltag Verwendung finden wie Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen und Polyethylenterephthalat, zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften. Sie sind elektrisch isolierend und ihre niedrigsten elektronischen Übergänge befinden sich im UV-Bereich, wodurch sie farblos erscheinen. Es existiert jedoch eine besondere Klasse von Polymeren, deren Eigenschaften von den oben genannten deutlich abweicht. Es handelt sich hierbei um konjugierte Polymere. Ihr Name stammt von den konjugierten Doppelbindungen, die entlang des Polymerrückgrats verlaufen. Ihre optischen und elektronischen Eigenschaften ähneln denen von anorganischen Halbleitermaterialien und weisen gleichzeitig mechanische Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit von Kunststoffen auf. Sie können Licht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und können darüber hinaus auch oft fluoreszieren. Daher haben konjugierte Polymere ein hohes Potential für die Nutzung in optoelektronischen Geräten wie z. B. LEDs und Solarzellen [270, 271]. Die Studie ihrer photophysikalischen Eigenschaften wird durch die „ungeordnete“ Natur des Materials erschwert, die eine große Bandbreite an optisch detektierbaren und elektronischen Eigenschaften erzeugt.

Die Photophysik von konjugierten Polymeren lässt sich auf die Existenz von durchkonjugierten Teilssegmenten entlang der Polymerkette und ihrer gegenseitigen Interaktion zurückführen. Diese Segmente fungieren als individuelle Chromophore, die für die Interaktion des Polymers mit Licht hauptsächlich verantwortlich sind. Dabei bestimmt die Konformation des Polymerstrangs den Abstand zwischen den Segmenten bzw. Chromophoren sowie deren gegenseitige räumliche Orientierung, wodurch ihre gegenseitige Wechselwirkung beeinflusst wird. Infolgedessen übt die Konformation des Strangs einen starken Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften des Polymers aus. Somit stellen konjugierte Polymere ein weiteres interessantes System dar, dessen Konformation bzw. räumliche Ausdehnung mit seiner Photophysik im Zusammenhang steht, was seine Untersuchung mit der Kombination aus Rasterkraftmikroskop und konfokalem Einzelmolekülmikroskop stark motiviert.

4.3.1 Struktur und Photophysik konjugierter Polymere

Zu der Klasse von konjugierten Polymeren gehören organische Makromoleküle, die entlang ihres Rückgrats, bestehend aus miteinander kovalent gebundenen gleichen Wiederholeinheiten, ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen. In Abbildung 4.18 sind die chemischen Strukturen einiger prominenter Vertreter der konjugierten Polymere sowie die des in dieser Arbeit untersuchten Polymers MEH-PPV dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die chemische Struktur des Polymerrückgrats alternierende Einfach- und Doppelbindungen aufweist. Aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome stehen p-Orbitale für die Delokalisierung von π -Elektronen zur Verfügung. Diese p-Orbitale können idealerweise parallel zueinander ausgerichtet sein und senkrecht zu der Ebene stehen, die durch die

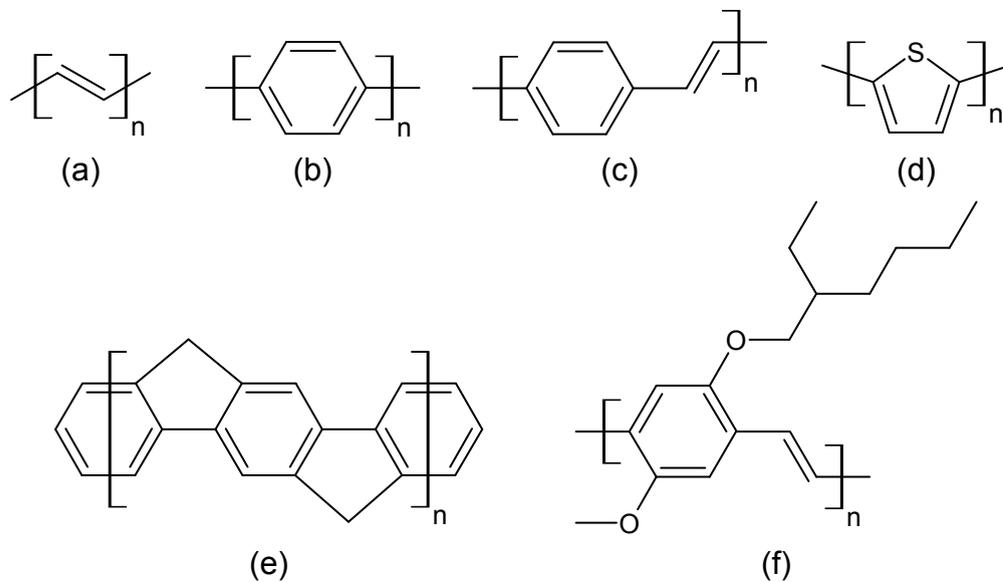


Abbildung 4.18: Chemische Strukturformeln der Grundgerüste einiger konjugierter Polymere: (a) Polyacetylen (PA), (b) Poly-p-phenylen (PPP), (c) Poly(p-phenylvinylene) (PPV), (d) Polythiophen (PT), (e) leiterartig verbrücktes PPP (LPPP) und (f) Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylvinylene) (MEH-PPV).

sp^2 -Hybridorbitale der Kohlenstoffatome aufgespannt wird. Somit kann theoretisch ein delokalisiertes π -System entstehen, das sich über die gesamte Polymerkette erstreckt.

Infolge von chemischen und topologischen Defekten kommt es in der Realität jedoch nicht zu einer kompletten Delokalisierung der π -Elektronen entlang des gesamten Polymerstrangs. Vielmehr liegt eine Segmentierung der Kette in kurze, planare und durchkonjugierte Abschnitte mit einer π -Delokalisierung vor. Die Unterbrechung der Konjugation entlang des Polymerstrangs aufgrund von chemischen Defekten ist auf Kohlenstoffatome zurückzuführen, die anstelle einer sp^2 - eine sp^3 -Hybridisierung vorweisen, und somit kein p-Orbital zur Verfügung stellen können. Es hat sich gezeigt, dass Polymere, die auf einer PPV-Struktur basieren, eine besonders starke Anfälligkeit gegenüber chemischen Defekten zeigen. Der Grund hierfür liegt in der chemischen Synthese, in welcher durch eine unvollständige baseninduzierte Eliminierung nur Einfachbindungen anstelle von Doppelbindungen entstehen [272, 273]. Ein weiterer Grund für die Unterbrechung der Delokalisierung der π -Elektronen und die daraus resultierende Segmentierung der Polymerkette kann in topologischen Defekten gefunden werden. Dazu gehören konformationsbedingte Abweichungen von einer idealen Konjugationsstruktur des Polymers, wie z. B. Torsionen entlang der Kette, cis-Isomerie der Doppelbindungen oder andere geometrische Deformationen [274, 275]. Eine mögliche konformelle Beschreibung hierfür bietet das *broken-rod*-Modell [68]. Innerhalb dieses Modells wird der Polymerstrang als Aneinanderreihung von weitestgehend planaren Segmenten gesehen. In Abb. 4.19 ist eine schematische Darstellung einer derartigen segmentierten Polymerkette gegeben.

Die Interaktion des Polymers mit Licht geschieht durch Absorption innerhalb der individuellen konjugierten Segmente und führt zur Erzeugung eines elektronisch angeregten Zustands,

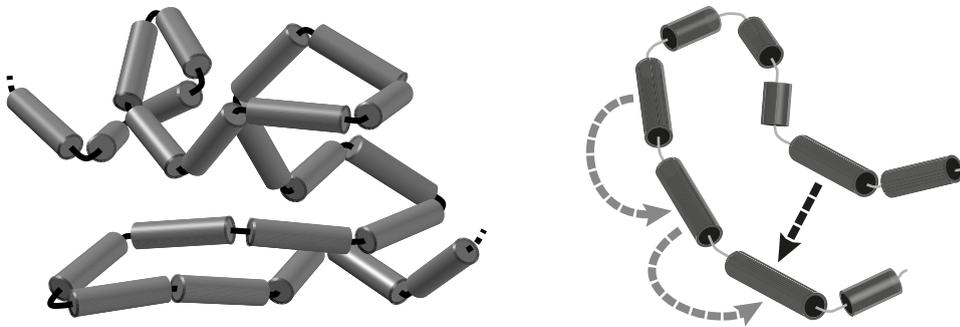


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung einer konjugierten Polymerkette nach dem *broken rod*-Modell: Die Segmentierung der Kette in planare Untereinheiten ist das Resultat von Unterbrechungen der π -Delokalisierungen, die von chemischen oder topologischen Defekten herrühren. Jedes Segment kann dabei als individuelles Chromophor angesehen werden. In der rechten Abbildung sind zwei mögliche Energieübertragungskanäle innerhalb der Polymerkette illustriert: der eindimensionale (graue Pfeile) *intrachain*- und der dreidimensionale (schwarzer Pfeil) *interchain*-Energieübertrag; adaptiert von [276].

der kohärent über mehrere Wiederholeinheiten innerhalb des Segments geteilt wird, was auch als Frenkel-Exziton beschrieben werden kann. Das Exziton ist zunächst in einem Segment lokalisiert und kann strahlend oder nicht-strahlend z. B. über Triplett-Zustände oder Energieübertrag zerfallen [277]. Somit kann jedes Segment in der Polymerkette als individueller Chromophor interpretiert werden. Die Energie der optischen Übergänge der Chromophore innerhalb der Kette ist maßgeblich von der Größe eines konjugierten Segments bzw. des Ausmaßes der π -Delokalisierung abhängig. Diese Situation lässt sich mit Hilfe eines eindimensionalen Teilchen-im-Kasten-Modell verstehen. Nach diesem Modell steigt die Übergangswellenlänge mit zunehmender Länge des planaren Segments [63]. Dieser Trend wurde experimentell beobachtet, als die Anzahl der Wiederholeinheiten ausgehend von Oligomeren erhöht wurde. Gleichzeitig wurde mit zunehmender Oligomergröße ein Sättigungsverhalten der Übergangswellenlänge beobachtet [278], d.h. mit zunehmender Oligomergröße nähert sich die Wellenlänge einem Grenzwert an, der als Polymerlimit bezeichnet wird [279]. Dies bedeutet, dass bei konjugierten Polymeren mit zunehmender Molmasse, nicht die Länge der konjugierten Segmente, sondern deren Anzahl zunimmt. Für MEH-PPV hat sich herausgestellt, dass die mittlere Anzahl von Wiederholeinheiten in einem Segment bei 10-15 liegt [280, 281].

Bei optischer Anregung eines Polymers kann ein Chromophor innerhalb der Polymerkette in einen angeregten Zustand übergehen, wobei die Anregungsenergie bzw. das Exziton zunächst in dem jeweiligen Chromophor lokalisiert ist. Die räumliche Nähe der Chromophore innerhalb des Polymerstrangs sowie die Verteilung der Übergangsenergien (aufgrund der Existenz verschieden großer Segmente) hat zur Folge, dass Anregungsenergie zwischen den Segmenten strahlungsfrei über einen Energieübertrag übertragen werden kann. Die Anregungsenergie wird bei diesem Vorgang von Chromophoren mit hoher Übergangsenergie an Chromophore mit niedrigerer Übergangsenergie übertragen. Prinzipiell sind zwei verschiedene Energieübertragungskanäle möglich. Der Transfer kann entweder eindimensional

entlang einer Polymerkette (*intrachain*) oder dreidimensional zwischen Segmenten von benachbarten Ketten (*interchain*) stattfinden (vgl. Abbildung 4.19). Im letzteren Fall können die Segmente von unterschiedlichen Polymeren stammen oder von der gleichen Kette, falls diese durch Rückfaltung die beiden Chromophore räumlich nahe bringt. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass der dreidimensionale *interchain*-Transfer generell effizienter und somit schneller als der eindimensionale stattfindet [282]. Diese experimentellen Ergebnisse wurden durch theoretische Studien bestätigt [283]. Es wird vermutet, dass der eindimensionale *interchain*-Transfer nur auf kurzen Strecken in der Größenordnung von wenigen Segmenten auftritt [282], wodurch, falls möglich, der dreidimensionale *interchain*-Transfer wahrscheinlich der bevorzugte Energiemigrationspfad innerhalb des konjugierten Polymers ist. Dieser Pfad endet schließlich beim niederenergetischsten Chromophor, so dass die gesamte Anregungsenergie eines Polymers auf entweder ein oder auf wenige Chromophore, deren Abstand oder relative Orientierung zum nächst niederenergetischeren Chromophor ungünstig ist, transferiert wird. Demnach stammt die Photolumineszenz eines konjugierten Polymers lediglich von einem bzw. wenigen Chromophoren. Für eine ausführliche Diskussion über Energietransfer von konjugierten Polymeren wird auf folgende Literatur verwiesen [276, 284].

Der Einzelchromophor-Charakter der Photolumineszenz von konjugierten Polymeren als Folge von intermolekularem Energietransfer gehörte zu den ersten Beobachtungen, die zu Beginn der Einzelmolekülspektroskopie von individuellen konjugierten Polymeren gemacht wurden [285]. Dabei wies die Photolumineszenz des Copolymers von PPV und Poly(p-pyridylenvenylen) (PPyV) ein einstufiges Blink- sowie ein einstufiges Bleichverhalten auf, was zu dem damaligen Zeitpunkt von Einzelchromophoren bekannt war, aber nicht von konjugierten Polymeren. Das verwendete Copolymer besaß ein relativ geringes Molekulargewicht von 20 kDa, jedoch wurde dieses Phänomen auch für sehr langkettige Polymere wie z. B. MEH-PPV mit einer Molmasse von 900 kDa beobachtet, die eine deutlich höhere Anzahl an Chromophoreinheiten besitzen [281].

4.3.2 Konformation und photophysikalische Eigenschaften

Die Interpretation der Photophysik von konjugierten Polymeren kann nicht ohne Einbeziehung der Konformation ihrer Polymerstränge stattfinden, da diese letztendlich die räumliche Anordnung der einzelnen Segmente bestimmt, deren gegenseitige Interaktion die Photolumineszenz der Polymere stark beeinflusst. Die Ermittlung des Verhältnisses zwischen Struktur und spektroskopischen Eigenschaften von individuellen Polymersträngen ist daher wichtig für ein grundlegendes Verständnis. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung von selbst hochmolekularen konjugierten Polymeren in der Größenordnung von 10^{-8} m kann deren Struktur nicht mit gewöhnlichen optischen Messmethoden aufgelöst werden. Es wurde daher versucht, die Struktur indirekt über das photophysikalische Verhalten wie z. B. Emissionsspektren, Absorptionsanisotropie oder den zeitlichen Verlauf des Fluoreszenzbleichens zu untersuchen [69, 286–288].

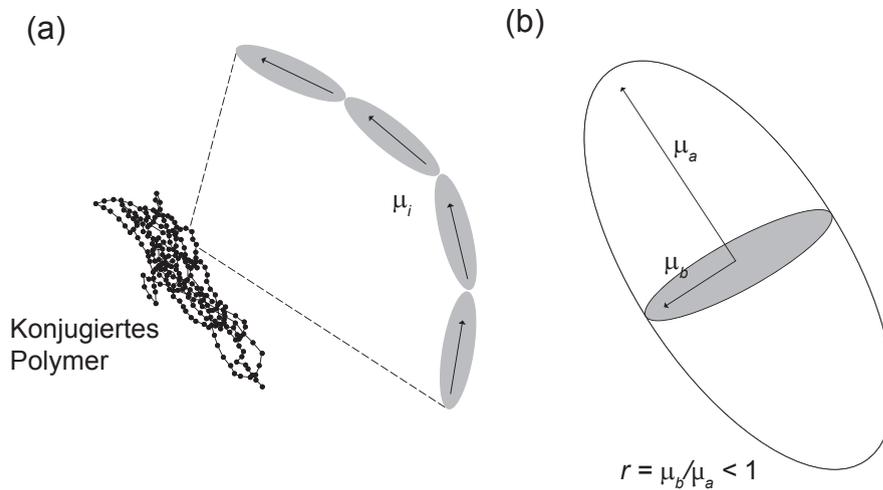


Abbildung 4.20: Vergleich einer stabförmigen Konformation eines konjugierten Polymers (a) und dem entsprechenden Ellipsoiden der aus der Konformation bedingten Absorptionsanisotropie (b). Die Pfeile symbolisieren die Übergangsdipolmomente μ_i der Segmente innerhalb der Kette; adaptiert von [277].

Im Fall der konjugierten Polymere kann die Konformation eines Polymerstrangs theoretisch mit seiner Absorptionanisotropie in Zusammenhang gebracht werden. Die Anisotropie der Absorption eines Strangs kann stark vereinfacht als Ellipsoid angenähert werden (vgl. Abbildung 4.20). Das Ellipsoid wird durch die Summe der Übergangsdipolmomente der einzelnen Segmente innerhalb der Kette bestimmt⁵. Im einfachsten Fall liegt eine Rotationssymmetrie

⁵Hierbei wird angenommen, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit für alle Chromophore identisch ist und die Ausrichtung des Dipolmoments entlang der Kette verläuft.

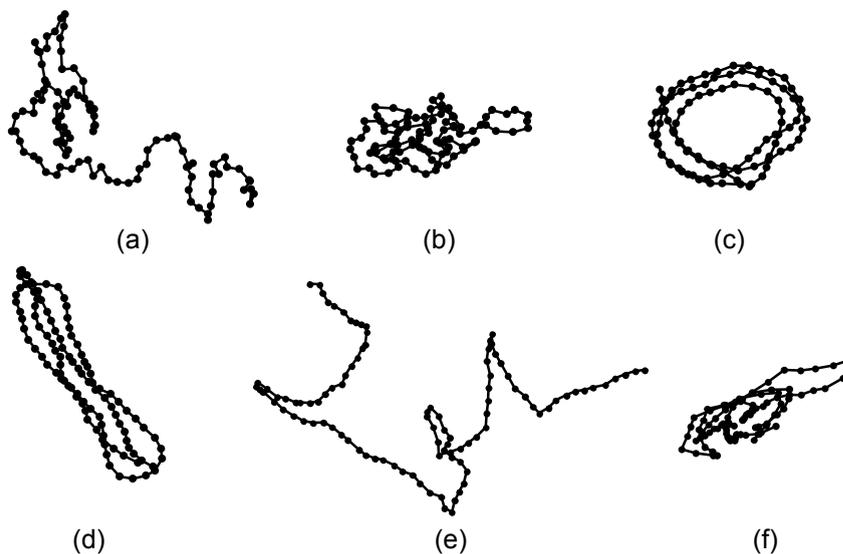


Abbildung 4.21: Verschiedene Konformationen von MEH-PPV auf der Grundlage von Monte-Carlo-Simulationen von Perlenketten (eng. *beads on a chain*) mit 100 Segmenten: (a) random coil (b) molten globule (c) Toroid (d) Stab (e) Defektknäuel und (f) Defektzylinder; adaptiert von [69].

des Ellipsoiden entlang einer Hauptachse vor, so dass die Form des Ellipsoid einfach durch das Verhältnis zweier Achsen beschrieben werden kann. In einem kombinierten Experiment aus Absorptionsanisotropiemessungen und Monte-Carlo-Simulationen [69] zeigte sich, dass die Konformation von MEH-PPV Molekülen, eingebettet in einer Polycarbonat-Matrix, am besten durch die Form eines Defektknäuels bzw. eines Defektzylinders beschrieben werden kann. Diese beiden Strukturen weichen dabei aufgrund der Semiflexibilität der Doppelbindungen entlang des Polymerrückgrats von konjugierten Polymeren sowie der in der Simulation eingebetteten Konformationsdefekten von idealisierten Polymerstrukturen ab. Typischerweise hängt die Konformation eines Polymers hauptsächlich von der Steifheit der Kette sowie der Stärke der intramolekularen Wechselwirkung von der Kette mit sich selbst ab. So neigen beispielhaft flexible Polymere zu einer hoch ungeordneten Konformation, die einer *random coil*-Anordnung bzw. bei starker intramolekularer Wechselwirkung einer *molten globule*-Anordnung gleicht. Sehr steife Polymere kommen im Gegensatz dazu vermehrt in Konformationen mit Fernordnung vor, die einem Toroiden oder einem Stab ähneln [69]. Alle weiter oben angesprochenen Konformationen sind in Abbildung 4.21 einsehbar.

Neben den intrinsischen Faktoren trägt die direkte Umgebung, in der sich das Polymer befindet, ebenfalls wesentlich zur Konformation des Polymers bei. In Lösung hängt die räumliche Ausdehnung eines Polymers von den Solvatationseffekten mit dem Lösungsmittel ab. In einem gutem Lösungsmittel sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen der Kette und dem Lösungsmittel derartig günstig, so dass die Kette in einer offenen und eher gestreckten Konformation vorliegt. In einem schlechten Lösungsmittel dagegen kommt es zur Entstehung einer komprimierten und geknäulten Form, da das Polymer die intramolekularen Wechselwirkungen gegenüber der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bevorzugt. Die räumliche Ausdehnung der Polymere in Lösung ist über analytische Methoden wie der Lichtstreuung [75] oder der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (engl. *fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) [73] messbar. Eine Studie über den Zusammenhang zwischen der räumlichen Ausdehnung von MEH-PPV und seinen spektroskopischen Eigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln wurde von Nguyen et al. durchgeführt [75]. Hierbei wurden Ensemblespektren von MEH-PPV in einem guten (Chlorbenzol) als auch in einem schlechten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, THF) mit den hydrodynamischen Radien in den Lösungsmitteln verglichen. Es wurde festgestellt, dass in einem guten Lösungsmittel (größerer hydrodynamischer Radius) sowohl das Absorptions- als auch Emissionsspektrum bathochrom verschoben sind. Die Beobachtungen wurden auf lösungsmittelbedingte Konformationsunterschiede zurückgeführt. In einem schlechten Lösungsmittel führt demnach die Knäuelbildung zu einer Verkürzung der Segmentlänge (Erhöhung der Anzahl topologischer Defekte) und somit zu einer Vergrößerung der Übergangsenergie.

Die durch das Lösungsmittel beeinflusste Konformation scheint nach den Ergebnissen zweier Studien [286, 289] auch nach dem Transfer des Polymers auf eine Substratoberfläche zu einem gewissen Grad beibehalten zu werden. In diesen Studien wurde in Toluol und Chloroform gelöstes MEH-PPV - ersteres laut den Autoren ein schlechtes, zweiteres ein gutes

Lösungsmittel - mittels *spin coating* auf eine Glasoberfläche überführt, mit einer Schicht aus Polyvinylbutyral versiegelt und danach spektroskopisch untersucht. In diesen Studien wurde unter anderem beobachtet, dass die Photolumineszenz von MEH-PPV-Molekülen, die aus dem schlechten Lösungsmittel präpariert wurden (Toulol), anscheinend von Polymeren ausgeht, die eine geknäuelte und stark kollabierte Form besitzen. Die Emissionsspektren wiesen eine strukturierte Form auf und neigten während eines stufenartigen Bleichvorgangs zu einer hypsochromen Verschiebung [286]. Darüber hinaus konnten Antibunching-Effekte [289] und eine ausgeprägte Polarisationsanisotropie [286] nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen lassen sich alle auf sehr geringe intramolekulare Abstände der Kettensegmente zurückführen, die sehr effizient die Anregungsenergie zum niederenergetischsten Chromophor übertragen, wodurch die Photolumineszenz des Polymers von nur sehr wenigen Chromophoren stammt. Im Gegensatz dazu wurden bei der Photolumineszenz von MEH-PPV-Molekülen, die aus einem guten Lösungsmittel präpariert wurden, Indizien gefunden, die auf eine ausgedehnte und gestreckte Form des Polymers hindeuten. Hierzu gehörten verbreiterte, strukturlose und hypsochrom verschobene Emissionsspektren, die keine weitere spektrale Verschiebung während des Photobleichens zeigten. Weitere Beobachtungen waren eine kontinuierliche Abnahme der Fluoreszenzintensität in Zeitspuren, eine deutlich schmälere Verteilung der Polarisationsanisotropie [286] und die Abwesenheit von Antibunching [289].

Als zusätzliche Einflussquelle auf die Konformation von konjugierten Polymeren werden auch inerte Polymermatrixen diskutiert, in welche konjugierte Polymere für Einzelmolekülexperimente eingebettet werden. So deuten mehrere Studien auf einen Einfluss der Wirtsmatrix auf die Konformation der eingebetteten konjugierten Polymere hin [287, 290]. Nach Sartori et al. [290] deutet das Blink-Verhalten sowie die spektrale Lage des Emissionsspektrums von einzelnen OC₁C₁₀-PPV-Molekülen⁶ auf eine gestreckte und offene Konformation in Polystyrol mit niedrigem Molekulargewicht ($M_w = 4.5$ kDa und 44 kDa) hin. In Polyvinylbutyral als auch in Polystyrol mit hohem Molekulargewicht ($M_w = 240$ kDa) scheint das gleiche Polymer eine weniger offene Form einzunehmen. Demnach scheint sowohl die Polarität als auch die Kettenlänge des Matrixpolymers die Konformation des eingebetteten konjugierten Polymers zu beeinflussen.

Nach einer Studie von Ebihara und Vacha [287] soll MEH-PPV ($M_w = 200$ kDa, PD = 5) in niedermolekularem Polystyrol ($M_w = 10$ kDa) zwei verschiedene Konformationen zeigen. Dazu wurde das zeitliche Emissionsverhalten einzelner MEH-PPV-Moleküle mit simulierten Konformationen verglichen. Die Konformationen wurden anhand der Ergebnisse von Absorptionsanisotropiemessungen modelliert. Im Gegensatz zu der Arbeit von Hu et al. [69], bei welcher die Absorptionsanisotropie lediglich von einem statistischen Subensemble bestimmt wurde, konnten Ebihara und Vacha durch Einsatz von Totalreflexionsfluoreszenzmikroskopie (engl. *total internal reflection fluorescence microscopy*, TIRFM) die Absorptionsanisotropie von einzelnen MEH-PPV-Strängen messen [287]. Während in einer Zeonex-Matrix MEH-PPV-Moleküle vorwiegend in einer Defektzylinder-Konformation (vgl.

⁶OC₁C₁₀-PPV ist dem MEH-PPV bis auf einen Alkoxy-Seitenarm chemisch gleich.

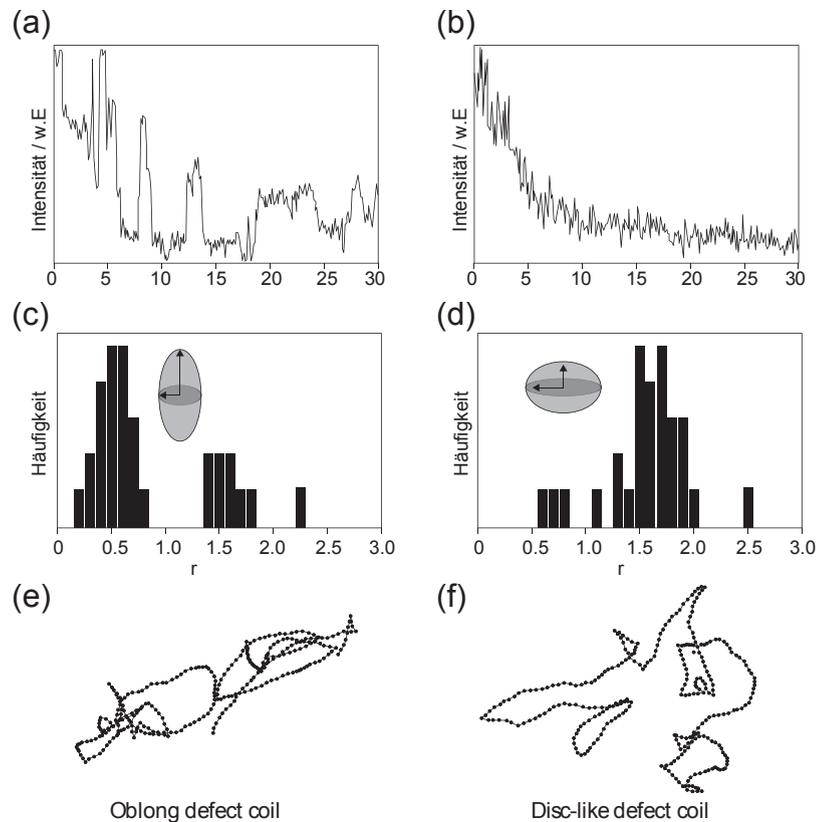


Abbildung 4.22: Photophysik und Konformation von MEH-PPV in einer Matrix bestehend aus kurzketzigem Polystyrol. (a,b) Zeitliche Verläufe der Fluoreszenz zweier MEH-PPV-Moleküle. (c,d) Verteilungen der Form des Absorptionsellipsoiden einzelner MEH-PPV-Ketten, deren zeitlicher Fluoreszenzverlauf entweder Fluoreszenzblinken (c) oder kontinuierliches Bleichen (d) aufwies. (e,f) Konformation der MEH-PPV-Ketten, die unter Verwendung von Simulationen aus den Absorptionsellipsoiden rekonstruiert wurden; adaptiert von [277].

Abbildung 4.21(f)) vorliegen sollen, zeigt MEH-PPV nach ihrer Studie in Polystyrol zwei andere Konformationen (siehe Abbildung 4.22): das scheibenartige Knäuel (*disk-like coil*) mit relativ großen Abständen zwischen den Kettensegmenten und das längliche Knäuel (*oblong coil*) mit kleineren Abständen zwischen den Segmenten. Es wurde eine starke Korrelation zwischen dem zeitlichen Verhalten der Fluoreszenz und der simulierten Konformation gefunden. Die als scheibenartigen Knäuel identifizierten Polymere zeigten meist kontinuierliches Fluoreszenzbleichen auf, während bei den länglichen Knäueln Fluoreszenzblinken beobachtet wurde.

Anhand von computergestützten Simulationen wurden in den stärker kollabierten Polymerkonformationen (wie z. B. der Defektzylinder oder das längliche Knäuel) Gebiete mit einer hohen lokalen Dichte vorhergesagt, die als Exzitonenfalle fungieren können. Dies bedeutet, dass der Migrationspfad der Anregungsenergie in diesen Gebieten endet und die Photolumineszenz des Polymers aus diesen Gebieten stammt. Mit Hilfe von supraauflösender Lokalisations-Mikroskopie wurden einzelne MEH-PPV-Moleküle hinsichtlich des Ursprungsorts ihrer Photolumineszenz untersucht [291, 292]. Diese Mikroskopiertechnik

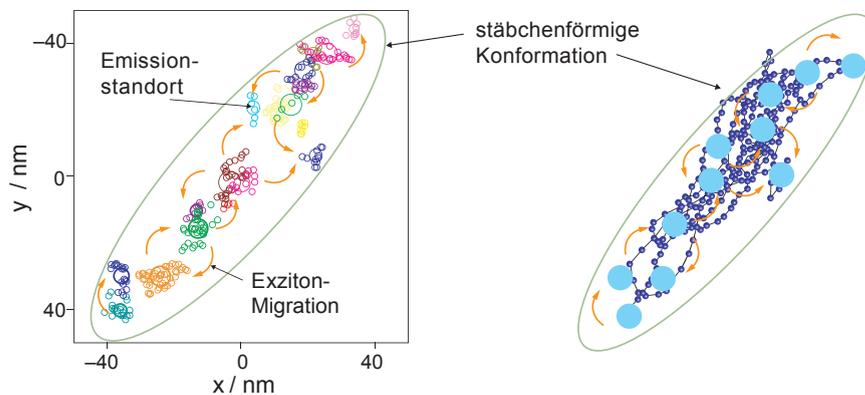


Abbildung 4.23: Lokalisierung der Emissionsorte innerhalb eines einzelnen konjugierten Polymerstrangs, adaptiert von [277]. Links: Schwerpunktpositionen der Fluoreszenz, die durch Anpassung eines 2D-Gaußfits an das Intensitätsprofil einer Fluoreszenzaufnahme bestimmt wurde. Die unterschiedlichen Farben der Schwerpunktpositionen repräsentieren unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten. Die Pfeile in der Abbildung geben sprunghafte Ortsänderung der Fluoreszenz wieder und beschreiben die Migration der Anregungsenergie. Rechts: Schematische Darstellung einer stäbchenartigen Konformation des Polymers. Die blauen Scheiben deuten auf die Emissionsstandorte hin.

erlaubt die Lokalisierung einer einzelnen emittierenden Spezies in einer mikroskopischen Aufnahme mit einer Genauigkeit von nur wenigen Nanometern. In Abbildung 4.23 ist ein Beispiel für eine solche Messung dargestellt. Nach den Ergebnissen dieser Studien zeigen MEH-PPV-Moleküle in Zeonex während der gesamten Messdauer mehrere unterscheidbare Emissionsorte innerhalb der Polymerstränge. Dabei verhalten sich diese Emissionsorte sehr dynamisch: individuelle Chromophore können zwischen An- und Auszuständen wechseln, was zu einem sprunghaften Wechsel des Emissionsorts entlang der Polymerkette und auch zu einem Intensitätsunterschied führt. Dies deutet auf mehrere Gebiete mit einer hohen Dichte innerhalb des Polymerstrang hin, in welchen durch effizienten *interchain*-Transfer die Photolumineszenz von nur einem Chromophorsegment ausgeht (Exzitonenfalle). In einer Polystyrolmatrix konnten daneben auch Fälle beobachtet werden, bei denen die Photolumineszenz während des gesamten Beobachtungszeitraums offenbar nur von einem einzelnen und ortsfesten Standort ausging. Die dort gemessene Intensität nahm bis zum vollständigen Bleichen kontinuierlich ab. Bei der Existenz von nur einem Emissionsstandort soll nach der Interpretation der Autoren eine Superposition von mehreren gleichzeitig emittierenden Chromophorsegmenten vorliegen. Dies würde für eine ausgedehntere Konformation wie z. B. das scheibenartige Knäuel hindeuten, was für die Polystyrolmatrix auch schon bei Messungen der Absorptionsanisotropie vermutet wurde [287].

Abgesehen von dem Einfluss des Lösungsmittels oder auch einer Polymermatrix sind noch andere Möglichkeiten bekannt, die Konformation und damit auch die spektroskopischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren zu modifizieren. Um die Verknäulung bzw. die Kollabierung von semi-flexiblen Polymeren zu verhindern, kann durch chemische Modifizierung die Steifheit der Polymerkette erhöht werden. Ein Beispiel hierfür ist das Methyl-substituiertes LPPP. Das chemische Grundgerüst von LPPP ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Individuelle Stränge dieses Polymers in einer Polystyrol-Matrix zeigen Photolu-

mineszenz, die sowohl aufgrund von effizienten *interchain*-Transferprozessen von nur einem Segment stammt, als auch aufgrund von eindimensionalen *intrachain*-Transfer von multiplen Segmenten herrühren [293]. Eine weitere Möglichkeit ist die mechanische Manipulation konjugierter Polymerketten. In einer Studie von Kobayashi et al. [172] wurde mit Hilfe einer AFM-Spitze ein uni-axialer Druck auf einen aus MEH-PPV-Ketten bestehenden Nanopartikel ausgeübt. Unter anderem wurden zwei reversible Effekte bei der Druckausübung festgestellt: die Fluoreszenzintensität erhöhte sich und die Emission zeigte eine hypsochrome Verschiebung. Von den Autoren wurde vermutet, dass der mechanische Druck der Spitze die Konformation der Polymerketten im Nanopartikel veränderte und damit die Größenverteilung der Segmente als auch mögliche Migrationspfade der Anregungsenergie veränderte.

4.3.3 MEH-PPV

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl) (MEH-PPV) wurde vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung zur Verfügung gestellt. Seine Strukturformel ist in Abbildung 4.18 auf Seite 101 dargestellt. Der Massenmittelwert der Molmasse (M_w) sowie die Polydispersität⁷ (PD) des Polymers wurden im Arbeitskreis von Prof. M. Schmidt von Eva Wächtersbach mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ermittelt: $M_w = 1070$ kDa, PD = 3.52. Zur Untersuchung von Proben mit einer möglichst genau definierten Polymermasse musste das Ausgangsmaterial zunächst mittels GPC fraktioniert werden, was ebenfalls im Arbeitskreis von Prof. M. Schmidt durchgeführt wurde. Für die Fraktionierung wurde das Ausgangsmaterial in THF gelöst, welches zuvor zur Entfernung von chemischen Stabilisatoren destilliert wurde. Typische Konzentrationen der zu fraktionierenden Lösungen lagen zwischen 4-6 g/L. Aus der Ausgangssubstanz wurden bei zwei unabhängig voneinander durchgeführten GPC-Fraktionierungen je eine Fraktion hoher Molmasse extrahiert. Eine Fraktionierung wurde im Dezember 2012 (Fraktion 12/12) durchgeführt, die andere im April 2013 (Fraktion 04/13). Beide Fraktionen wurden aus dem gleichen Elutionszeitbereich gewonnen, daher sind ihre mittleren Molmassen miteinander vergleichbar. Die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel) M_w für die Fraktion 12/12 und die Fraktion 04/13 betragen 1620 kDa (PD: 1.27) bzw. 1860 kDa (PD: 1.34).

Die für die Fraktionierung des MEH-PPV verwendeten Chromatographiesäulen wurden gegen ein Polystyrol(PS)-Standard geeicht. Die Trennwirkung der GPC ist von dem hydrodynamischen Radius der zu trennenden Polymere abhängig. MEH-PPV ist gegenüber PS wesentlich starrer, so dass bei gleicher Molmasse MEH-PPV einen deutlich größeren hydrodynamischen Radius haben sollte. Somit wird bei der Molmassenbestimmung von MEH-PPV gegen einen PS-Standard die Molmasse systematisch überschätzt. Um dennoch eine Abschätzung über die tatsächliche Molmasse zu erhalten, wurde am Max-Planck-

⁷Die Polydispersität entspricht dem Verhältnis des Massenmittelwerts M_w und des Zahlenmittelwerts M_n der Molmasse.

Institut für Polymerforschung in Kooperation mit Dr. F. Laquai von dem unfraktionierten Ausgangsmaterial eine Molmassencharakterisierung gegen einen Poly-p-phenylen(PPP)-Standard durchgeführt. Bei PPP handelt es sich ebenfalls um ein konjugiertes Polymer (vgl. Abb. 4.18 auf S. 101), dadurch sollte der hydrodynamische Radius (bei gleicher Molmasse) eher mit dem von MEH-PPV vergleichbar sein als der des PS-Standards. Das Ergebnis der Molmassencharakterisierung und die nach dem PPP-Standard abgeschätzten Molmassen der beiden extrahierten Fraktionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Molmassen, die in eckigen Klammern dargestellt sind, wurden unter Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen den von PPP und PS bestimmten Molmassen berechnet [276]. Die MEH-PPV-Moleküle der Fraktionen 12/12 und 03/14 sollten unter Berücksichtigung der Molmasse nach dem PPP-Standard im Mittel aus 2489 bzw. 2857 Wiederholeinheiten bestehen. Unter der Annahme, dass sich ein Chromophor aus 10 - 15 Wiederholeinheiten zusammensetzt [280, 281], ergibt sich eine ungefähre Anzahl von ≈ 200 (Fraktion 12/12) bzw. ≈ 230 (Fraktion 04/13) Chromophoren pro Kette.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum der hochmolekularen Fraktion von MEH-PPV in Toluol ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Maxima liegen bei 499 nm (Absorption) und 555 nm (Emission). Die spektrale Lage der Absorptions- und Emissionsspektren ist identisch mit denen von deutlich kürzeren MEH-PPV-Polymeren ($M_n = 40-70$ kDa, PD ~ 6), die im Rahmen der Dissertation von Dr. F. Feist untersucht wurden [276]. Der Unterschied in den Molmassen der MEH-PPV-Polymeren zeigt keinen Einfluss auf die Lösungsspektren. Dies ist mit dem Modell der segmentierten Kette (siehe Kap.4.3.1) kompatibel. Die energetische Lage der Spektren wird durch die Länge der Chromophorsegmente bestimmt, in denen eine Delokalisierung der π -Elektronen vorherrscht. Die Segmentlänge ist unabhängig von der Kettenlänge des Polymers, solange das Polymer deutlich mehr als 10-15 Wiederholeinheiten trägt. Bei längeren MEH-PPV-Polymeren erhöht sich lediglich die Zahl der Chromophore, jedoch nicht die räumliche Ausdehnung der Chromophore.

Die Struktur des Absorptionsspektrums ist geprägt von einer einzelnen breiten Bande. Im Gegensatz dazu ist im Emissionsspektrum eine vibronische Struktur beobachtbar. Das Ausbleiben einer vibronischen Struktur im Absorptionsspektrum ist durch die Flexibilität des Phenylenvinylrückgrats von MEH-PPV begründet. Im elektronischen Grundzustand weist MEH-PPV im Bezug auf Torsion um Einfachbindungen eine im Vergleich zum angeregten Zustand flachere Potentialkurve auf. Daher wird bei Raumtemperatur erwartet, dass bei

Tabelle 4.1: Molmassencharakterisierung anhand von GPC des unfraktionierten MEH-PPV und der in dieser Arbeit verwendeten Fraktionen. Dabei wird unterschieden, ob die Molmassen gegen einen PS- oder einen PPP-Standard gemessen wurden. Die Molmassen in eckigen Klammern wurden berechnet (siehe Text).

Bezeichnung	M_w^{PS}	PD ^{PS}	M_w^{PPP}	PD ^{PPP}
unfraktioniert	1070 kDa	3.52	530 kDa	4.5
Fraktion 12/12	1620 kDa	1.27	[~648 kDa]	-
Fraktion 04/13	1860 kDa	1.34	[~744 kDa]	-

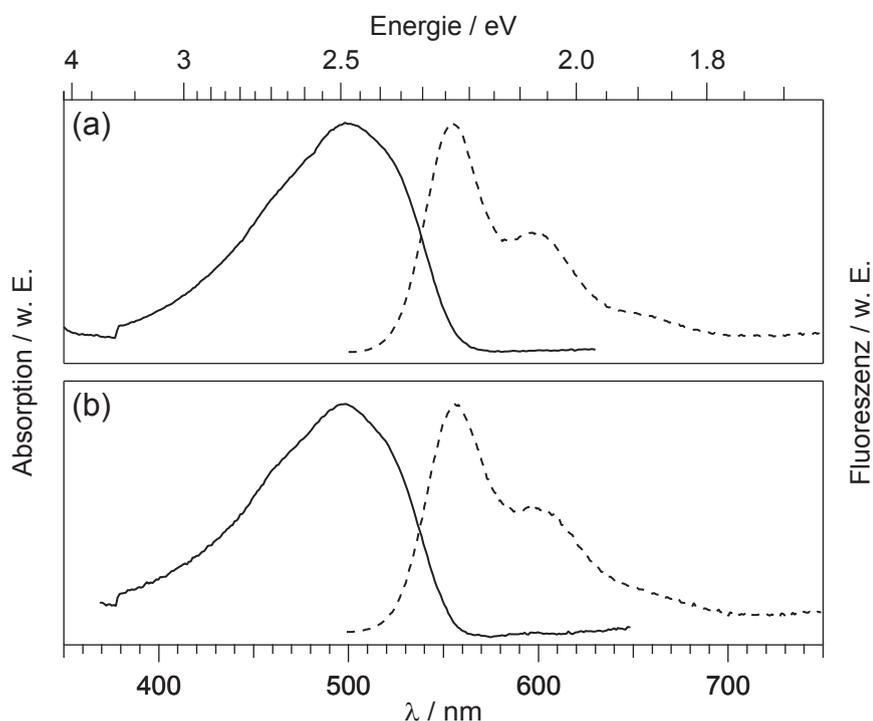


Abbildung 4.24: Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von MEH-PPV in Toluol ($M_W^{\text{PPP}} = 648$ kDa) (a) und MEH-PPV in Chloroform ($M_W^{\text{PPP}} = 744$ kDa) (b). Für die Fluoreszenzspektren wurden die Ensemble-Lösungen bei 490 nm angeregt. Die scharfe Kante in den Absorptionsspektren bei 377 nm ist ein Messartefakt des UV/Vis-Spektrometers Lambda 850 (PerkinElmer), das durch den Wechsel des dispergierenden Elements beim Messen von sehr gering konzentrierten Ensemble-Lösungen auftritt. Die Konzentrationen der MEH-PPV-Lösungen in Toluol und Chloroform betragen 0.15 nmol/L bzw. 0.12 nmol/L.

MEH-PPV mehr Torsionsmoden im Grundzustand als im angeregten Zustand thermisch besetzt sind, wodurch keine Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum existiert [279]. Außerdem weist das MEH-PPV-Polymer eine zusätzliche Verbreiterung in der Absorptionsbande aufgrund der Überlagerung von vielen Chromophoren mit unterschiedlichen Konjugationslängen auf. Das Emissionsspektrum dagegen ist nach Energietransfer innerhalb der Kette lediglich von der Emission der längsten Kettensegmente geprägt, welche die niedrigsten Übergangsenergien besitzen. Analog zu [276] werden zwischen den Ensemble-Emissionsspektren der beiden Polymerfraktionen in Toluol und Chloroform keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Die leicht unterschiedlichen Massen der beiden Fraktionen haben ebenfalls keine Auswirkung auf die Spektren, da die Länge des Polymers keine effektive Auswirkung auf die spektrale Lage des Emissionsspektrums hat.

4.3.4 Probenpräparation

Die aus der Fraktionierung gewonnenen Lösungen von MEH-PPV in THF wurden für die Probenpräparation mit verschiedenen Lösungsmitteln weiter verdünnt. Die Fraktion 12/12 wurde von 11.9 nmol/L zunächst um einen Faktor 10 mit Toluol verdünnt. Aus dieser Stammlösung wurden durch weitere Verdünnungsschritte mit Toluol Lösungen für die Ensemblespektroskopie ($c = 0.15$ nmol/L) und für die Präparation von Einzelmolekülpro-

ben ($c = 0.01 \text{ nmol/L} - 0.30 \text{ nmol/L}$) hergestellt. Die Lösung der Fraktion 04/13 wurde von ursprünglichen 18.9 nmol/L zunächst um einen Faktor 10 mit Chloroform verdünnt. Ausgehend von der Stammlösung wurden durch anschließende Verdünnung mit Chloroform weitere Lösungen für die Ensemblespektroskopie ($c = 0.12 \text{ nmol/L}$) und für die Präparation von Einzelmolekülproben hergestellt ($c = 0.05 \text{ nmol/L} - 0.20 \text{ nmol/L}$). Die Lösungen für die Präparation von Einzelmolekülproben waren somit eine Mischung aus Toluol und THF bzw. Chloroform und THF, wobei der Anteil von THF nach mehreren Verdünnungsschritten sehr gering war ($< 2\%$). Aufgrund der Verdünnung in unterschiedlichen Lösungsmitteln wird von hier an die Fraktion 12/12 als Toluol-Fraktion und die Fraktion 04/13 als Chloroform-Fraktion bezeichnet.

Trotz seiner hohen molekularen Masse stellt das Abbilden der räumlichen Struktur des Polymer MEH-PPV aus der Toluol- und Chloroform-Fraktion mittels Rasterkraftmikroskopie eine große Herausforderung dar. Daher musste, wie auch bei dem Multichromophor TDI-4PDI (vgl. Abschnitt 4.2.5), auf eine Mica-Oberfläche als Substrat zurückgegriffen werden, auch wenn dies verglichen mit silanisierten Gläsern mit einem deutlichen anspruchsvolleren Probenherstellungsprozess einherging. Die Präparation der Mica-Substrate geschah nach dem gleichen Protokoll wie die der Substrate für die TDI-4PDI-Proben (siehe Kapitel 3.2.2). Die Proben für die Einzelmolekülmikroskopie wurden mittels *spin coating* hergestellt. Dabei wurden mit einer Eppendorf-Pipette $10-15 \mu\text{l}$ der stark verdünnten MEH-PPV-Lösungen auf rotierende Substrat-Oberflächen aufgetropft. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug hierbei $2000-4000$ Umdrehungen pro Minute und die Dauer des Prozesses 120 s .

Ein bedeutendes Problem für die Messungen von MEH-PPV mit dem Rasterkraftmikroskop stellte der hohe Grad an nicht fluoreszierenden Oberflächenverschmutzungen dar, die trotz sorgfältiger Probenpräparation auf der Substratoberfläche aufzufinden waren. Aufgrund der im Vergleich dazu sauberen Substratoberflächen bei den TDI-4PDI-Messungen wurde zunächst davon ausgegangen, dass entweder die Lösungsmittel oder die fraktionierten MEH-PPV-Lösungen für diese Verunreinigungen verantwortlich waren. Erst im Zeitraum nach den Messungen an MEH-PPV wurde herausgefunden, dass anscheinend die Plastik-Aufsätze der Eppendorf-Pipetten einen entscheidenden Anteil an solchen Verschmutzungen beitragen [294]. Bei der Verwendung von Glaspipetten kann die Menge der Oberflächenverschmutzungen, welche die Rasterkraftmikroskopie-Messungen stören, deutlich reduziert werden. Es wird daher vermutet, dass die Lösungsmittel Teile des Kunststoffes der Pipettenaufsätze anlösen und somit in die Probenlösung bringen. Frühere Probenpräparationen mit den ähnlichen Pipettenaufsätzen aus einer anderen Charge führten zu keiner vergleichbar starken Kontamination der Probenoberfläche mit nicht-fluoreszierenden Verschmutzungen.

5 | **Untersuchung der Struktur und Photophysik einzelner Nanokristalldimere und MEH-PPV-Moleküle**

Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse zweier Projekte, bei welchen die Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop zur Untersuchung von strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften einzelner Nanokristalldimere und konjugierter Polymere eingesetzt wurde. Anhand der gleichzeitig aufgenommenen Höhen- und Fluoreszenzbilder von Ausschnitten der Probenoberfläche können Höhenstrukturen mit den Positionen von Fluoreszenzspots verglichen werden, wodurch es ermöglicht wird, die von beiden Mikroskopen erhaltenen Messdaten einzelnen, auf der Substratoberfläche adsorbierten fluoreszierenden Molekülen oder Nanopartikeln zuzuordnen und zu vergleichen. Dabei wird letztendlich versucht, falls möglich, Zusammenhänge zwischen strukturellen als auch spektroskopischen Eigenschaften aufzudecken.

5.1 Nanokristalldimere

In diesem Abschnitt werden die Resultate zu den Experimenten an einzelnen Nanokristallen und Nanokristalldimeren vorgestellt. Wie bereits im Kapitel 4.1.5 beschrieben, können zwischen benachbarten Nanokristallen elektronische Interaktionen stattfinden, die einen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Nanokristalle zur Folge haben [66, 67]. Zu den möglichen Interaktionen zählen unter anderem resonante Energietransferprozesse [52, 67, 229–231] als auch starke elektronische Kopplungen [65, 228], bei welchen eine Delokalisierung der Anregungsenergie über mehrere Nanokristalle auftreten kann. Die Studie dieser elektronischen Interaktion zwischen Nanokristallen auf der Einzelpartikelebene hat das Potential, grundlegendes Wissen über interpartikuläre Wechselwirkungen zu erwerben, das die Entwicklung und Optimierung von nanokristall-basierten optoelektronischen Geräten vorantreiben kann.

Im Fall von kolloidalen CdSe-Nanokristallen konnten bis jetzt, begrenzt durch Synthesemöglichkeiten und Detektionsmethoden, keine einzelnen Dimere, sondern einzelne kleine Nanokristallcluster spektroskopisch untersucht werden [52, 53]. Einzelmolekülexperimente

mit solchen Clustern, die sich nach Abschätzung der Autoren [52] aus weniger als 10 Nanokristallen zusammensetzten, führten zu Beobachtungen in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen [52] und in Antibunching-Messungen [53], die mit einem Modell basierend auf Energietransferprozessen in Übereinstimmung gebracht wurden. Das Nanokristalldimer, welches das kleinste und einfachste System ist, an dem eine elektronische Interaktion zwischen kolloidalen Nanokristallen stattfinden kann, wurde jedoch bis jetzt nicht gezielt untersucht. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop Untersuchungen an individuellen Nanokristalldimeren durchgeführt, um die elektronische Interaktion zwischen zwei Nanokristallen zu studieren.

Im Rahmen dieser Studie wurden Untersuchungen an Dimeren durchgeführt, die entweder aus reinen CdSe-Kernen oder aus CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristallen zusammengesetzt waren (siehe Abschnitt 4.1.7). Die Synthese dieser Dimere beruhte auf einer kontrollierten Aggregation der Nanokristalle durch wiederholtes Ausfällen in einem schlechten Lösungsmittel und Redispergierung in einem guten Lösungsmittel mit einer anschließenden Abtrennung von nicht-oligomerisierten Nanokristallen und höheren Nanokristalloligomeren unter Einsatz von Dichtegradientenzentrifugation [225]. Die Zentrifugation hat zur Folge, dass es innerhalb des Zentrifugenröhrchens zu einer größenabhängigen Aufteilung der verschiedenen Nanokristalloligomere kommt, die als unterscheidbare farbige Schichten erscheinen. Aus diesen Flüssigschichten konnten dann die Nanokristalldimere extrahiert werden. Zusätzlich wurden die nicht-oligomerisierten Nanokristalle aus dem Zentrifugenröhrchen entnommen, da sie für die Vergleichsmessungen zu den Experimenten an den Nanokristalldimeren benötigt wurden. Im Fall der Kern/Schale-Nanokristalle wurde eine Dimer-Reinheit von maximal 90% [225] erreicht. Der Aufreinigungsprozess der CdSe-Kerne war im Vergleich zu den Kern/Schale-Nanokristallen weniger effektiv, so dass dort nur eine Dimer-Reinheit von maximal 80% erzielt werden konnte [295].

5.1.1 Ensemble-Vergleich von Monomeren und Dimeren

In einem ersten Schritt wurden die Nanokristalldimere, nachdem sie angereichert wurden, auf der Ensemble-Ebene spektroskopisch untersucht und mit den spektroskopischen Eigenschaften der nicht-oligomerisierten Nanokristalle (Monomere) verglichen. Die Nanokristallmonomere wurden wie oben beschrieben aus der gleichen ultrazentrifugierten Lösung extrahiert, aus welcher auch die Dimere entstammten. Die in dieser Studie verwendeten Dimer-Lösungen, sowohl der CdSe-Kerne als auch der CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristalle, besaßen nach ihrer Anreicherung eine Reinheit von ca. 80% [295]. Die spektroskopischen Untersuchungen setzten sich aus Absorptions- sowie statischen und zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen zusammen, da bei solchen Messungen in früheren Ensemble-Studien [67, 296] Unterschiede in den Absorptions- und Emissionsspektren zwischen aggregierten Nanokristallclustern und Nanokristallmonomeren beobachtet wurden. Es gilt zu beachten, dass von den CdSe-Kernen lediglich Fluoreszenzanregungsspektren und nicht Absorptionsspektren vorliegen. Aufgrund der geringen Konzentration der extrahierten

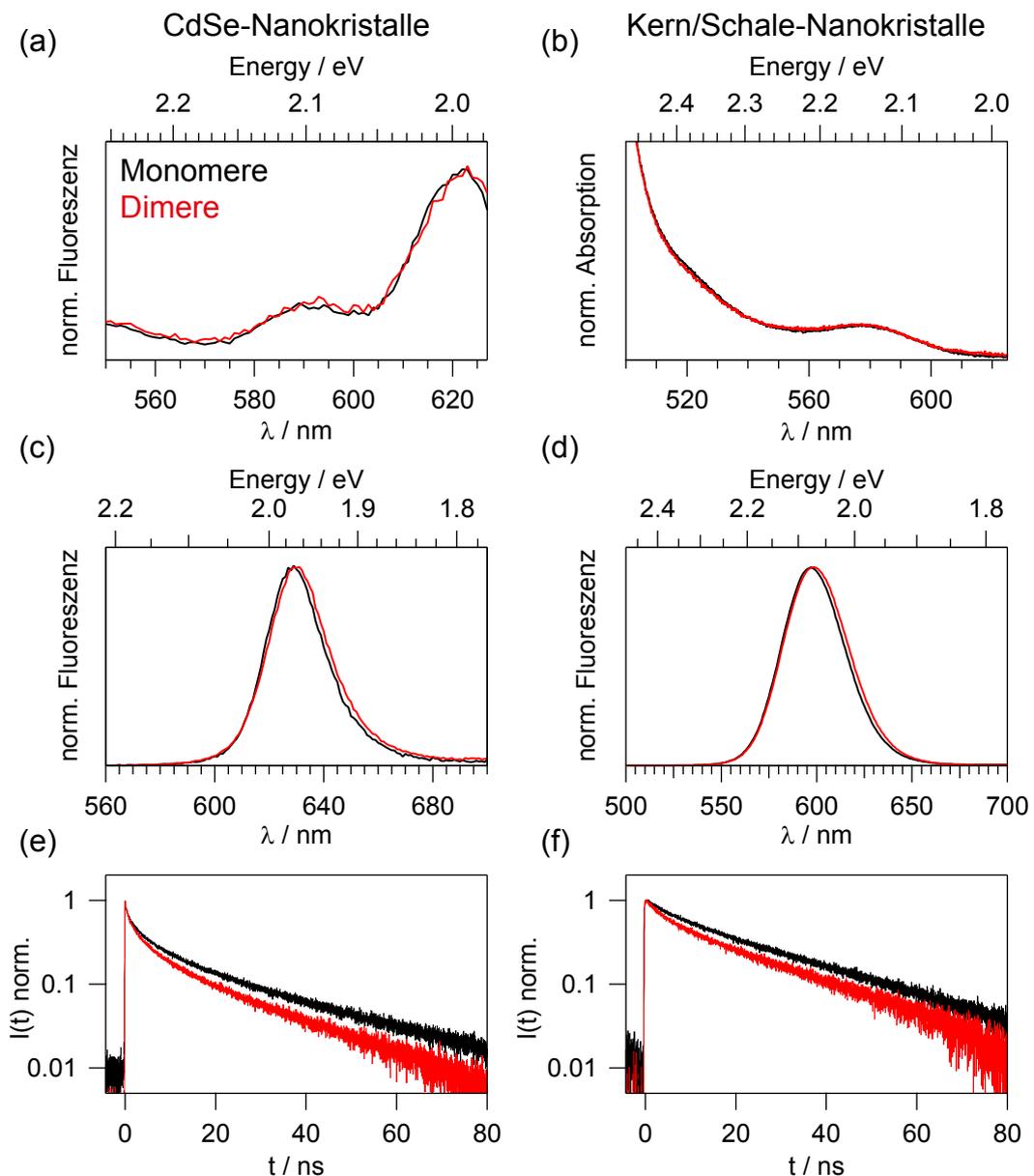


Abbildung 5.1: Spektroskopische Untersuchungen des CdSe-Nanokristall-Ensembles (links) und des Kern/Schale-Nanokristall-Ensembles (rechts). Die Monomer-Fractionen sind hierbei in schwarz dargestellt, die Dimer-Fractionen rot. Die Ergebnisse beinhalten (a) Anregungsspektren ($\lambda_{Em} = 630$ nm), (b) Absorptionsspektren, (c,d) Emissionsspektren ($\lambda_{Anr} = 470$ nm) und (e,f) zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen ($\lambda_{Anr} = 470$ nm, $f_{Rep} = 10$ MHz). Die Spaltbreiten der Monochromatoren für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurden in diesen Messungen so eingestellt, dass die spektrale Bandbreite 1 nm betrug.

Monomer- und Dimerlösungen konnte zum damaligen Zeitpunkt mit den vorliegenden UV/Vis-Absorptionsspektrometern kein ausreichend gutes Signal für Absorptionsspektren detektiert werden. Die Ergebnisse der Ensemble-Untersuchungen sind in der Abbildung 5.1 zusammengefasst dargestellt.

Während bei den Absorptions- und Anregungsspektren kein Unterschied sichtbar ist, zeigen die Fluoreszenzemissionsspektren der Nanokristalldimere eine leichte bathochrome Verschiebung gegenüber den Nanokristallmonomeren. Für die CdSe-Nanokristalle beträgt

die Verschiebung ca. 25 cm^{-1} (3.1 meV) und für die CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle ca. 40 cm^{-1} (5.0 meV). Bei früheren Studien mit CdTe-Nanokristall-Aggregaten [67] und CdSe/CdS/ZnS-Nanokristall-Dimeren [225] wurden ähnliche bathochrome Verschiebungen beobachtet. Es wurde vermutet, dass die bathochrome Verschiebung aufgrund eines Energietransfers innerhalb der Nanokristall-Aggregate bzw. Dimere auftrat. In einem Nanokristalldimer würde im Falle eines Energietransfers die Anregungsenergie bevorzugt zu dem größeren Nanopartikel mit der geringeren Energiebandlücke transferiert werden, in welchem es dann zu einer strahlenden Rekombination des Exzitons kommen kann. Aufgrund der Nanokristall-Größenverteilung als Resultat des Herstellungsprozesses (siehe Abb. 4.8(b) auf S. 88) ergibt sich die Erwartung, dass bei einem Dimer ein endlicher Unterschied in Größe und Energiebandlücke zwischen beiden Nanokristallen besteht. Ein Energietransfer zwischen den Nanokristallen im Dimer würde dann zu einem verstärkten Emissionsanteil größerer Nanopartikel im Ensemble führen, wodurch die leichte bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums erklärt werden könnte. In der erwähnten CdTe-Studie [67] wurde darüber hinaus bei Nanokristallaggregaten, die sich aus kleinen CdTe-Kernen zusammensetzten (\varnothing : 3.4 nm), eine bathochrome Verschiebung der Energiebandkante im Absorptionsspektrum beobachtet, die mit einer Delokalisierung der Anregungsenergie aufgrund einer starken elektronischen Kopplung zwischen den Nanokristallen begründet wurde. Die Kopplungsstärke sollte dabei von der Kerngröße bzw. der Energiebandlücke sowie von dem Abstand zwischen den Nanokristallen abhängen und mit wachsenden Kerngrößen bzw. Kernabständen abnehmen [67, 296]. Da sich die in dieser Arbeit verwendeten Nanokristalldimere entweder aus sehr großen CdSe-Kernen (\varnothing : 5.4 nm, siehe Kapitel 4.1.7) oder aus Kern-Schale-Nanopartikeln mit dicken Schalen aus Materialien mit größeren Bandlückenenergien als das Kernmaterial zusammensetzen, sollte die Kopplungsstärke zwischen den Nanokristallen gering und dadurch eine Delokalisierung der Anregungsenergie weniger wahrscheinlich sein. Die Abwesenheit einer spektralen Verschiebung in den Anregungs- bzw. Absorptionsspektren unterstützt diese Hypothese.

Auch in den Fluoreszenzzerfallskurven werden Unterschiede zwischen Nanokristalldimeren und Monomeren gefunden, was in Abbildung 5.1(e,f) zu sehen ist. Es ist sowohl für die CdSe-Kerne als auch für die Kern/Schale-Nanokristalle zu erkennen, dass die Zerfallskurve der Dimere im frühen Zeitbereich ($< 5 \text{ ns}$) steiler abfällt als die der Monomere. Die Zerfallskurven der Nanokristalle, die nicht selten eine komplexere Form als eine einfache abfallende Exponentialfunktion besitzen (siehe Kap. 4.1.3), konnten gut mit einer Biexponentialfunktion

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (5.1)$$

angenähert werden, die durch eine kurze (τ_1) und lange (τ_2) Zerfallszeit charakterisiert ist. A_1 und A_2 sind die normierten Amplituden ($A_1 + A_2 = 1$) der kurz- bzw. langlebigen Komponente. Von der langlebigen Komponente wird vermutet, dass es sich dabei um den strahlenden Zerfall des angeregten Zustands des Nanokristalls handelt, während die kurzlebige Komponente das Resultat eines mit der Zeit variierenden Löschprozesses ist

[215, 297, 298]. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefasst. In den Tabellen sind auch die Anteile der kurz- und langlebigen Komponente (F_1 und F_2) zur Gesamtintensität angegeben, die folgendermaßen berechnet wurden:

$$F_1 = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad \text{und} \quad F_2 = \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (5.2)$$

Tabelle 5.1: Extrahierte und berechnete Parameter aus den Fits der Ensemble-Zerfallskurven der Mono- und Dimere der CdSe-Kerne. Die angegebenen Fehler basieren auf den Anpassungen der Verläufe der Fluoreszenzzerfallskurven. Der experimentelle Fehler der Zerfallskonstanten ist mit ca. 0.1 ns insbesondere für τ_1 deutlich größer.

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	A_1	A_2	F_1	F_2
Mo.	1.78 ± 0.01	18.28 ± 0.08	0.549 ± 0.003	0.451 ± 0.003	0.106 ± 0.001	0.894 ± 0.001
Di.	1.65 ± 0.01	15.25 ± 0.06	0.598 ± 0.003	0.402 ± 0.003	0.139 ± 0.001	0.861 ± 0.001

Tabelle 5.2: Extrahierte und berechnete Parameter aus den Fits der Ensemble-Zerfallskurven der Mono- und Dimere der Kern/Schale-Nanokristalle. Die angegebenen Fehler basieren auf den Anpassungen der Verläufe der Fluoreszenzzerfallskurven. Der experimentelle Fehler der Zerfallskonstanten beträgt ca. 0.1 ns.

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	A_1	A_2	F_1	F_2
Mono.	5.77 ± 0.09	29.20 ± 0.22	0.331 ± 0.005	0.669 ± 0.005	0.089 ± 0.002	0.911 ± 0.002
Dim.	4.28 ± 0.05	25.47 ± 0.17	0.421 ± 0.004	0.579 ± 0.004	0.109 ± 0.003	0.891 ± 0.003

Der stärkere Zerfall im frühen Zeitbereich (< 5 ns) der Zerfallskurve der Dimere wird als Hinweis auf eine elektronische Interaktion zwischen den Nanokristallen innerhalb der Dimere gewertet. In einer früheren Studie [52] über das spektrale Verhalten von kleinen CdSe/ZnS-Nanokristall-Clustern mit geschätzten 2-10 Nanokristallen pro Cluster wurde im Vergleich mit isolierten Nanokristallen ebenfalls eine Veränderung der kurzlebigen Komponente in den Zerfallskurven beobachtet. Dort wurde vermutet, dass der Anstieg des Anteils der kurzlebigen Komponente auf einem schnellen Energietransfer (mit $\tau_{\text{ET}} \approx 10^{-9}$ s) innerhalb des Nanokristallclusters basierte.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Ensemblemessungen muss beachtet werden, dass es sich bei der hier untersuchten Dimerlösung um ein Gemisch aus Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren handelte, die eine spektroskopisch reine Untersuchung der Dimere verhinderten. Die hier verwendeten Dimer-Lösungen besaßen nach [295] eine Dimer-Reinheit von ca. 80%. Um die Unterschiede im spektroskopischen Verhalten zwischen einzelnen Nanokristallen und ihren Dimeren zu quantifizieren und besser verstehen zu können, wäre es wünschenswert, reine Nanokristalldimerlösungen zu vermessen. Da die Aufreinigung der Dimerlösung mit Hilfe der Ultrazentrifugation zu der damaligen Zeit nur eine Reinheit der Kern/Schale-Dimere von max. 90% [225] bzw. der Kern-Dimere von max. 80% ermöglichte, wurde die Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop zur Identifizierung von individuellen Nanokristalldimeren und für deren spektroskopischer

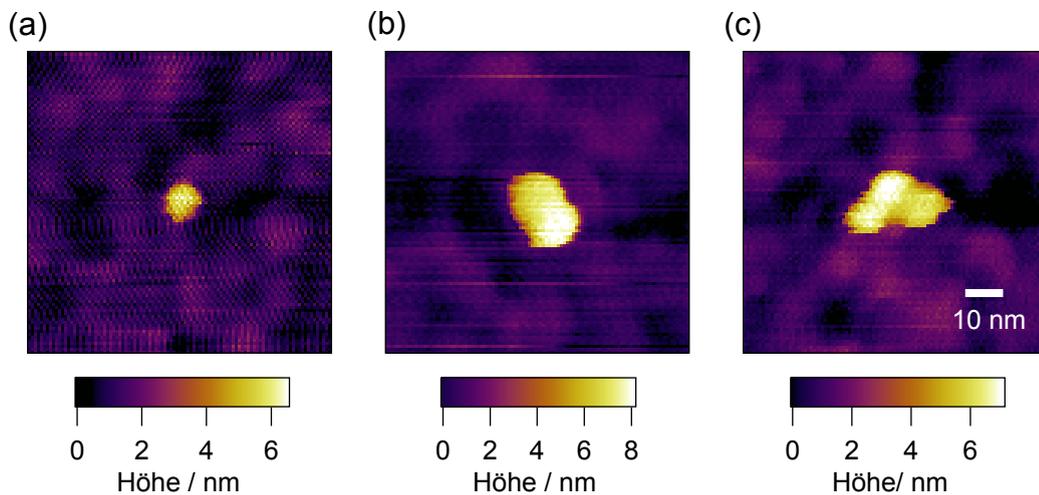


Abbildung 5.2: Identifizierung der Anzahl von Nanokristallen innerhalb kleiner Aggregate. Die hohe räumliche Auflösung des Rasterkraftmikroskops erlaubt die Unterscheidung zwischen einzelnen Nanokristallen (a), Nanokristalldimeren (b) und -Trimeren (c). Bei den hier dargestellten Nanokristallen handelte es sich um CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle ((a): $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$, 128×128 Pixel, 1 Hz Scanrate; (b+c): $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 1 Hz Scanrate).

Analyse verwendet. Der Anteil der Dimere in den für die Einzelpartikel-Untersuchungen hergestellten Proben wurde mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops zu 70% (CdSe-Kerne) bzw. 75% (CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle) bestimmt.

5.1.2 Identifizierung von Nanokristalldimeren

Obwohl die Dimerlösung ein Gemisch aus verschiedenen großen Nanokristalloligomeren war, erlaubte die Verwendung des kombinierten Setups, bestehend aus einem Rasterkraft- und einem Konfokalmikroskop, die spektroskopische Untersuchung von einzelnen Nanokristalldimeren und Monomeren. Mit Hilfe der Korrelation der Positionen der Signale im Höhen- und Fluoreszenzbild können die Spots im Fluoreszenzbild der Nanokristallproben eindeutig den Objekten im Höhenbild zugeordnet werden (siehe Kap. 3.3.1). Aufgrund der hohen räumlichen Auflösung des Rasterkraftmikroskops war es anhand der Höhenbilder möglich, die Zahl der Nanokristalle innerhalb eines Oligomers zu identifizieren (siehe Abb. 5.2). So kann mit großer Sicherheit zwischen einem einzelnen Nanokristall (Abb. 5.2(a)), einem Dimer (Abb. 5.2(a)) und anderen Nanokristalloligomeren wie z. B. einem Trimer (Abb. 5.2(c)) unterschieden werden. Die Höhensensitivität des Rasterkraftmikroskops erlaubt sogar das Beobachten von Höhenunterschieden zwischen den Nanokristallen innerhalb eines Dimers. Der Höhenunterschied kann dabei durch einen unterschiedlichen Durchmesser der Nanokristalle oder aufgrund einer Schräglage des Dimers aus der Oberflächenebene heraus resultieren.

Die Identifizierung der Nanokristalle innerhalb der Oligomere wurde durch Verwendung von scharfen AFM-Spitzen mit geringen Spitzenradien¹ von 5 nm bis 7 nm ermöglicht.

¹Herstellerangaben von Olympus

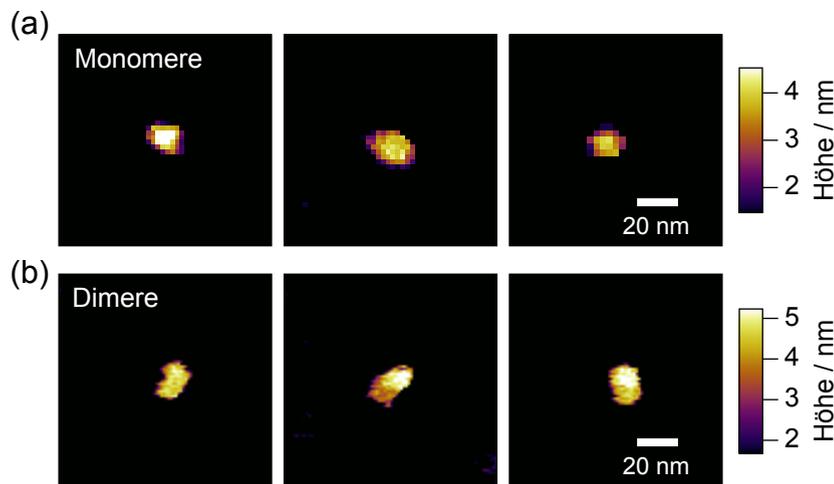


Abbildung 5.3: Ausschnitte von Höhenbildern von einzelnen Monomeren (a) und Dimeren (b) der CdSe-Kerne. Die Farbskala der Höhenbilder wurde so gewählt, dass der strukturelle Unterschied zwischen den Mono- und Dimeren gut zum Vorschein kommt ((a): $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$, 128x128 Pixel, 1 Hz Scanrate; (b): $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$, 256x256 Pixel, 0.6 Hz Scanrate).

Dadurch konnte eine Verbreiterung der lateralen Dimensionen innerhalb der Höhenbilder, die durch den endlichen Spitzenradius der AFM-Spitze auftreten (siehe Kap. 2.1.7), minimiert werden. Es konnte sichergestellt werden, dass das Erscheinungsbild eines Dimers tatsächlich durch die Struktur des Nanokristalldimers und nicht fälschlicherweise durch einen Messartefakt verursacht wurde. Ein potentielles Messartefakt, der Doppelstrukturen vortäuschen könnte, ist durch eine unbeabsichtigte Modifizierung der AFM-Spitzenform möglich. Eine sogenannte Doppelspitze kann entweder durch Beschädigung der AFM-Spitze oder durch Aufpicken eines Objekts von der Oberfläche entstehen. Ein Indiz für das Vorliegen eines solchen Messartefakts wäre die Gleichausrichtung in lateraler Richtung aller Dimere auf der Oberfläche, was jedoch in den durchgeführten Messungen nicht beobachtet wurde.

In früheren, vergleichbaren Arbeiten [52, 230] konnte die Anzahl an Nanokristallen innerhalb eines kleinen Clusters von Nanokristallen anhand von Rasterkraftmikroskopiemessungen nicht bestimmt werden. In diesen Arbeiten konnte für weitere spektroskopische Untersuchungen nur zwischen einzelnen Nanokristallen und kleinen Clustern unterschieden werden. Eine räumliche Auflösung der Nanokristalle innerhalb der Cluster war aufgrund von vergleichsweise stumpferen Spitzen nicht möglich, so dass die Unterscheidung anhand des Objektvolumens in den Höhenbildern vorgenommen wurde. Der Fehler in der Volumenbestimmung mittels Höhenbildern ist aufgrund der Überschätzung der lateralen Dimensionen und Unterschätzung der axialen Dimensionen [103, 133, 134] jedoch sehr groß, so dass die Anzahl der Nanokristalle innerhalb der Cluster über das Volumen nicht bestimmt werden kann.

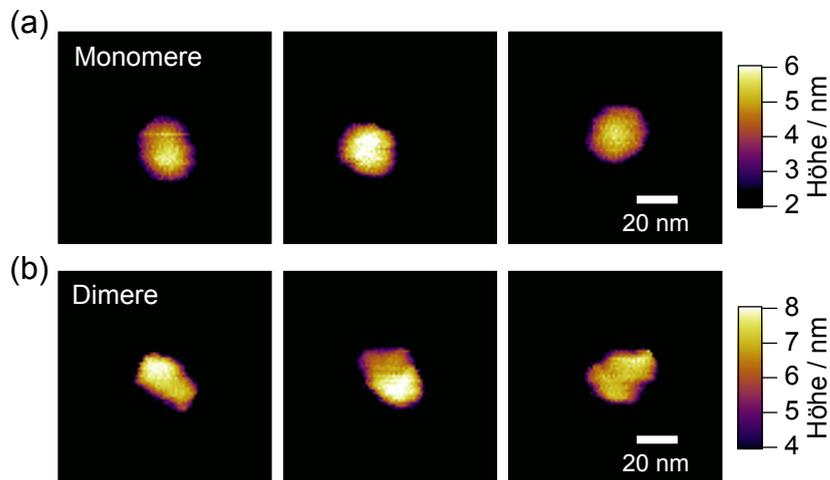


Abbildung 5.4: Ausschnitte von Höhenbilder von einzelnen Monomeren (a) und Dimeren (b) der CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle ((a): $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}^2$, 256x256 Pixel, 1 Hz Scanrate; (b): $0.15 \times 0.15 \mu\text{m}^2$, 128x128 Pixel, 1 Hz Scanrate).

Mit der oben beschriebenen Herangehensweise wurden insgesamt 29 CdSe-Nanokristalle und 30 Nanokristalldimere mit Hilfe der Höhenbilder identifiziert und daraufhin mit optischer Einzelmolekülspektroskopie untersucht. In Abbildung 5.3 sind jeweils drei typische Nanokristallmonomere und drei typische Dimere der CdSe-Kerne dargestellt, an denen die Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt wurde. Darüber hinaus wurden 30 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristalle sowie 30 Kern/Schale-Nanokristalldimere auf die gleiche Art wie die CdSe-Kerne untersucht. Analog zu Abbildung 5.3 sind drei repräsentative AFM-Aufnahmen von einzelnen Kern/Schale-Nanokristallen und Dimeren in Abbildung 5.4 zu sehen, an denen weitere spektroskopische Messungen durchgeführt wurden.

5.1.3 Statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Motiviert durch die Ergebnisse der Ensemblemessungen (siehe Kapitel 5.1.1) wurde die Fluoreszenz von Nanokristallmonomeren und -dimeren auch auf der Einzelpartikelebene studiert. Nach der Identifizierung mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops wurden von den einzelnen Nanokristallen und Nanokristalldimeren Emissionsspektren sowie Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen. Zunächst werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Kerne beschrieben, bevor auf die Ergebnisse der Kern/Schale-Nanokristalle eingegangen wird.

Ein gepulster Laser mit einer Wellenlänge von 470 nm und einer Repetitionsrate f_{Rep} von 40 MHz wurde für die optische Anregung der Nanokristalle verwendet. Die Anregungsleistung des Lasers wurde niedrig gehalten, um eine gleichzeitige Anregung beider Nanokristalle zu verhindern, bzw. eine Multiexzitonbildung auszuschließen. Eine Abschätzung der

mittleren Anzahl erzeugter Exzitonen \bar{n} pro Anregungspuls in Abhängigkeit der mittleren Bestrahlungsstärke I_0 erhält man über

$$\bar{n} = \frac{I_0 \lambda \sigma(\lambda)}{hc f_{\text{Rep}}}, \quad (5.3)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, λ die Anregungswellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit, f_{Rep} die Repetitionsrate des Lasers und $\sigma(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt eines Nanokristalls bei der Anregungswellenlänge ist [299]. Der Absorptionsquerschnitt, welcher der Fläche entspricht, in der ein Photon absorbiert werden kann, ist abhängig von dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ und der Avogadrokonstante N_A [158]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda) \ln 10}{N_A}. \quad (5.4)$$

Die Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten aus den Absorptionsspektren ist jedoch nicht möglich, da die genaue Konzentration der Nanokristalle in der Ensemble-Lösung nicht feststand. Für reine CdSe-Kerne ist es dennoch möglich über folgende empirische Formel [207]

$$\varepsilon(\lambda_{\text{exz}}) = 5857 \left(\frac{D}{\text{nm}} \right)^{2.65} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad (5.5)$$

den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε für den ersten exzitonischen Übergang im Absorptionsspektrum λ_{exz} auf Grundlage des Nanokristalldurchmessers D (in nm) abzuschätzen. Für die in dieser Arbeit verwendeten CdSe-Kerne wurde mit Hilfe der oben genannten Formel ein Extinktionskoeffizient von $1.2 \cdot 10^6 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm abgeschätzt, der zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts bzw. der Anzahl erzeugter Exzitonen verwendet wurde. Die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Exzitons bei einer mittleren Bestrahlungsstärke von 300 W/cm^2 und einer Repetitionsrate von 40 MHz beträgt demnach ca. 9% pro Puls. Eine gleichzeitige Anregung beider Nanokristalle in einem Dimer bzw. die Erzeugung multipler Exzitonen pro Puls ist daher bei den gewählten experimentellen Parametern relativ unwahrscheinlich. Für die Kern/Schale-Nanokristalle konnte eine derartige Abschätzung aufgrund des fehlenden Extinktionskoeffizienten nicht gemacht werden. In erster Näherung sollte die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines Exzitons bei den verwendeten Kern/Schale-Nanokristallen pro Laserpuls unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen ähnlich mit derjenigen der Nanokristallkerne sein.

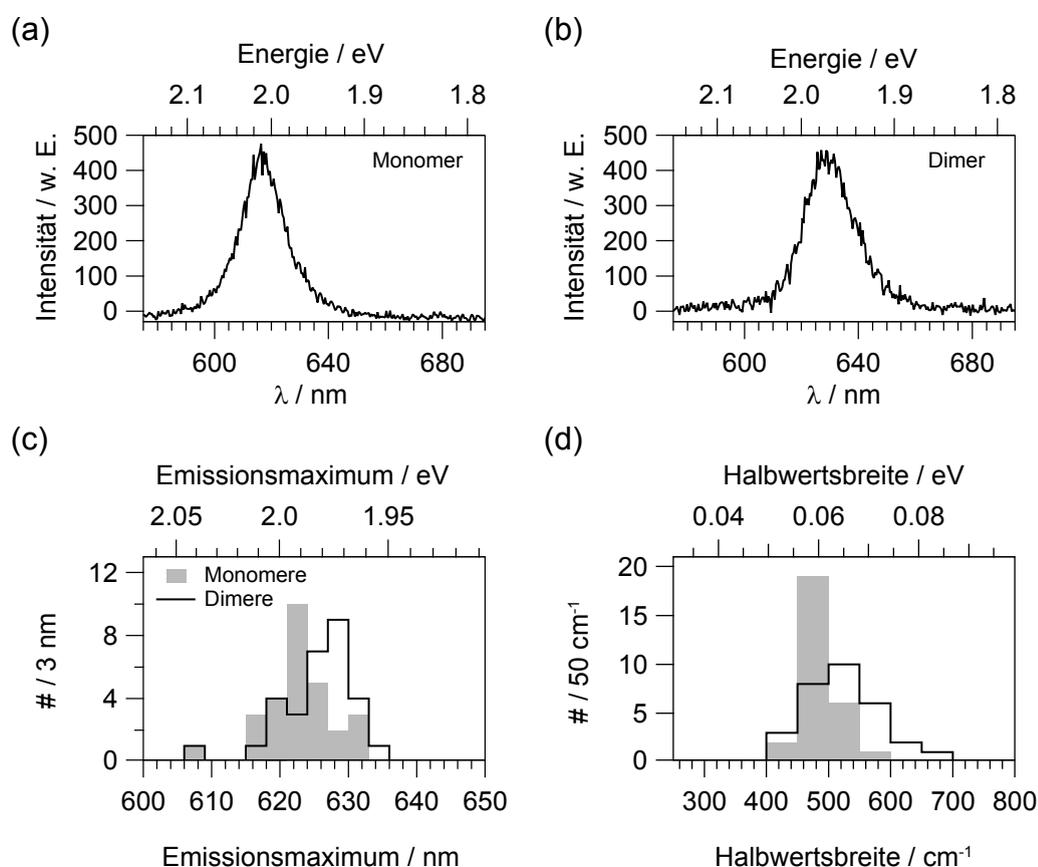


Abbildung 5.5: Repräsentatives Emissionsspektrum eines einzelnen CdSe-Kern-Monomers (a) und eines Dimers (b) (λ_{Anr} : 470 nm, I_0 : 280 W/cm²). Die in (a) und (b) gezeigten Emissionsspektren sind aus 40 bzw. 92 Einzelmolekülspektren eines Monomers und eines Dimers gemittelt, die jeweils mit einer Integrationszeit von 1 s aufgezeichnet wurden. Die aus den gemittelten Emissionsspektren extrahierten Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten für 29 Mono- und 30 Dimere sind in den Verteilungen (c) und (d) dargestellt.

CdSe-Kerne

Vergleicht man die Emissionsspektren einzelner Nanokristall-Monomere mit denen von einzelnen Dimeren, so kann analog zu den Ensemble-Messungen eine generelle bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei Dimeren beobachtet werden (siehe Abb. 5.5). Aufgrund des geringen Fluoreszenzsignals in den einzelnen Emissionsspektren wurden die Einzelmolekülspektren für jedes Monomer bzw. Dimer gemittelt². In Abbildung 5.5 sind zwei repräsentative gemittelte Spektren eines einzelnen Nanokristalls und eines einzelnen Nanokristalldimers dargestellt. Die gemittelten Emissionsspektren wurden mit einer zweifachen Gaußfunktion angepasst, um das Emissionsmaximum und die Halbwertsbreite der Emissionsbande zu ermitteln. Anhand der Verteilungen in Abbildung 5.5(c) und 5.5(d) wurde festgestellt, dass die Emissionsmaxima der Dimere gegenüber den Monomeren im Mittel um ca. 70 cm^{-1} (8.6 meV) zu niedrigeren Energien verschoben sind. Eine ähnliche, aber deutlich geringere Verschiebung wurde ebenfalls in den Ensemble-Messungen (25 cm^{-1} bzw. 3.1 meV) beobachtet. Aufgrund der Ensemble-Messungen wurde schon vermutet,

²Im Durchschnitt wurden 65 Spektren mit je einer Integrationszeit von 1 s in die Mittelung eingebracht

dass die Verschiebung des Emissionsmaximums durch einen Energietransfer innerhalb des Dimers verursacht wird. Die Untersuchungen mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop zeigen, dass bei einzelnen Dimeren bathochrome Verschiebungen zu sehen sind. Die geringere Verschiebung des Ensemblespektrums im Vergleich zu den Einzelpartikelspektren ist wahrscheinlich durch die nicht reine Dimer-Lösung begründet, die in der Ensemble-Ebene zu einer Mischung von Monomer- und Dimerfluoreszenz führt, während in der Einzelpartikelebene mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops nur Dimere spektroskopisch untersucht wurden. Die Ergebnisse der Einzelpartikeluntersuchungen müssen vor dem Hintergrund betrachtet werden, dass aufgrund der geringen Stichprobengröße von 29 Monomeren und 30 Dimeren der statistische Fehler als groß angesehen werden muss.

Ein weiterer Unterschied, der nur bei Einzelpartikelmessungen beobachtet werden konnte, ist eine Verbreiterung der Dimeremissionsspektren gegenüber den Monomerspektren. Anhand der Verteilung in 5.5(d) ist im Durchschnitt eine größere Halbwertsbreite der Emissionsspektren der Dimere im Vergleich zu den Emissionsspektren der Monomere erkennbar. Die Emissionsspektren der Dimere besitzen die durchschnittliche Halbwertsbreite von 520 cm^{-1} (64 meV), während die Emissionsspektren der Monomere eine Halbwertsbreite von 485 cm^{-1} (60 meV) aufweisen. In den Ensemblespektren liegen aufgrund der Größenverteilung der Nanokristalle sehr breite Emissionsspektren (Halbwertsbreite: 680 cm^{-1} bzw. 84 meV) vor, weshalb wahrscheinlich kein signifikanter Unterschied zwischen den Dimer- und Monomerspektren beobachtet werden kann. Die Verbreiterung der Emissionsspektren in den Einzelpartikeluntersuchungen ist ein Anzeichen dafür, dass die Emission von beiden Nanokristallen eines Dimers in den gemittelten Spektren zu sehen ist. Die Detektion der Fluoreszenz beider Nanokristalle im Dimer (mit unterschiedlichen Emissionsmaxima) hätte eine Superposition ihrer Emissionsbanden in den Spektren zur Folge. Aufgrund des geringen Unterschieds in den Energiebandlücken der beiden Nanokristalle relativ zur Monomer-Halbwertsbreite sowie des Rauschens in den Spektren ist es wahrscheinlich, dass die Superposition nicht als zwei trennbare Emissionsbanden, sondern als einzelne verbreiterte Emissionsbande auftritt. In Verbindung mit dem bathochromen Shift des Emissionsmaximums der Dimere könnte ein Energietransfer mit einer Effizienz $E_{\text{EET}} < 1$ innerhalb eines Dimers die beobachteten Effekte erklären. Würde in einem Dimer die gesamte Anregungsenergie zum Nanokristall mit der geringeren Energiebandlücke transferiert werden, wäre nur dessen bathochrom verschobene, aber unverbreiterte Emissionsbande im Spektrum sichtbar.

Ein weiteres interessantes Charakteristikum der Fluoreszenz einzelner Dimere zeigt sich in den zeitaufgelösten Messungen, die parallel zu den Emissionsspektren durchgeführt wurden. In Abbildung 5.6 sind die Fluoreszenzzerfallskurven aller 29 Monomere und 30 Dimere dieser Studie dargestellt. Aufgrund der Repetitionsrate von 40 MHz wurde nur ein Zeitbereich von 25 ns detektiert, wodurch es zu einem Abschneiden der Fluoreszenzzerfallskurven kommt, so dass nicht das komplette Abklingen auf das Untergrundniveau erfasst werden konnte. Bei einer qualitativen Betrachtung der Unterschiede zwischen den Zerfallskurven der Dimere und Monomere erkennt man einen Trend, der bereits aus den

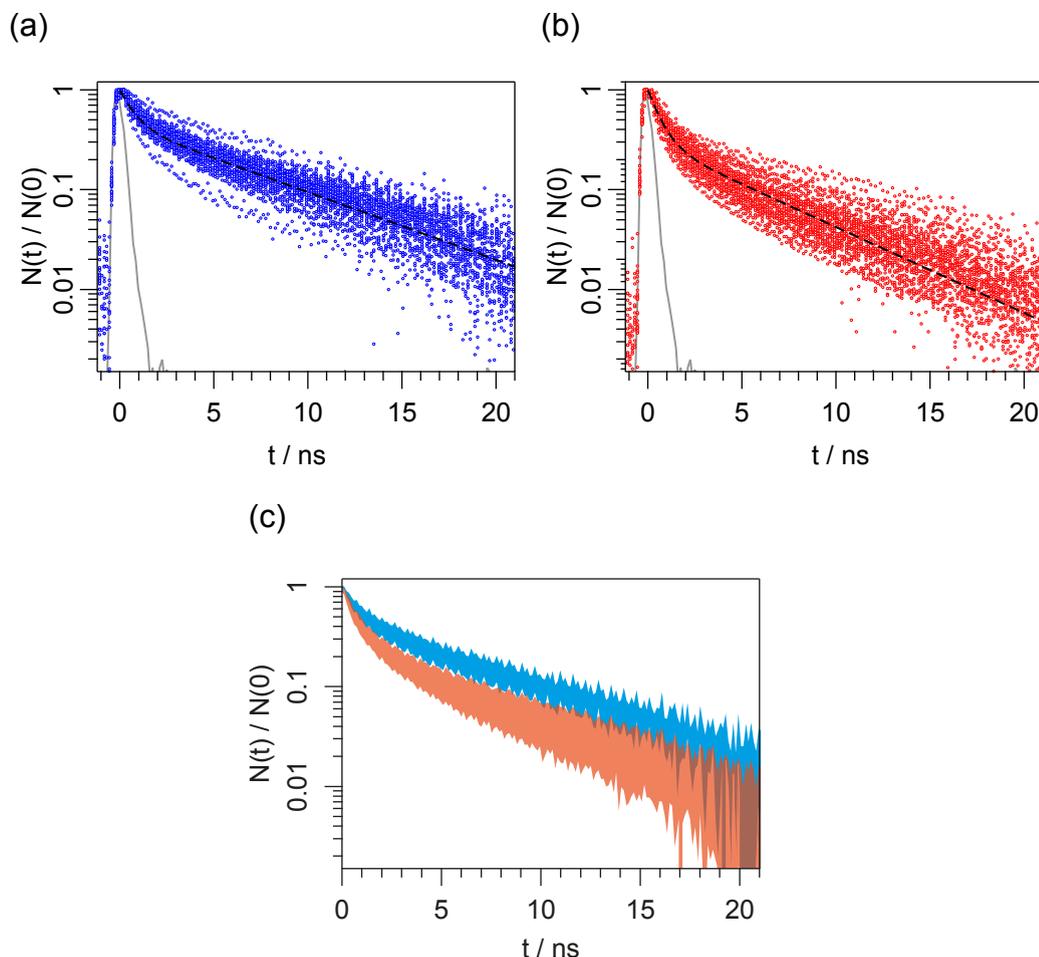


Abbildung 5.6: Fluoreszenzzerfallskurven von 29 CdSe-Kern-Monomeren (a) und 30 Dimeren (b) inklusive der Instrumentenfunktion (Halbwertsbreite: 500 ps) des optischen Setups (graue Linie). Jede Zerfallskurve wurde mit einer Biexponentialfunktion angepasst. Das Mittel aus allen Anpassungsfunktionen ist als schwarz gestrichelte Linie dargestellt. Die farbig unterlegten Bereiche in (c) entsprechen den beiden 1σ -Fehlerbändern, die aus den Dimer- (orange) und Monomer-Zerfallskurven (hellblau) bestimmt wurden. Die Breite dieser 1σ -Fehlerbänder ergibt sich aus den Standardabweichungen der Messpunkte in den jeweiligen Zeitintervallen von allen Zerfallskurven um deren Mittelwerte.

Ensemble-Messungen (siehe Abb.5.1) bekannt ist: Die Fluoreszenz der Dimere scheint im frühen Zeitbereich der Zerfallskurven stärker abzuklingen als die Fluoreszenz der Monomere, was durch eine Zunahme der Amplitude des schnelleren Zerfallsprozesses entsteht. Zur quantitativen Bestimmung der Differenzen zwischen den Dimer- und Monomerabklingkurven wurden diese mit einer biexponentiellen Zerfallsfunktion angepasst (siehe Gl.5.1). Das Mittel aus allen Anpassungsfunktionen wurde zusätzlich als schwarz gestrichelte Linie den Abbildungen hinzugefügt. Es ist zu erkennen, dass eine auffällige Streuung innerhalb der Zerfallskurven existiert. Da aufgrund des Syntheseverfahrens kein Nanokristall dem anderen gleicht, d.h. die Größe und Form des Kristalls, die Anzahl an Fehlstellen im Gitter und die Menge an umhüllenden Liganden variiert, sowie die direkte Umgebung sich

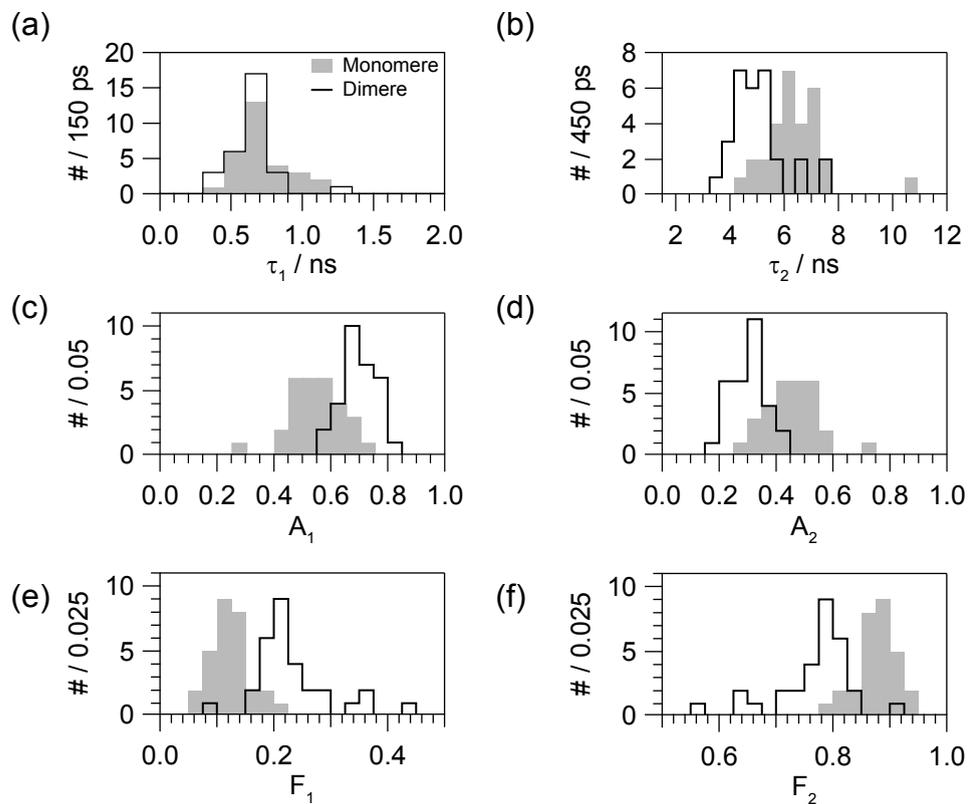


Abbildung 5.7: Ergebnisse der zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen der Kernmonomere und -Dimere. Aus den Zerfallskurven von 29 Monomere und 30 Dimere wurden durch Anpassung mit Biexponentialfunktionen verschiedene Parameter extrahiert und berechnet, die in den Verteilungen (a)-(f) dargestellt sind.

für jeden Nanokristall bzw. Nanokristalldimer ebenfalls unterscheidet, ist eine gewisse Streuung der Zerfallskurven nachvollziehbar. Das Maß der Streuung ist in der Abbildung näherungsweise durch ein orange oder hellblau unterlegtes Fehlerband gekennzeichnet, dessen Breite durch die Standardabweichung aller Zerfallskurven an jedem Messpunkt um den jeweiligen Mittelwert gegeben ist. Insbesondere für die Zeitbereiche $t > 18$ ns zeigen die Zerfallskurven aufgrund des niedrigen Fluoreszenzsignals ein starkes Rauschen der Datenpunkte. Die Zerfallskurven der Dimere und Monomere sind trotz ihrer Streuung bis auf wenige Ausreißer deutlich voneinander getrennt, so dass sich ihre 1σ -Fehlerbänder nicht überschneiden. Eine Ausnahme bildet der späte Zeitbereich, in welchem das Rauschen der Kurven deutlich größer ist. Diese klare Trennung deutet auf einen signifikanten Unterschied in der Zerfalldynamik zwischen den Nanokristalldimeren und Monomeren hin.

Aus den biexponentiellen Anpassungsfunktionen wurden, wie auch bei der Auswertung der Ensemble-Daten, die schnellen und langsamen Zerfallszeiten τ_1 und τ_2 , die dazugehörigen Amplituden A_1 und A_2 sowie Anteile der kurz- und langlebigen Komponente zur Gesamtintensität F_1 und F_2 (siehe Kap. 5.1.1) berechnet. Die Verteilungen dieser Parameter sind in Abbildung 5.7 zu sehen. Die Mittelwerte sowie Standardabweichungen davon sind separat in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

5 Untersuchung der Struktur und Photophysik einzelner NK-Dimere und MEH-PPV-Moleküle

Tabelle 5.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der extrahierten Parameter aus den Einzelmolekül-Zerfallskurven der Kern-Mono- und Dimere.

	$\langle \tau_1 \rangle / \text{ns}$	$\langle \tau_2 \rangle / \text{ns}$	$\langle A_1 \rangle$	$\langle A_2 \rangle$	$\langle F_1 \rangle$	$\langle F_2 \rangle$
Mono.	0.72 ± 0.19	6.40 ± 1.14	0.55 ± 0.09	0.45 ± 0.09	0.12 ± 0.04	0.88 ± 0.04
Dim.	0.65 ± 0.17	5.05 ± 1.03	0.70 ± 0.06	0.30 ± 0.06	0.23 ± 0.07	0.77 ± 0.07

Es ist auffällig, dass die beiden Zerfallszeiten der Dimere und Monomere bei den Einzelpartikelmessungen deutlich kleiner ausfallen als die Zerfallszeiten der Ensemblemessungen. Die Zerfallskonstante des langlebigen Abklingvorgangs liegt bei Dimeren mit 5.05 ns bzw. 6.40 ns für die Monomere in einer Größenordnung, die mit Fluoreszenzzerfällen von organischen Fluorophoren vergleichbar ist [300]. Es erscheint als sehr unwahrscheinlich, dass im Experiment nicht die Fluoreszenz von Nanokristallen sondern von organischen Fluorophoren (z. B. Substratverunreinigungen) untersucht wurde. Folgende Argumente sprechen dafür, dass tatsächlich Nanokristalle untersucht wurden: Die Zerfallskurven zeigen einen zu den Ensemblemessungen ähnlichen Verlauf einer biexponentialen Zerfallsfunktion. Der Unterschied zwischen den Zerfallskurven der Dimere und Monomere zeigt den gleichen Trend, der auch in den Ensemblemessungen beobachtet wurde. Die detektierte Fluoreszenz zeigte im Emissionsspektrum eine für Nanokristalle typische Bandenposition und -form und wies darüber hinaus auch ein für einzelne Nanokristalle charakteristisches Blinkverhalten auf. Das stärkste Argument liefert hier die zusätzlich ortskorrelierte Höheninformation aus den Topographieaufnahmen des Rasterkraftmikroskops. Jeder Fluoreszenzspot des Konfokalbildes, der in diese Studie einbezogen wurde, hatte an der gleichen Stelle im Topographiebild eine Höhenstruktur, deren Form und Größe in erster Näherung mit einem einzelnen Nanokristall oder einem Nanokristalldimer übereinstimmte. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die kurzen Zerfallszeiten auf Umgebungseffekte und schlechte Passivierung der Nanokristalle zurückzuführen sind. Vergleichbar schnelle Fluoreszenzzerfälle wurden auch in einer Studie von Schlegel et al. [215] in Fällen von fluoreszenzschwachen mit ZnS-passivierten CdSe-Nanokristallen beobachtet. Dort wurde vermutet, dass die kurzen Zerfallszeiten das Resultat weiterer nicht-strahlender Relaxationsprozesse sind, die durch Fallenzustände auf der Kristalloberfläche entstehen. Die in dieser Dissertation untersuchten CdSe-Nanokristalle besaßen weder eine passivierende ZnS-Schale, noch wurden sie in eine Polymermatrix eingebettet, so dass die Kristalloberfläche bis auf die Ligandenhülle ungeschützt den äußeren Einflüssen von Wasser oder verbleibendem Luftsauerstoff ausgesetzt war. Ein weiterer Faktor, der sich sicherlich auf die Quantenausbeute der Nanokristalle negativ auswirkt, ist der sehr wahrscheinliche Verlust von Oberflächenliganden durch Desorption bei der Herstellung der Dimere durch Überführung der Nanokristalle in ein „schlechtes“ Lösungsmittel, wodurch ein kontrolliertes Aggregieren gefördert wird. Ebenfalls ist es möglich, dass beim Prozess des *spin coating* in der Probenherstellung es zu einer zusätzlichen Desorption der Liganden kommen kann. Als Folge davon können aufgrund der fehlenden passivierenden Wirkung der Oberflächenliganden weitere Kanäle

für nichtstrahlende Zerfälle der Exzitonen entstehen, wodurch die Quantenausbeute der Monomere und Dimere und die Zerfallszeit τ sinkt.

Beim Vergleich der aus den Anpassungsfunktionen gewonnenen Parametern ist zu sehen, dass bei den Dimeren gegenüber den Monomeren eine Verkürzung der Lebenszeit des langlebigen Zerfallsprozesses τ_2 von 6.40 ns auf 5.05 ns eintritt, während die Zerfallszeit des kurzlebigen Zerfallsprozesses τ_1 innerhalb des statistischen Fehlerbereichs keine Veränderung aufweist. Zusätzlich nimmt bei den Dimeren die Amplitude A_1 um 27% (von 0.55 auf 0.70) und der Anteil zur Gesamtintensität F_1 um 92% (von 0.12 auf 0.23) zu. Die Ensemble-Messungen zeigen zwischen Dimeren und Monomeren ähnliche, wenn auch geringere Veränderungen dieser Parameter. Die Differenz zwischen Ensemble- und Einzelpartikelmessungen kann analog zur bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums auf das Vorhandensein von Monomeren in der Dimerlösung zurückgeführt werden.

Die (geringe) Verkürzung der langlebigen Komponente τ_2 könnte durch den Einfluss der unmittelbaren Umgebung des Nanokristalls begründet sein. Es wurde vermutet, dass die langlebige Komponente bei nicht monoexponentiell verlaufenden Fluoreszenzzerfallskurven die tatsächliche Fluoreszenzlebensdauer eines Nanokristalls darstellt [215, 216, 298]. Generell wird die Fluoreszenzlebensdauer eines Fluorophors durch die Polarisierbarkeit der Umgebung beeinflusst. So ist von CdSe-Nanokristallen bekannt, dass deren Fluoreszenzrate in Lösung mit steigendem Brechungsindex des Lösungsmittels zunimmt [301]. Im Fall eines Dimers kann das Übergangsdipolmoment des angeregten Nanokristalls seine Umgebung und damit auch den benachbarten Nanokristall polarisieren. Da die Lebensdauer des angeregten Zustands proportional ist zu dem Verhältnis des Quadrats des Übergangsdipolmoments μ und des Quadrats des effektiven Übergangsdipolmoments μ_{eff} , welches aus der Summe des Übergangsdipolmoments μ und der induzierten Dipole μ_k gebildet wird [302], nimmt die strahlende Lebenszeit mit steigender Polarisierbarkeit der Umgebung ab:

$$\tau \propto \frac{|\mu^2|}{|\mu_{\text{eff}}^2|} \quad \text{mit} \quad \mu_{\text{eff}} = \mu + \sum_k \mu_k, \quad (5.6)$$

Dies bedeutet, dass die Anwesenheit eines zweiten Nanokristalls im Dimer eine im Vergleich zu einem isolierten Nanokristall veränderte Umgebung darstellt, die für die leichte Abnahme der langen Komponente τ_2 der Fluoreszenzzerfallskurve verantwortlich sein könnte.

Der Anstieg der Amplitude A_1 und des Anteils der Gesamtintensität F_1 der kurzlebigen Komponente des biexponentiellen Zerfalls könnte ein Hinweis auf einen Energietransfer zwischen den Nanokristallen im Dimer sein. In der Literatur sind Energietransferzeiten zwischen CdSe basierten Nanokristallen auf Grundlage von theoretischen und experimentellen Arbeiten in den Dimensionen von 50 ps bis 10 ns gefunden worden [52, 229, 303–307]. Die große Spanne, über die sich die Transferzeiten erstrecken, ist mit variierenden spektralen Überlappungen und variierenden Nanokristall-Nanokristall-Abständen zwischen diesen Stu-

dien begründet. Die sehr kurzen Transferzeiten im Bereich von $t < 100$ ps wurden bis jetzt nur in dicht-gepackten, sogenannten Langmuir-Blodgett-Schichten beobachtet, in welchen Nanokristalle mit mehreren benachbarten Nanokristallen gleichzeitig interagieren können [306]. Dahingehend liegen die Transferzeiten zwischen wenigen bzw. vereinzelt, gleich großen Nanokristallen nach experimentellen Funden und nach theoretischen Rechnungen im Bereich von 200 ps bis 2 ns [52, 305].

An dieser Stelle ist eine Abschätzung der Energietransferrate zwischen den Nanokristallen im Dimer basierend auf der Förster-Theorie interessant. Obwohl die Förster-Theorie eigentlich auf die Interaktion von punktförmigen Übergangsdipolen limitiert ist wie z. B. bei organischen Fluorophoren, bei welchen der Abstand zwischen den Übergangsdipolen deutlich größer ist als ihre räumliche Ausdehnung, und bei Nanokristallen diese Bedingung strenggenommen nicht komplett zutrifft (siehe Kap. 4.1.5), sind die nach der Förster-Theorie erhaltenen Transferraten in der Regel mit den im Experiment beobachteten Raten vergleichbar [308]. Zur Bestimmung der Transferrate nach Förster wurde der Zusammenhang

$$k_{\text{EET}}(r) = \frac{9 \ln(10) \phi_{\text{D}}}{128 \pi^5 N_{\text{A}} n^4 \tau_{\text{D}} r^6} J(\lambda) \quad (5.7)$$

verwendet, der bereits in Kapitel 4.1.5 vorgestellt wurde. Für eine einfache Abschätzung wurde eine zufällige Orientierung der Übergangsdipolmomente angenommen, was einen Orientierungsfaktor von $\kappa^2 = 2/3$ zur Folge hat. Als Abstand r zwischen den punktförmigen Dipolen wurde der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand zweier direkt miteinander gekoppelten Nanokristallen gewählt, der dem durchschnittlichen Nanokristalldurchmesser von 5.4 nm entspricht. Aus hochauflösenden TEM-Aufnahmen von ähnlichen miteinander gekoppelten Nanokristalldimeren ist bekannt [225], dass die Nanokristalle im direkten Kontakt miteinander stehen und somit die Dicke der Ligandenhülle vernachlässigt werden kann. Das spektrale Überlappungsintegral $J(\lambda)$ wurde anhand des Extinktions- und Emissionsspektrums der Ensemble-Lösung der CdSe-Nanokristalle zu $5.7 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt. Es gilt zu beachten, dass das Extinktionsspektrum aus dem Absorptionsspektrum mit Hilfe einer Abschätzung für den Extinktionskoeffizienten des ersten exzitonischen Übergangs (siehe Formel 5.5) berechnet wurde. Für die strahlende Lebenszeit $\tau_{\text{r}} = \tau_{\text{D}}/\phi_{\text{D}}$ des Energiedonors wurde die langlebige Komponente der Zerfallszeit der Ensemblezerfallskurve $\tau_2 = 18.28$ ns eingesetzt. Wie schon weiter oben beschrieben, wird in der Literatur vermutet, dass die langlebige Komponente eines nicht monoexponentiellen Zerfalls der Nanokristallfluoreszenz der strahlenden Lebenszeit entspricht. Für Toluol als Lösungsmittel erhält man nach der Förster-Theorie für die CdSe-Nanokristalle in einem Dimer einen Försterradius R_0 von 6.4 nm und eine Transferrate k_{EET} von $1.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{\text{EET}} = 0.7$ ns) bei einer Transfereffizienz von 73%. Die hier berechnete Transferzeit liegt innerhalb des Größenordnungsbereichs der oben genannten Literaturwerte. Es muss beachtet werden, dass es sich

bei der Berechnung des Försterradius und der Transferrate um eine grobe Abschätzung handelt. Einige Parameter könnten hierfür unpassend gewählt worden sein.

Es muss bei der Interpretation der Unterschiede in den Zerfallskurven berücksichtigt werden, dass aufgrund des experimentellen Aufbaus sowie der ähnlichen Energiebandlücken der Nanokristalle im Dimer es nicht möglich ist zu bestimmen, von welchem Nanokristall im Dimer das jeweilige detektierte Photon stammt. Dadurch setzen sich die gemessenen Zerfallskurven der Dimere aus der Emission beider Nanokristalle zusammen. Falls neben der eigentlichen Fluoreszenz der Nanokristalle zusätzlich ein Energietransfer auftreten sollte, werden unter anderem die emittierten Photonen des Energieakzeptors detektiert, der die Anregungsenergie vom Nanokristall mit der größeren Bandlückenergie erhalten hat. Zusätzlich kann der gleiche Nanokristall auch direkt vom Laserlicht zur Emission angeregt werden. Die Zerfallskurven, die sich aufgrund dieser beiden Prozesse ergeben würden, sollten sich nur in einer Verzögerung der Anstiegszeit unterscheiden und ansonsten hauptsächlich der Abklingkurve eines Monomers entsprechen. Des Weiteren wird auch die Emission vom Donor detektiert, falls die Donorfluoreszenz nicht vollständig durch einen Energietransfer oder andere nicht strahlenden Prozesse gequenched wird. Betrachtet man die Donorfluoreszenz innerhalb eines einfachen Energietransferschemas unter Ausschluss der Fluoreszenz des Akzeptors, so würde der Energietransfer in Abhängigkeit der Transferrate ein schnelleres Abklingen der Donorfluoreszenz zur Folge haben. Das schnellere Abklingen entsteht hierbei durch den Konkurrenzprozess des strahlungslosen Energietransfers zur strahlenden Rekombination, da es für den angeregten Zustand für längere Zeiten unwahrscheinlich wird, durch Aussendung eines Photons zu relaxieren. Im Fall der Dimere wäre jedoch eine Verkürzung der Donorfluoreszenz aufgrund des Energietransfers nur beobachtbar, wenn die transferierte Anregungsenergie im Akzeptor nicht zu dessen Fluoreszenz führen würde. Daher ist es nicht möglich, eindeutige Aussagen über einen möglichen Energietransfer zwischen den Nanokristallen im Dimer auf Grundlage der hier vorgestellten Ergebnisse aufzustellen. Die Ergebnisse der Emissionsspektren sowie die Veränderungen der Fluoreszenzzerfallskurven zeigen dennoch Indizien, die auf einen Energietransfer zwischen den Nanokristallen hindeuten.

CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle

Im Anschluss an die Diskussion der Ergebnisse der Nanokristallkerne folgt nun die Vorstellung der experimentellen Ergebnisse der Einzelpartikelmessungen der Kern/Schale-Nanokristalle. Die aus CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen bestehenden Dimere und Monomere wurden auf die gleiche Weise untersucht und ausgewertet wie die CdSe-Nanokristallkerne. Aus den Emissionsspektren der Dimere ist zu erkennen, dass die Kern/Schale-Dimere die gleiche Tendenz zur bathochromen Verschiebung gegenüber den Monomeren aufweisen wie die CdSe-Dimere. Zwei repräsentative gemittelte Einzelpartikelspektren eines Dimers und eines Monomers inklusive der Verteilungen der spektralen Positionen der Emissionsmaxima und der Halbwertsbreiten der Emissionsbanden sind in Abbildung 5.8 zu sehen.

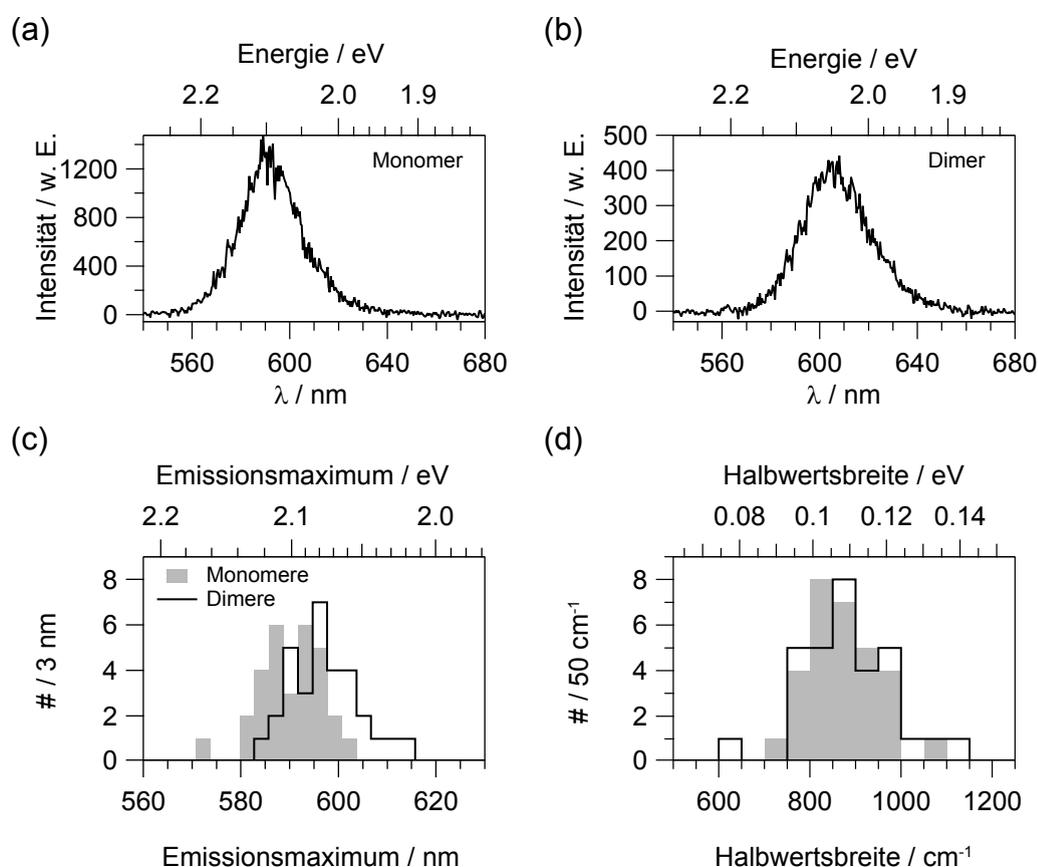


Abbildung 5.8: Repräsentative Emissionsspektren von einzelnen CdSe/CdS/ZnS-Monomeren (a) und Dimeren (b) (λ_{Anr} : 470 nm, I_0 : 200 W/cm²). Die in (a) und (b) gezeigten Emissionsspektren sind aus 42 bzw. 70 Einzelmolekülspektren eines Monomers und eines Dimers gemittelt, die mit einer Integrationszeit von 1 s aufgezeichnet wurden. Die aus den gemittelten Emissionsspektren extrahierten Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten für 30 Mono- und 30 Dimere sind in den Verteilungen (c) und (d) dargestellt.

Die spektrale Position des Emissionsmaximums verschiebt sich bei den Dimeren im Mittel um 198 cm^{-1} (25 meV). Im Vergleich dazu zeigen die Ensemblespektren der Kern/Schale-Dimere lediglich eine Verschiebung von 40 cm^{-1} . Wie auch schon bei den Kernen diskutiert wurde, kann dieser Unterschied auf die mit Monomeren „verunreinigte“ Dimer-Lösung oder auf eine zu kleine Stichprobengröße zurückgeführt werden. Die bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie einzelner Kern/Schale-Nanokristalle ist deutlich größer verglichen mit der Verschiebung von 70 cm^{-1} (8.6 meV), die bei einzelnen Dimeren der CdSe-Kerne beobachtet wurde. Falls ein Energietransfer zwischen den Nanokristallen im Dimer stattfindet, dann liegt der Grund für diesen Unterschied sehr wahrscheinlich in der größeren Dispersität der Nanokristallgrößen und Emissionsenergien, die aufgrund des epitaktischen Aufwachsens der CdS und ZnS-Schalen zusätzlich zu der bereits bestehenden Verteilung der Kerngrößen entsteht. Die größere Dispersion bei den Kern/Schale-Nanokristallen ist sowohl in der Größenverteilung aus den TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.8 und 4.9 in Kapitel 4.1.7) als auch in der größeren Bandenbreite der Ensemble-Lösung (1100 cm^{-1} gegenüber 680 cm^{-1}) zu sehen. Die Halbwertsbreite der Emissionsbande der Dimere ist mit durchschnittlichen 882 cm^{-1} in geringem Maße größer als die Breite der Emissionsbande

der Monomere, die im Mittel eine Breite von 870 cm^{-1} aufweist. Die große Linienbreite der Einzelpartikelspektren ist zusätzlich auffällig. Die breite Emissionsbande im Ensemble ist begründet durch eine inhomogene Verbreiterung basierend auf der Dispersion der Nanokristallgrößen. In den Einzelpartikelspektren spielt die Dispersion der Nanokristallgrößen keine Rolle. Für die gemittelten Spektren einzelner Nanokristalle ist die Breite der Emissionsbande nicht auf spektrale Diffusion zurückführbar, zumindest nicht in dem Zeitbereich, über welchen die Mittelung der Einzelpartikelspektren stattfand, da auch die einzelnen Spektren die gleiche Emissionsbandenbreite aufweisen. Es ist bekannt, dass Kern/Schale-Nanokristallen eine große Variation in ihrer Linienbreite zwischen verschiedenen Chargen aufweisen können, was auch in Einzelpartikelmessungen auftritt [309]. Laut einer aktuellen Studie wird vermutet, dass die Linienbreite von Kern/Schale-Nanokristallen bei Raumtemperaturmessungen stark von der Gegebenheit der Kern-Oberfläche und der epitaktisch aufgewachsenen Schale (wie z. B. Dicke, Material, Elliptizität und Menge an Gitterdefekten) abhängt. Begründet wird diese Vermutung durch unterschiedlich starke Elektron-Phonon-Kopplung [310]. Die nur gering und nahezu insignifikant größere Emissionsbandenbreite der Dimerspektren gegenüber den Monomerspektren könnte im Zusammenhang mit der stärkeren bathochromen Verschiebung ein Indiz sein, dass ein potentieller Energietransfer innerhalb der Kern/Schale-Dimere effizienter abläuft als bei den Dimeren der Kerne. Je effizienter der Energietransfer ist, desto geringer ist der Beitrag der Energiedonorfluoreszenz zu der gemeinsamen Emissionsbande. Aufgrund des größeren Abstands zwischen den Zentren der Kern/Schale-Nanokristalle im Dimer würde man eigentlich eine geringere Energietransfereffizienz im Vergleich zu den kleineren Nanokristallkernen erwarten. Der Hintergrund dieser beobachteten Effekte ist zum jetzigen Zeitpunkt noch unklar.

Die Kern/Schale-Nanokristalle wurden ebenfalls mit Hilfe der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung untersucht. Die daraus erhaltenen Fluoreszenzzerfallskurven der Monomere und Dimere sind in Abb. 5.9 dargestellt. Qualitativ betrachtet sieht man bei den Fluoreszenzzerfallskurven der Dimere im Verhältnis zu den Kurven der Monomere den gleichen Trend, der auch bei den Zerfallskurven der Nanokristallkerne aufgetreten ist. Die Dimerzerfallskurven zeigen ein schnelleres Abklingen, das hauptsächlich durch einen stärkeren Anteil der schnellen Zerfallskomponenten hervorgerufen wird. Aufgrund der Größendispersität der Kern/Schale-Nanokristalle liegt eine im Vergleich zu den Zerfallskurven der Kerne größere Streuung vor. Trotz dieser großen Streuung kommt es zu keiner Überschneidung der 1σ -Fehlerbänder der Dimer- und Monomerzerfallskurven.

Bei den Monomeren nehmen einige Zerfallskurven, die sehr langsam abklingen, eine annähernd monoexponentielle Form ein. CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle haben aufgrund der isolierenden ZnS-Beschichtung eine bessere Passivierung gegenüber externen Einflüssen als die reinen CdSe-Kerne, wodurch einige schnelle, nichtstrahlende Rekombinationskanäle blockiert bzw. verhindert werden können, woraus wiederum ein monoexponentieller Verlauf resultieren kann. Trotz der besseren Passivierung gegenüber äußeren Einflüssen sind die Zerfälle der Kern/Schale-Nanokristalle in den Einzelpartikelmessungen wie auch die der Kerne deutlich schneller im Vergleich zu den Ensemble-Messungen (siehe Kap. 5.1.1).

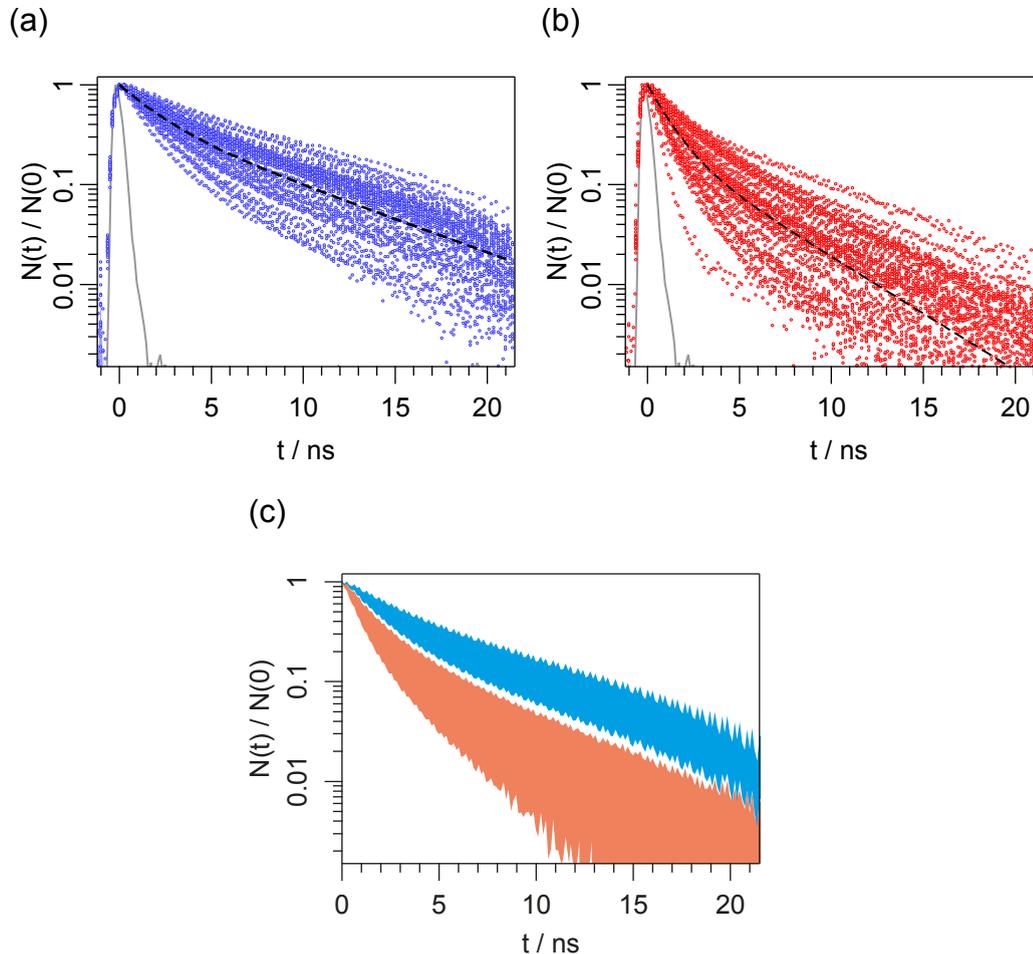


Abbildung 5.9: Fluoreszenzabklingkurven von 30 CdSe/CdS/ZnS-Monomeren (a) und 30 Dimeren (b) inklusive der Instrumentenfunktion des optischen Setups (graue Linie). Jede Zerfallskurve wurde mit einer Biexponentialfunktion angepasst. Das Mittel aus allen Anpassungsfunktionen ist als schwarz gestrichelte Linie dargestellt. Die farbig unterlegten Bereiche in (c) entsprechen den beiden 1σ -Fehlerbändern, die aus den Dimer- (orange) und Monomer-Zerfallskurven (hellblau) bestimmt wurden. Die Breite dieser 1σ -Fehlerbänder ergibt sich aus den Standardabweichungen der Messpunkte in den jeweiligen Zeitintervallen von allen Zerfallskurven um deren Mittelwerte.

Im Rahmen der Kerne wurde argumentiert, dass eine Kombination aus einer Desorption von Liganden hervorgerufen durch die Dimerisierung und durch das *spin coating* in der Probenpräparation mit der ungeschützten Lage (ohne Inertmatrix) der Nanokristalle auf der Glasoberfläche die deutlich reduzierten Zerfallszeiten hervorrufen könnten. Es erscheint wahrscheinlich, dass diese Argumentation auch auf die Beobachtungen der Kern/Schale-Nanokristalle zutrifft.

Die Zerfallskurven wurden wieder mit einer biexponentialen Zerfallsfunktion (siehe Gl. 5.1) angepasst. Die daraus gewonnenen Parameter sind in den Verteilungen 5.10 zu sehen und die daraus berechneten Mittelwerte sowie ihre statistischen Abweichungen sind in Tabelle 5.4 enthalten. Analog zu den Ergebnissen der Kernuntersuchungen kommt es bei den

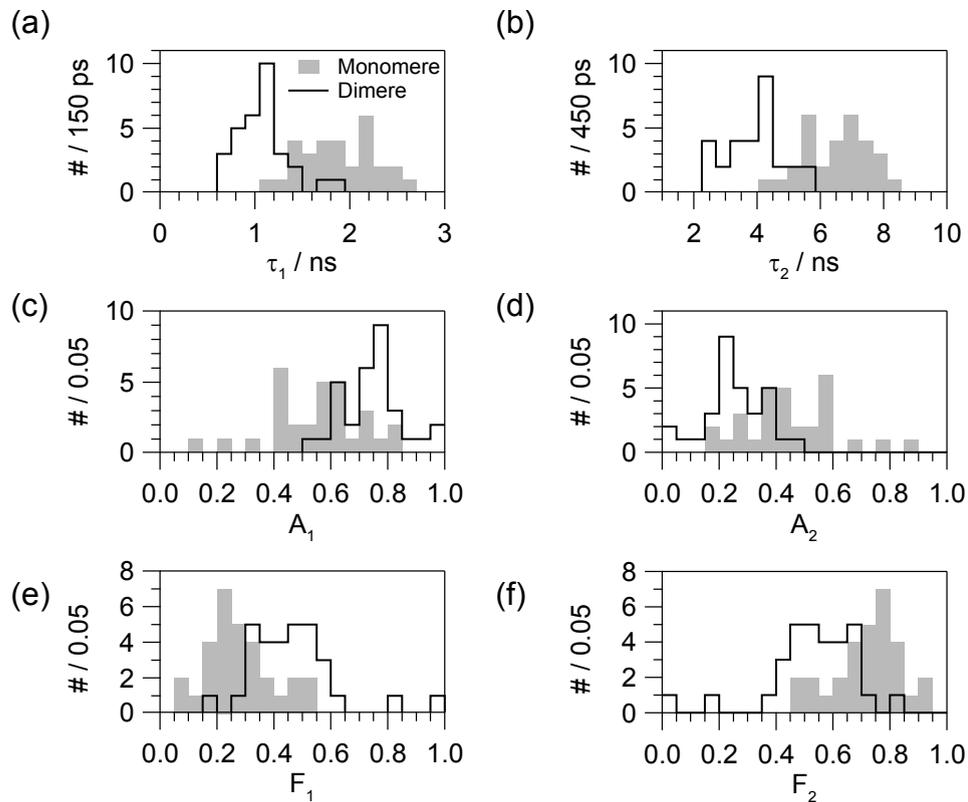


Abbildung 5.10: Ergebnisse der zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen der CdSe/CdS/ZnS-Monomere und -Dimere. Aus den Zerfallskurven von 30 Monomere und 30 Dimere wurden durch Anpassung mit Biexponentialfunktionen verschiedene Parameter extrahiert, die in den Verteilungen (a-f) dargestellt sind.

Tabelle 5.4: Ergebnisse aus den Einzelmolekül-Zerfallskurven der Kern/Schale-Mono- und Dimere.

	$\langle \tau_1 \rangle / \text{ns}$	$\langle \tau_2 \rangle / \text{ns}$	$\langle A_1 \rangle$	$\langle A_2 \rangle$	$\langle F_1 \rangle$	$\langle F_2 \rangle$
Mono.	1.88 ± 0.38	6.50 ± 1.01	0.55 ± 0.16	0.45 ± 0.16	0.28 ± 0.12	0.72 ± 0.12
Dim.	1.09 ± 0.28	3.82 ± 1.16	0.74 ± 0.10	0.26 ± 0.10	0.47 ± 0.16	0.53 ± 0.16

Dimeren der Kern/Schale-Nanokristalle in Relation zu den Monomeren zu einer Zunahme der Amplitude A_1 des kurzlebigen Zerfallprozesses im Mittel von 0.55 auf 0.77 sowie zu einer Zunahme des Anteils der kurzlebigen Zerfallskomponente zur Gesamtintensität F_1 von 0.28 auf 0.47. Die langsame Zerfallszeit τ_2 reduziert sich von 6.50 ns auf 3.82 ns, was eine stärkere Abnahme verglichen mit den Experimenten der CdSe-Kerne darstellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kerne liegt bei den Kern/Schale-Nanokristalldimeren im Rahmen des Fehlerbereichs auch eine Abnahme der schnellen Zerfallskomponente von 1.88 ns auf 1.09 ns vor.

Für die Kern/Schale-Nanokristalle kann im Gegensatz zu den reinen Kernen keine Abschätzung über die Energietransferzeit basierend auf der Förster-Theorie abgegeben werden. Dies liegt an der fehlenden Abschätzbarkeit des Extinktionskoeffizienten des ersten exzitoni-schen Übergangs für Kern/Schale-Nanokristalle basierend auf dem Kristalldurchmesser, um aus dem Absorptionsspektrum das Extinktionsspektrum zu berechnen, wie es im Falle der

Kerne gemacht wurde. Es erscheint aber wahrscheinlich, dass ein potentieller Energietransfer zwischen den Nanokristallen anhand von Literaturangaben im ns-Bereich angesiedelt sein sollte und als möglicher Grund für die Veränderung der Zerfallskurven gelten kann. Aufgrund der gleichen Prämisse wie bei den Nanokristallkernen, dass die Emission beider Nanokristalle nicht voneinander getrennt untersucht werden kann und somit die Zerfallskurven von Donor und Akzeptor bei einem potentiellen Energietransfer sich überlagern, ist zu diesem Zeitpunkt der genaue Hintergrund der Differenz zwischen den Zerfallskurven noch unklar. Weitere Experimente sind an dieser Stelle notwendig, um die Ursache für die hier aufgestellten Beobachtungen zu finden. Daneben können auch noch computergestützte Simulationen, die auf aktuellen photophysikalischen Modellen von Nanokristallen basieren, behilflich sein, diese interessanten Beobachtungen zu klären.

5.1.4 Fazit und Ausblick

Es wurden spektroskopische Messungen an einzelnen Nanokristalldimeren durchgeführt, die ein einfaches und wohl strukturiertes System zur Untersuchung der elektronischen Interaktion zwischen Nanokristallen darstellen. Die Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie ermöglichte die Ortskorrelation der Fluoreszenzsignale von einzelnen Nanokristallen und Dimeren mit ihren topographischen Merkmalen. Durch die Identifizierung von einzelnen Dimeren und Monomeren mit dem Rasterkraftmikroskop konnte aus einer nicht 100% reinen Dimer-Lösung die Fluoreszenz von „reinen“ kolloidalen Nanokristalldimeren untersucht werden. Anhand der Emissionsspektren von Nanokristalldimeren, die entweder aus CdSe-Kernen oder CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristallen bestanden, wurde eine im Vergleich mit einzelnen Nanokristallen ohne direkten Nachbar zu niedrigeren Energien verschobene und breitere Emissionsbande beobachtet. Die Verschiebung der spektralen Position des Emissionsmaximums betrug im Fall der CdSe-Kerne im Mittel 70 cm^{-1} (8.6 meV) und 198 cm^{-1} (25 meV) im Fall der Kern/Schale-Nanokristalle. Zusätzlich zeigten beide Arten von Dimeren ein schnelleres Abklingen ihrer Fluoreszenz, welches sich hauptsächlich auf einen gestiegenen Anteil der schnellen Zerfallskomponente eines annähernd biexponentiell abfallenden Verlaufs der Zerfallskurve zurückführen ließ. Als mögliche Ursache für die beobachteten Unterschiede in den Emissionsspektren und Fluoreszenzzerfallskurven wurde ein Energietransfer vom Nanokristall mit der größeren Bandlückenenergie innerhalb des Dimers hin zum Nanokristall mit der geringeren Bandlückenenergie diskutiert. Eine einfache Abschätzung auf Grundlage des Förster-Energietransfermodells sagt einen Försterradius von 6.4 nm und eine Transfereffizienz von über 70% bei einer Transferzeit im ns-Bereich zwischen zwei Nanokristallen innerhalb eines Dimers für die untersuchten CdSe-Kerne voraus.

Die experimentellen Rahmenbedingungen sowie auch die Natur der untersuchten Dimere, die aus zwei annähernd gleich großen und bei ähnlichen Energien emittierenden Nanokristallen bestanden, gestatteten nur die gemeinsame Detektion der von beiden Nanokristallen emittierten Photonen. Dadurch war es nicht möglich zu differenzieren, von welchem Nano-

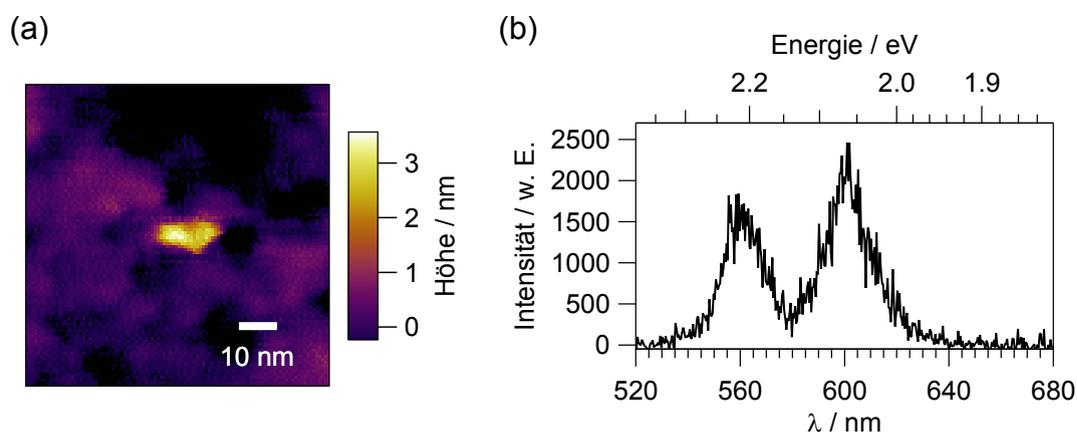


Abbildung 5.11: Ausschnitt eines Höhenbildes (a) und Emissionsspektrum (b) eines Heterodimers, der aus zwei Nanokristallen mit ähnlichem Durchmesser aber mit unterschiedlichen Kerngrößen und Schalendicken besteht. (AFM: $200 \times 200 \text{ nm}^2$, Scanrate: 1 Hz, 256×256 Pixel; Optik: λ_{Anr} : 488 nm, t_{int} : 2 s, I_0 : 300 W/cm^2)

kristall im Dimer das jeweilige detektierte Photon emittiert wurde. Eine getrennte Detektion der emittierten Photonen vom potentiellen Energiedonor und Energieakzeptor im Dimer wäre der nächste Schritt zur Aufklärung der beobachteten Phänomene. Heterodimere, bestehend aus Nanokristallen mit zwei voneinander differenzierbaren Emissionsbanden, wären dazu geeignet, eine voneinander unabhängige Untersuchung der Nanokristallfluoreszenz innerhalb eines Dimers zu gewähren. Ein passender strahlteilender Spiegel im Detektionsstrahlengang würde eine getrennte Detektion der Nanokristallemissionen mit zwei Detektoren erlauben. Erste vorläufige Experimente mit Heterodimeren, die von N. Hu zur Verfügung gestellt wurden, zeigen bereits vielversprechende Aussichten. In Abbildung 5.11 ist ein solches Heterodimer zu sehen, dessen Emissionsspektrum zwei klar trennbare Emissionsbanden aufweist. Die Synthese und Aufreinigung solcher Heterodimere benötigt noch weitere Feinabstimmungen, um die Konzentration der Heterodimere nach deren Herstellung in einem Gemisch aus anderen Oligomeren und Homodimeren zu erhöhen, damit umfassende einzelmolekülspektroskopische Messungen an ihnen durchgeführt werden können. Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Befunde bilden eine Grundlage für weitere Untersuchungen der elektronischen Interaktionen zwischen Nanokristallen.

5.2 Konjugierte Polymere: MEH-PPV

Das zweite Projekt in der Reihe der Untersuchungen zwischen Struktur und photophysikalischen Eigenschaften einzelner Fluorophore beschäftigt sich mit MEH-PPV, einem Vertreter der Klasse der konjugierten Polymere. Typischerweise handelt es sich bei Polymeren um ungeordnete und äußerst komplexe Systeme, in welchem jeder Polymerstrang seine eigene Konformation aufweist. Die Erforschung der Relation zwischen der Konformation eines einzelnen Stranges und seiner Photophysik kann dabei helfen den Weg zu ebnet, die Eigenschaften komplexer Nanostrukturen, die aus Polymersträngen aufgebaut sind, zu verstehen

und das bestehende Wissen über die makroskopischen Eigenschaften von Polymeren zu erweitern.

Ein besonderes Augenmerk bei den früher durchgeführten Untersuchungen zu MEH-PPV wurde dabei auf die Visualisierung der individuellen Struktur in Lösung, auf Oberflächen, in Matrizen oder in Filmen gelegt, um dessen unterschiedliches spektroskopisches Verhalten innerhalb dieser unterschiedlichen Umgebungen zu verstehen. Bis jetzt war es nur möglich über optische Methoden wie z. B. Messungen der Absorptionsanisotropie kombiniert mit Monte-Carlo-Simulationen, Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie oder Lichtstreuung Informationen über die Konformation eines einzelnen MEH-PPV-Strangs zu gewinnen³. Selbst in Studien mit supraauflösender Lokalisations-Mikroskopie [291, 292] konnte die Konformation eines einzelnen MEH-PPV-Strangs nicht aufgelöst werden, da nicht die Fluoreszenz von allen Regionen des Strangs detektiert werden konnte. So kann z. B. die Anregungsenergie eines Chromophorsegments über intramolekularen Energietransfer an ein Segment mit niedrigerer Übergangsenergie übertragen werden, wodurch das ursprünglich angeregte Chromophorsegment strahlungsfrei in den Grundzustand zurück relaxiert und dadurch keine Emission zeigt.

Die Rasterkraftmikroskopie sollte aufgrund ihrer hohen räumlichen Auflösung prinzipiell eine geeignete Methode zur Visualisierung der Struktur bzw. der Konformation eines Polymerstrangs sein. Dennoch beschränken sich die rasterkraftmikroskopischen Studien von MEH-PPV nach bestem Wissen des Autors auf topographische Aufnahmen von MEH-PPV-Nanopartikeln, die potentiell aus einzelnen Strängen bestehen könnten, jedoch mit einer niedrigen räumlichen Auflösung aufgenommen wurden, die keine klare Identifizierung der Struktur zuließ [311, 312] oder auf kraftinduzierte mechanische Manipulation von sphärischen MEH-PPV-Nanopartikeln [172], die aus einer Vielzahl von Strängen bestehen. Ein Grund, warum es diese Aufnahmen noch nicht gibt, könnte in der Beschaffenheit des Polymerstrangs zu finden sein. Typischerweise lassen sich hochaufgelöste Höhenbilder einzelner Polymerstränge hauptsächlich von Polyelektrolyten, dicht gepfropften Bürstenpolymeren oder dendritischen Polymeren erzeugen [11]. Flexible Polymere sind im Gegensatz dazu aufgrund ihrer geringen Persistenzlänge und geringen mechanischen Steifheit deutlich schwieriger mit dem Rasterkraftmikroskop abzubilden und erscheinen meist als kompakte Kügelchen [313]. Jedoch wird dem MEH-PPV aufgrund seiner konjugierten π -Bindungssegmente im Polymerrückgrat ein semi-flexibler Charakter zugeordnet, der sich in einer höheren Persistenzlänge im Vergleich zu flexiblen Polymeren wie Polyethylen oder Polystyrol widerspiegelt [314]. Dadurch sollte es verglichen mit flexiblen Polymeren einfacher sein, die Konformation konjugierter Polymere mit dem Rasterkraftmikroskop erfassen zu können. Tatsächlich aber hat es sich herausgestellt, dass nur in ca. 10% der Fälle die Proben erfolgreich präpariert und die MEH-PPV-Moleküle mit beiden Mikroskopen gleichzeitig detektiert werden konnten.

³Referenzen hierfür können in Kapitel 4.3.2 gefunden werden.

Bei Testmessungen wurde verifiziert, dass das verwendete Rasterkraftmikroskop die Empfindlichkeit besitzt, um zumindest einzelne Stränge eines Bürstenpolymers abbilden zu können (siehe Anhang A.1).

Im Rahmen des Projektes wurde das Ziel verfolgt, einzelne MEH-PPV-Stränge mit dem Rasterkraftmikroskop zu identifizieren, deren Konformationen zu charakterisieren und anschließend mit den spektroskopischen Eigenschaften der einzelnen Stränge zu korrelieren. In diesem Zusammenhang wurden MEH-PPV-Proben aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln - aus einer Toluol- und aus einer Chloroform-Lösung - präpariert, um lösungsmittelbedingte Einflüsse auf die Konformation auf der Oberfläche zu untersuchen. Im weiteren Verlauf werden die Bezeichnungen Toluol-Fraktion und Chloroform-Fraktion für die MEH-PPV-Moleküle verwendet, welche aus einer Toluol-Lösung bzw. aus einer Chloroform-Lösung stammen. Im Folgenden wird zunächst beschrieben, wie die MEH-PPV-Moleküle unter Verwendung der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop in den Höhenbildern identifiziert wurden und welche Schwierigkeiten an dieser Stelle aufkamen, die zu einer geringen Anzahl an Proben führten, die eine Detektion von MEH-PPV in den Höhenbildern erlaubten. Danach werden die Strukturen in den Höhenbildern charakterisiert, bevor die spektroskopischen Eigenschaften einzelner MEH-PPV-Moleküle beschrieben und diskutiert werden. Schließlich wird ein zusammenfassender Vergleich der gewonnenen Informationen aus der Analyse der strukturellen Daten und der spektroskopischen Eigenschaften durchgeführt.

5.2.1 Identifizierung von MEH-PPV-Molekülen auf Mica

Der große Vorteil, den die Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop für diese Messreihe bietet, ist die zusätzliche Information aus den Fluoreszenzbildern, um Objekte in der Topographieaufnahme als MEH-PPV-Polymere identifizieren zu können. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops können verschiedenartige Objekte auf einer Oberfläche nur dann differenziert werden, wenn diese eine signifikante Variation ihrer Größe oder Form aufweisen. Durch die Fluoreszenz der MEH-PPV-Moleküle wird es ermöglicht, ihre Emissionsorte im Fluoreszenzbild mit den Positionen der Objekte im Höhenbild zu korrelieren (siehe Kap. 3.3.1). Die Ortskorrelation der Objekte im Höhenbild und der Spots im Fluoreszenzbild war essentiell, um die MEH-PPV-Moleküle von anderen nicht-fluoreszierenden Oberflächenverschmutzungen unterscheiden zu können.

Die größte Herausforderung dieser Messungen war es, die oben genannte Ortskorrelation zu finden. Es existierten mehrere Faktoren, die eine sichere Ortskorrelation erschwerten, die im Folgenden kurz erörtert werden:

- **Fluoreszenzsignal der MEH-PPV-Moleküle:** In vielen Proben wurde eine schwache und instabile Fluoreszenz der MEH-PPV-Moleküle beobachtet, die oft zu einem Photobleichen der Fluoreszenz während der Aufnahme des Konfokalbilds führte. Für die Ortskorrelation der Fluoreszenz und der Objekte im Höhenbild ist ein ho-

hes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis im Fluoreszenzbild notwendig, um das Zentrum des Fluoreszenzspots möglichst genau bestimmen zu können. Der Grund für das schnelle Photobleichen der Fluorophore könnte eine unzureichende Umspülung des Probenträgers mit Inertgas während des Messvorgangs gewesen sein. Um eine größtmögliche mechanische Stabilität der Cantilever-Schwingung zu gewährleisten, wurde die Durchflussmenge des Argonstroms auf weniger als 0.05 L/min reduziert⁴. Es erscheint aufgrund der geringen Gasdurchflussmenge wahrscheinlich, dass in der Probenumgebung noch Luftsauerstoff vorhanden war, wodurch das Photobleichen der MEH-PPV-Moleküle begünstigt wurde. Auf eine Einbettung der MEH-PPV-Moleküle in eine Inertmatrix oder auf eine Versiegelung der Probe mit einem Polymerfilm musste verzichtet werden, da ansonsten die Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop nicht durchgeführt hätten werden können. Ein weiterer Faktor, der zu einem schwachen Fluoreszenz-Signal beitrug, war die Verwendung eines Luftspaltobjektivs im Konfokalmikroskop. Nach anfänglicher Nutzung eines Ölimmersionsobjektivs im Strahlengang musste aufgrund eines zu hohen Untergrundrauschens des Messsignals des Rasterkraftmikroskops zu einem Luftspaltobjektiv mit einer im Vergleich zum Ölimmersionsobjektiv niedrigeren numerischen Apertur (siehe Kap. 3.1.2) gewechselt werden. Wie im Kapitel 3.1.5 herausgearbeitet wurde, fördert der direkte Kontakt zwischen der Probe und dem Mikroskopobjektiv über das Immersionsöl die Überlagerung einer Vibration von einer unbekanntem externen Störquelle auf die Schwingung des Federbalkens, wodurch das hohe Untergrundrauschen im Höhsignal mit hoher Wahrscheinlichkeit entstand.

- **Oberflächenverunreinigungen:** Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Fluorophoren, wie den Nanokristallen oder den Rylensfarbstoffen, gab es bei diesen Messungen starke Probleme mit nicht fluoreszierenden Verunreinigungen auf der Probenoberfläche (siehe Abb. 5.12). Die große Menge an nanometergroßen nicht fluoreszierenden Objekten in den Höhenbildern - oft mehr als hundert Objekte auf einer Fläche von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ - erschwerte die Ortskorrelation erheblich, insbesondere weil sie aufgrund ihrer Höhenverteilung von 2 nm bis 4 nm zunächst nicht von potentiellen MEH-PPV-Molekülen unterschieden werden konnten. Zu dem Zeitpunkt der Messungen konnte der Ursprung der Verunreinigungen nicht gefunden werden. Es wurde vermutet, dass die fraktionierte Lösung die Verunreinigungen beinhaltete. Erst später wurde herausgefunden, dass diese Verschmutzungen anscheinend von einer Charge an Eppendorf-Pipetten-Aufsätzen herrührten, die zur Probenvorbereitung verwendet wurden (siehe Kap. 4.3.4).
- **Fehlendes Höhsignal der MEH-PPV-Moleküle:** In den meisten der untersuchten Proben konnten neben den Verunreinigungen keine weiteren Objekte im Höhenbild gefunden werden, die zur Ortskorrelation mit den Fluoreszenzspots benutzt werden konnten. Dies bedeutet, dass Fluoreszenzsignale von MEH-PPV-Molekülen vorhanden

⁴Der genaue Wert kann nicht angegeben werden, da die Messskala des verwendeten Gasdurchflussmessers auf 0.05 L/min beschränkt ist.

waren, während im Höhenbild jedoch keine Objekte gefunden werden konnten, deren Lage auf der Oberfläche mit den Positionen der Zentren der Fluoreszenzspots übereinstimmten. Es wird vermutet, dass in diesen Fällen das vom Rasterkraftmikroskop detektierte Höhensignal der einzelnen Ketten sich nicht signifikant vom Messrauschen unterschieden hat. Wie schon oben beschrieben wurde, ist das Abbilden von weichen Polymeren schwierig. Insbesondere bei rasterkraftmikroskopischen Messungen an Luft können mehrere Faktoren dazu beitragen, dass die detektierte Höhe eines Objekts bzw. dessen Kontrast gegenüber dem Untergrund deutlich geringer ist als erwartet. Einige potentielle Faktoren, die den Kontrast und das Höhensignal von nanoskopischen und weichen Objekten im Höhenbild beeinflussen können, sind unter anderem der Radius der AFM-Spitze [133], potentielle Deformation des weichen Objekts durch die hohen mechanischen Kräfte im Intermittierenden-Kontakt-Modus [132] und die Anwesenheit zusätzlicher attraktiver Kräfte aufgrund der Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Flüssigkeitsschichten auf der AFM-Spitze und dem Substrat [103, 134]. Unter bestimmten Umständen kann der Einfluss durch die adsorbierten Wasserschichten sogar eine Invertierung des Höhensignals herbeiführen [134].

Trotz der experimentellen Herausforderungen konnten in vier Proben der Toluol-Fraktion und in drei Proben der Chloroform-Fraktion bei Messungen mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop Positionsübereinstimmungen im Fluoreszenz- und Höhenbild gefunden werden. Insgesamt wurden über 80 Proben innerhalb des experimentellen Zeitraums für die Untersuchungen mit dem kombinierten Setup präpariert. In Abbildung 5.12 sind ein repräsentatives Höhen- und Fluoreszenzbild gezeigt, bei welchen eine Zuordnung der Objekte im Höhenbild mit den Fluoreszenzspots möglich war. Es wird vermutet, dass es sich bei den Objekten im Höhenbild, deren relative Positionen mit denen der Fluoreszenzspots übereinstimmen (siehe Zentren der weiß umrandeten Kreise in Abb. 5.12(a)) um individuelle MEH-PPV-Stränge handelt.

Neben den vermutlichen MEH-PPV-Molekülen existieren auf der Mica-Oberfläche auch die bereits genannten nicht fluoreszierenden Oberflächenkontaminationen, die den Großteil der Objekte im Höhenbild ausmachen (siehe 5.12(a)). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass es Unterschiede sowohl in der Höhe und Form als auch in der Phasenverschiebung zwischen den nach der Ortskorrelation als MEH-PPV-Moleküle angenommene Strukturen und den anderen Objekten im Höhenbild gibt (siehe Abbildung 5.12(c)): Ein Unterscheidungsmerkmal für die als MEH-PPV-Moleküle bezeichneten Objekte ist ihre signifikant geringere Höhe verglichen mit dem Höhensignal der Oberflächenkontaminationen. Während die MEH-PPV-Moleküle hauptsächlich ein sub-nm Höhensignal $h_{\text{MEH-PPV}} < 1 \text{ nm}$ im Höhenbild aufweisen, zeigen die Oberflächenkontaminationen ein deutlich größeres Höhensignal $h_{\text{Kontamination}} > 2 \text{ nm}$. Ein weiterer Unterschied ist der Kontrast im Phasenbild. Für die Oberflächenverschmutzungen tritt eine deutliche Veränderung der Phasenverschiebung ein, während im Fall von den MEH-PPV-Molekülen diese viel schwächer ausfällt. Der unterschiedliche Kontrast im Phasenbild kann auf eine voneinander abweichende

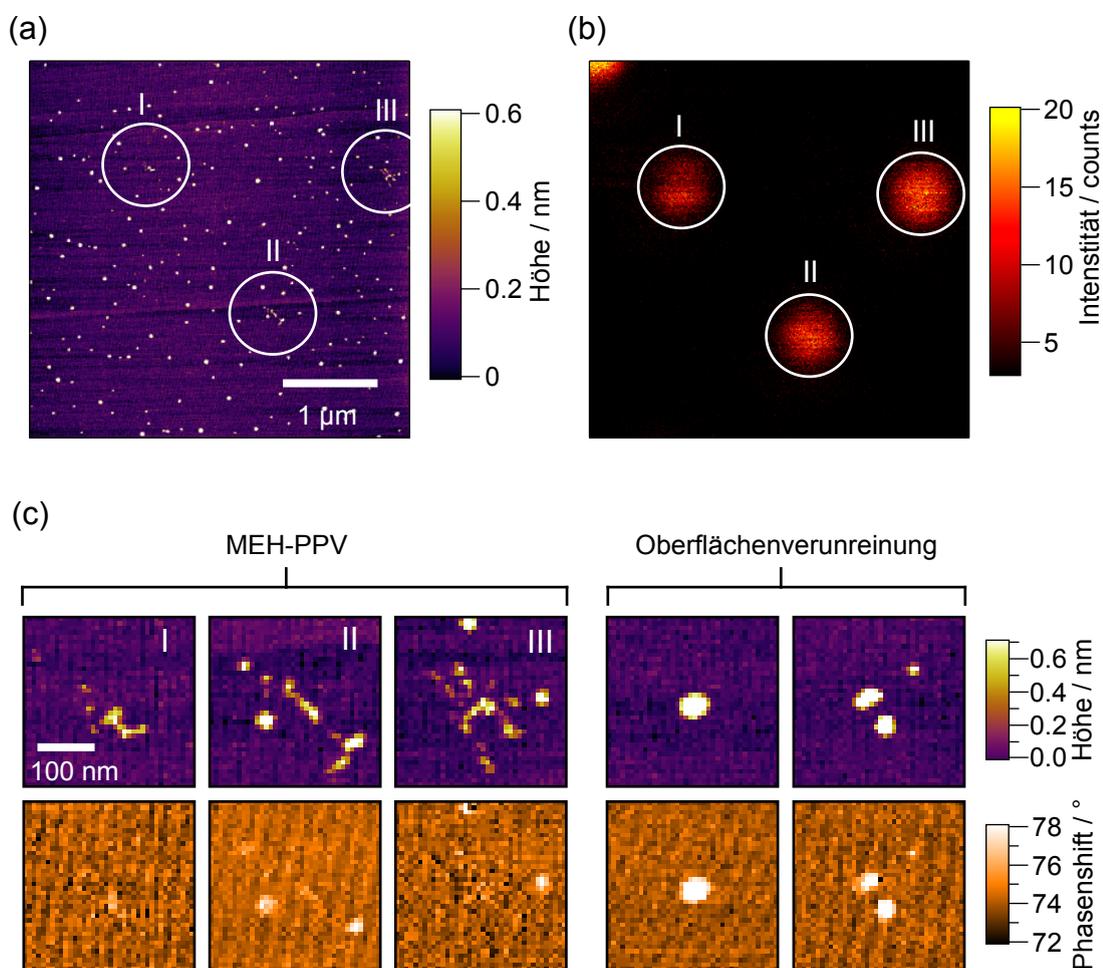


Abbildung 5.12: Simultan aufgezeichnetes Höhenbild (a) und Fluoreszenzbild (b) von drei MEH-PPV-Molekülen der Toluol-Fraktion auf Mica. Drei Objekte im Höhenbild (gekennzeichnet mit einem weiß umrandeten Kreis) zeichnen sich durch Unterschiede in ihrer Form, Höhe und im Phasenbild von anderen Objekten auf der Oberfläche ab. In (c) sind vergrößerte Ausschnitte des Höhenbildes und des entsprechenden Phasenbildes von den drei markierten Objekten sowie von zwei typischen Oberflächenverunreinigungen dargestellt. Die Positionen der drei Objekte stimmen mit dem Muster überein, das die drei Fluoreszenzspots im Fluoreszenzbild bilden, wodurch diese drei Objekte als MEH-PPV-Moleküle identifiziert werden konnten ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0.5 Hz Scanrate, λ_{Anr} : 470 nm, I_0 : 40 W/cm²).

Energiedissipation der Federbalken-Schwingung hinweisen, die durch unterschiedliche Materialeigenschaften der Objekte auf der Oberfläche hervorgerufen werden kann. Ebenso zeigen die MEH-PPV-Moleküle eine deutlich komplexere, anisotrope Struktur im Höhenbild als die eher strukturlosen kugelförmigen Oberflächenverunreinigungen. Die Vermutung, dass einzelne MEH-PPV-Moleküle im Höhenbild identifiziert werden können, wird stark von der klaren Ortskorrelation zwischen vereinzelt Objekten im Höhenbild mit den Spots im Fluoreszenzbild bekräftigt und zusätzlich durch die beobachteten signifikanten Differenzen in Höhe, Form und Phasenkontrast dieser Objekte mit der großen Menge an nicht fluoreszierenden Oberflächenkontaminationen unterstützt. Folglich erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den Objekten im Höhenbild, die mit den Fluoreszenzspots

ortskorreliert werden können, tatsächlich um individuelle MEH-PPV-Ketten handelt, die mit der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop identifiziert werden können.

Insgesamt wurden 92 Objekte in Höhenbildern der Proben der Toluol-Fraktion und 46 Objekte in den Höhenbildern der Proben der Chloroform-Fraktion gefunden, die mit der relativen Lage der Fluoreszenzspots örtlich koinzidierten und aufgrund dessen als MEH-PPV-Moleküle identifiziert wurden. Das weitere Ziel dieses Projekts war eine spektroskopische und strukturelle Charakterisierung dieser MEH-PPV-Moleküle aus den Daten der Höhen- und Fluoreszenzbilder sowie durch die Aufnahme von Einzelmolekülfluoreszenzspektren. In Abbildung 5.13 sind jeweils zwei Beispiele von hoch aufgelösten Höhenbildern und dazugehörige Emissionsspektren von als MEH-PPV identifizierten Objekten der Toluol- und Chloroform-Fraktion dargestellt. Aus diesen Beispielen geht bereits hervor, dass zwischen den verschiedenen MEH-PPV-Molekülen Variationen in den Spektren als auch in den Höhenbildern auftreten. Eine Analyse und Interpretation der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der MEH-PPV-Moleküle sowie eine Gegenüberstellung dieser Eigenschaften findet in den kommenden Abschnitten statt.

Von den 92 MEH-PPV-Molekülen der Toluol-Fraktion bzw. von den 46 Molekülen der Chloroform-Fraktion genügte die Qualität eines Anteils ihrer Höhenbilder nicht den Anforderungen, um darauf basierend eine effektive Strukturauswertung durchführen zu können. Deshalb wurden die Höhenbilder von MEH-PPV-Molekülen, die ein zu hohes Untergrundrauschen besaßen oder zu nah an einer Oberflächenverschmutzung lokalisiert waren, so dass keine effektive Auftrennung der beiden Strukturen im Höhenbild möglich war, nicht in die Strukturauswertung übernommen. Ein zu hohes Untergrundrauschen in den Höhenbildern trat verstärkt bei den anfänglichen Experimenten auf, als noch ein Ölimmersionsobjektiv im Konfokalmikroskop verbaut war. In vereinzelt Fällen war die Auflösung der AFM-Aufnahmen zu gering für eine Strukturanalyse. Aufgrund dessen konnte eine spektroskopische und strukturelle Charakterisierung an dem gleichen Molekül nur für 48 Polymere der Toluol-Fraktion und 24 Polymere der Chloroform-Fraktion vorgenommen werden.

5.2.2 Strukturanalyse aus Höhenbildern

Dieses Unterkapitel befasst sich mit der Auswertung der Topographien einzelner Polymerketten. In Abbildung 5.14 sind einige repräsentative Höhenbilder von MEH-PPV-Molekülen der Toluol-Fraktion dargestellt. Analog dazu findet sich in Abbildung 5.15 eine repräsentative Auswahl an Höhenbildern der Moleküle der Chloroform-Fraktion.

Die aufgefundenen MEH-PPV-Moleküle zeigen eine große Bandbreite an verschiedenen Strukturen, die neben kleinen und kollabierten auch elongierte, mitunter sogar kettenähnliche, oder raumfüllende Erscheinungsformen annehmen. Für die Moleküle der Toluol-Fraktion fällt insbesondere auf, dass 50% der beobachteten Strukturen von einer fragmentierten Beschaffenheit sind (siehe Abb. 5.13 oder Abb. 5.14). Dies bedeutet, dass

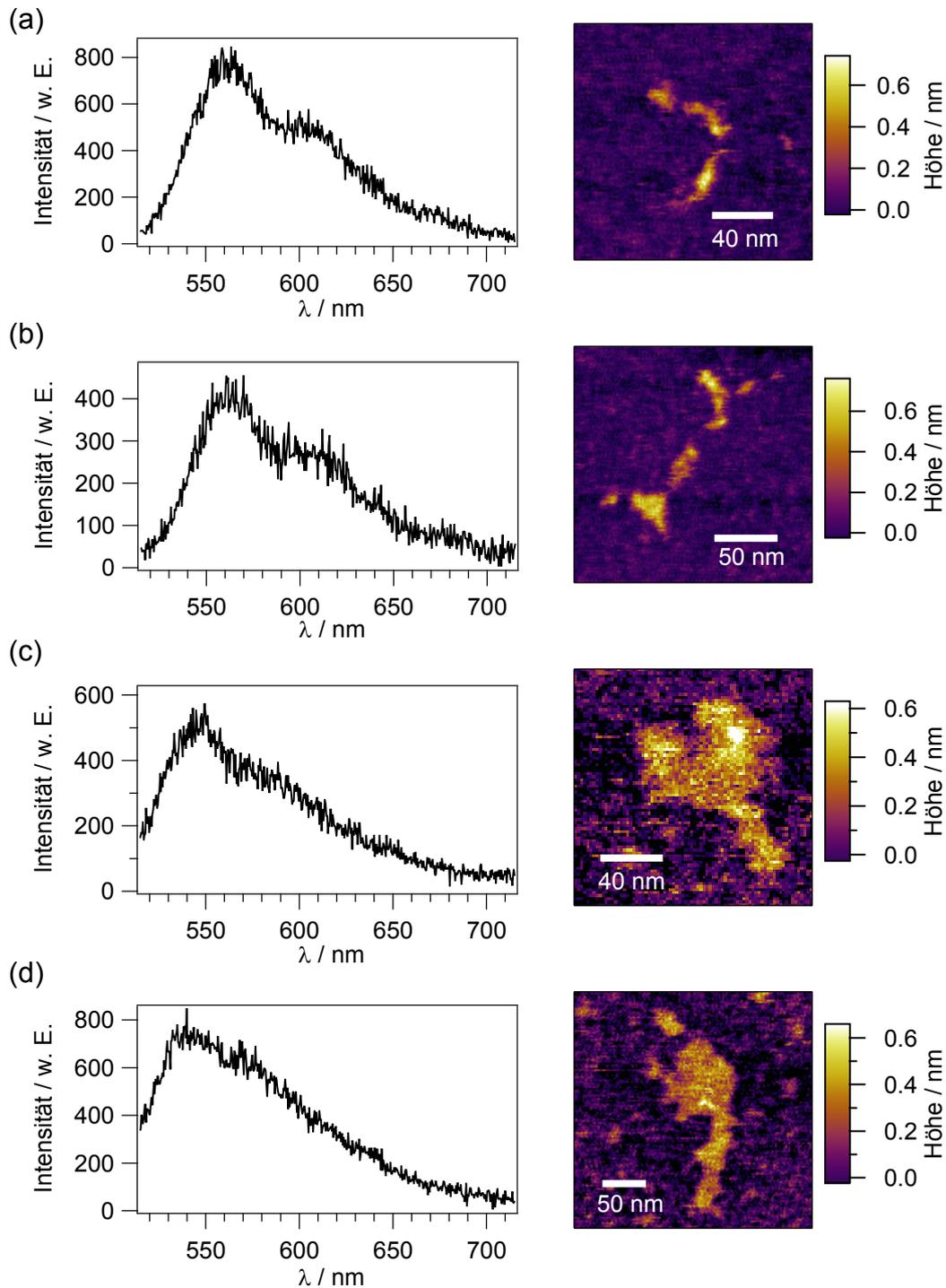


Abbildung 5.13: Einige Höhenbilder (Ausschnitte) und dazugehörige Einzelmolekülspektren von individuellen MEH-PPV-Molekülen. Die hier gezeigten Beispiele stammen sowohl von Proben der Toluol-Fraktion (a,b) als auch von Proben der Chloroform-Fraktion (c,d) (AFM: $350 \times 350 \text{ nm}^2$ (a,b) und $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (c,d), Scanrate: 0.8 Hz (a,b) und 0.5 Hz (c,d), 256×256 Pixel (a-d); Optik: λ_{Anr} : 470 nm (a,b) und 488 nm (c,d), t_{int} : 5 s, I_0 : 80 W/cm^2 (a,b), 40 W/cm^2 (c) und 75 W/cm^2 (d).

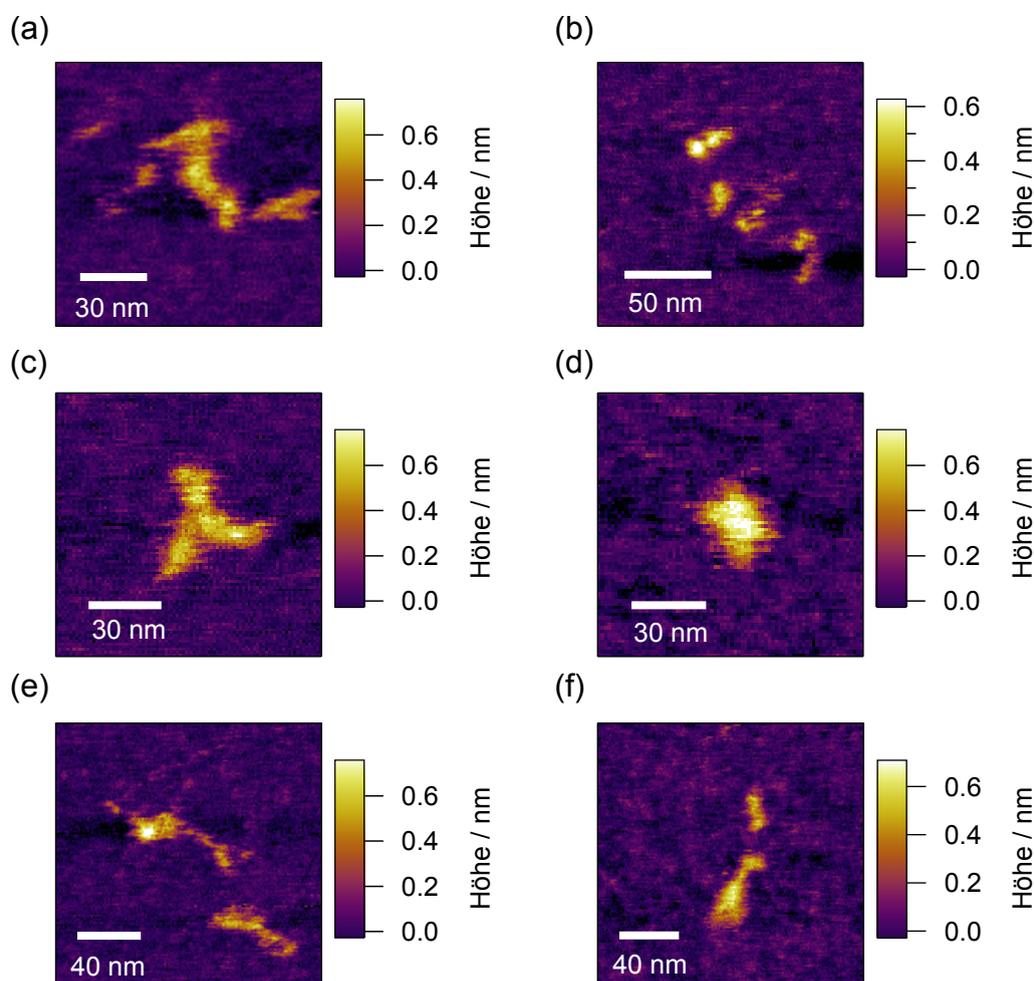


Abbildung 5.14: Ausschnitte typischer Höhenbilder von einzelnen MEH-PPV-Strängen auf Mica, die einer Toluol-Lösung entstammen. Die Hälfte der aufgenommenen Höhenbilder der MEH-PPV-Moleküle wiesen eine wie in (a), (b), (e) oder (f) dargestellte fragmentierte Struktur auf (AFM: 300x300 nm² (a,e,f) und 350x350 nm² (b-d), Scanrate: 0.6 Hz (a-c,e,f) und 0.8 Hz (d), 256x256 Pixel (a-f)).

im Höhenbild eine räumliche Unterbrechung innerhalb der Höhenstruktur des Polymers beobachtet wird. Im Gegensatz dazu trat innerhalb der Menge untersuchter Moleküle der Chloroform-Fraktion eine Fragmentierung in den Höhenbildern nur in vier Fällen (17%) auf. Die Beobachtung fragmentierter Oberflächenstrukturen wirft die Frage auf, ob es sich dabei um ein einzelnes Molekül handelt, dessen Struktur nicht vollständig mit dem Rasterkraftmikroskop erfasst werden kann oder ob es sich um mehrere Moleküle handelt, die vor der Probenpräparation als Aggregat vorlagen, das sich beim Verdünnen oder Überführen auf die Oberfläche in seine einzelnen Kettenbestandteile aufgelöst hat. In diesem Kontext wurde vor kurzem über mögliche Aggregation von MEH-PPV-Molekülen berichtet [315]. Dort wurde auf Grundlage einer Zählung von Fluoreszenzspots die Vermutung aufgestellt, dass MEH-PPV-Fractionen mit hoher Masse, die mittels GPC gegen einen PS-Standard vermessen und aufgetrennt wurden ($M_n^{PS} = 2000$ kDa), tatsächlich aus kürzeren MEH-PPV-Ketten bestehen sollen, die bei der Fraktionierung als Aggregat durch die GPC-Säule

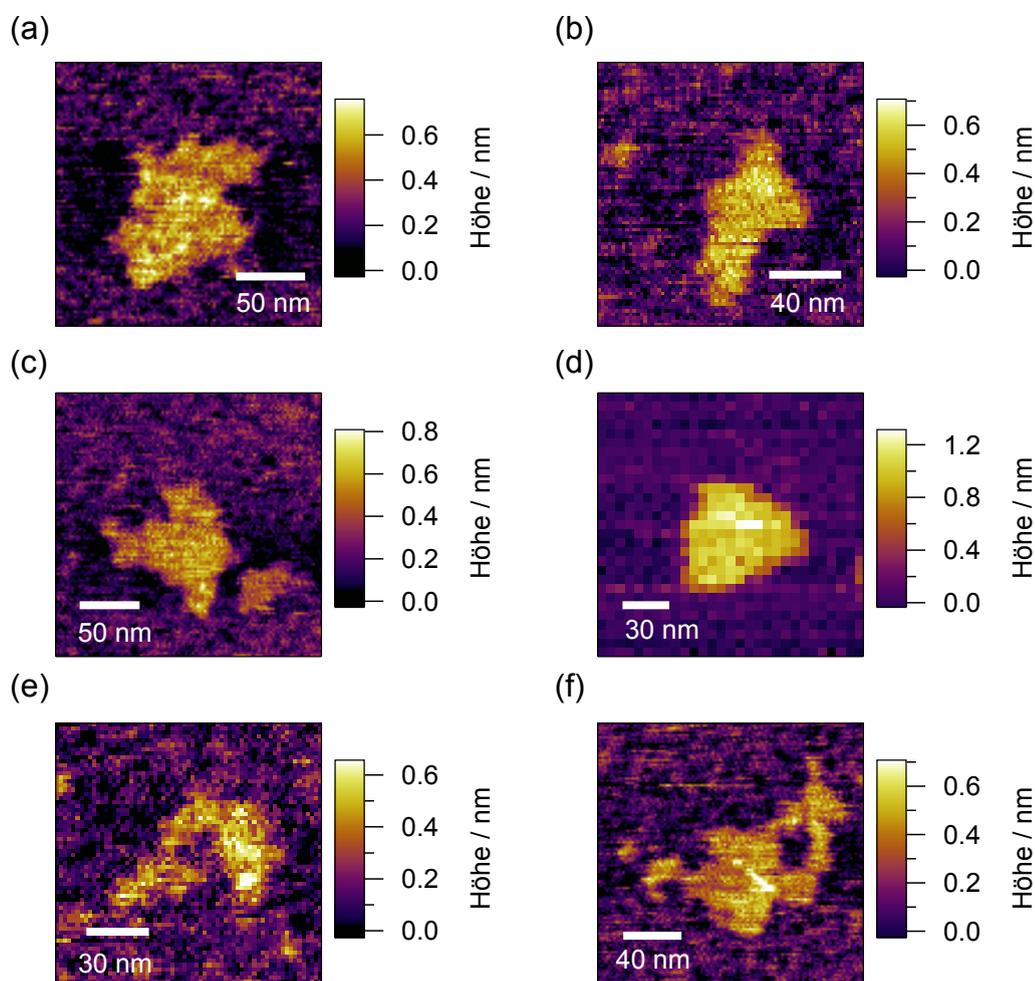


Abbildung 5.15: Ausschnitte typischer Höhenbilder von einzelnen MEH-PPV-Strängen auf Mica, die aus einer Chloroform-Lösung stammen. (AFM: $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (a-c,e), $400 \times 400 \text{ nm}^2$ (f) und $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (d), Scanrate: 1 Hz (a-c,e,f) und 0.5 Hz (d), 256×256 Pixel (a-c,e,f) und 512×512 Pixel (d)).

diffundieren und sich erst nachträglich auflösen. Zu einem konträren Ergebnis kam M. Zickler in seiner Dissertation [316], in welcher spektroskopische Untersuchungen mit den gleichen MEH-PPV-Fractionen wie in dieser Dissertation bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Dort wurde bei ähnlichen Konzentrationen wie sie in dieser Dissertation zur Probenpräparation verwendet wurden, keine für eine Molekülmasse von $M_w^{\text{PPP}} = 650 \text{ kDa}$ entsprechende zu hohe Belegungsdichte an Fluoreszenzspots gefunden⁵. Auch eine kürzlich erschienene Arbeit von Wang et al. [73] zeigt basierend auf FCS-Messungen die Abwesenheit von MEH-PPV-Aggregaten, wenn die Konzentration der MEH-PPV-Ketten unterhalb von $c < 2 \text{ nmol/L}$ liegt ($M_n^{\text{PS}} = 100 \text{ kDa}$). Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass es sich bei den fragmentierten Strukturen um verschiedene Polymere handelt, die ursprünglich ein Aggregat gebildet hatten. Schlussendlich kann jedoch ein Vorliegen von Aggregaten nicht komplett ausgeschlossen werden.

⁵Die untersuchten Moleküle in der Arbeit von M. Zickler lagen in einer PMMA-Matrix vor.

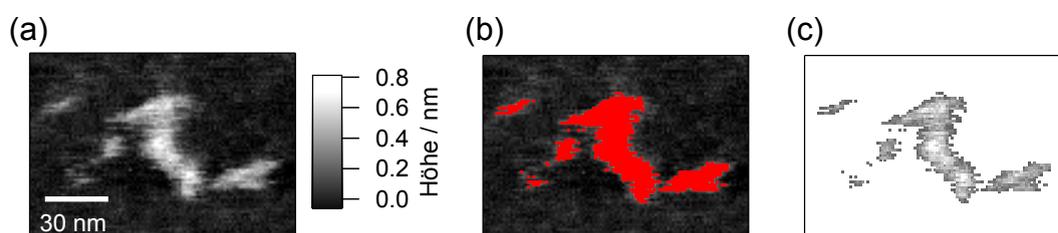


Abbildung 5.16: Filterung des zum Molekül gehörenden Höhensignals vom restlichen Untergrund des Höhenbilds. (a) Ursprünglicher Ausschnitt eines Höhenbildes von einem MEH-PPV-Molekül. Aus diesem Ausschnitt werden die Pixel mit Hilfe einer Binärmaske extrahiert, deren zugehöriges Höhensignal gleichauf mit oder oberhalb eines Schwellenwertes (rot markierter Bereich in (b)) liegt. Aus diesen extrahierten Pixeln wird ein neues zweidimensionales Bild (c) generiert, mit welchem nach Untergrundkorrektur die Strukturanalyse des Moleküls (z. B. Bestimmung des Volumens oder Trägheitsradius) durchgeführt werden kann.

Die in den Höhenbildern zugänglichen Strukturen individueller Stränge wurden zur Charakterisierung auf verschiedene Merkmale hin analysiert. Im Speziellen wurden das Volumen (sowie die Fläche) und der Trägheitsradius für insgesamt 48 Moleküle der Toluol-Fraktion und 24 Moleküle der Chloroform-Fraktion berechnet. In einem ersten Schritt zur Charakterisierung der MEH-PPV-Strukturen wurde in den Höhenbildern der Untergrund entfernt. Dies wurde mit Einführung eines Schwellenwertes des Höhensignals erreicht (siehe Abb. 5.16). Hierbei wurden alle Pixel des Höhenbildes, deren Höhensignal einen gewissen Schwellenwert überschritt, extrahiert und zur Generierung eines neuen „gefilterten“ Höhenbildes verwendet.

Im neu generierten Höhenbild wurden die Höhenwerte der Pixel, deren Signale geringer waren als der Schwellenwert, mit NaN (Not A Number) aufgefüllt. Der Schwellenwert wurde für jedes Höhenbild individuell berechnet, was aufgrund von variierendem Untergrundrauschen notwendig war. Der Schwellenwert für das Höhenbild wurde dafür iterativ optimiert, so dass eine auf Grundlage des Schwellenwertes definierte Binärmaske des Höhenbildes eine maximale Korrelation mit dem ursprünglichen Höhenbild zeigt. Die Binärmaske (siehe Abb. 5.16(b)) des Höhenbildes weist dabei Werte von 0 bzw. 1 an solchen Pixelpositionen auf, wo das Höhensignal niedriger bzw. gleich oder größer ist als der zu optimierende Schwellenwert. Die Quantifizierung der Korrelation der Binärmaske mit dem Höhenbild basiert auf einem statistischen Test nach Pearson [317], der den linearen Zusammenhang von Wertepaaren prüft und einen Korrelationskoeffizienten r_p ausgibt, der für den Vergleich zweier Matrizen folgendermaßen gebildet wurde

$$r_p = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n X_{ij} Y_{ij} - \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n X_{ij} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n Y_{ij}}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n X_{ij}^2 - \frac{1}{mn} \left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n X_{ij} \right)^2 \right) \left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n Y_{ij}^2 - \frac{1}{mn} \left(\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n Y_{ij} \right)^2 \right)}}, \quad (5.8)$$

und Werte im Intervall von $[-1;1]$ annehmen kann. Im Fall von $r = -1$ existiert eine perfekte Antikorrelation der Wertepaare, während $r = 1$ eine perfekte Korrelation repräsentiert. Sind die Wertepaare nicht miteinander korreliert, ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0$. Die Signifikanz des Korrelationskoeffizienten wird durch die Irrtumswahrscheinlichkeit P wiedergegeben, welche die Wahrscheinlichkeit repräsentiert, dass die betrachteten Datenpaare nur per Zufall eine Korrelation aufweisen, obwohl keine existiert [157]. So beträgt exemplarisch der Korrelationskoeffizient nach Pearson für das in Abb. 5.16 dargestellte Beispiel zwischen der rot markierten Binärmaske und dem Höhenbild $r = 0.87$ mit $P < 1 \cdot 10^{-5}$. Die über die Methode erhaltenen Höhenschwellenwerte lagen vorwiegend in einem Bereich zwischen 130 pm bis 250 pm. In wenigen Ausnahmefällen, bei welchen das Untergrundrauschen aufgrund externer Störquellen besonders hoch war, musste ein Schwellenwert von bis zu 400 pm verwendet werden.

Falls neben dem vermuteten MEH-PPV noch ein anderes, klar vom Polymer differenzierbares, aber nicht in unmittelbarem Kontakt mit dem Polymer stehendes Höhenmerkmal (z. B. eine Oberflächenkontamination) im Bildausschnitt für die Strukturanalyse existierte, wurde dies aus dem gefilterten Höhenbild entfernt, so dass es nicht die Strukturanalyse beeinflusste. Im letzten Schritt der Aufbereitung der Höhendaten wurde noch der Untergrund vom gefilterten Höhenbild der MEH-PPV-Moleküle abgezogen. Hierfür wurde analog zur Generierung des gefilterten Höhenbildes ein Untergrundbild erzeugt, das sich nur aus den Pixeln des ursprünglichen Höhenbildes zusammensetzt, deren Werte kleiner waren als der optimierte Schwellenwert. An dieses Untergrundbild wurde dann eine Ebene angepasst, die schließlich vom gefilterten Höhenbild abgezogen wurde, um eine mögliche Kippung des ursprünglichen Höhenbildes auszugleichen. Alle im Folgenden vorgestellten Analysen der verschiedenen Strukturmerkmale einzelner MEH-PPV-Polymerketten wurden an den gefilterten und korrigierten Höhenbildern vorgenommen.

Räumliche Ausdehnung

Anhand der Höhenbilder wurden sowohl das Volumen V als auch die auf das Substrat projizierte Fläche A der MEH-PPV-Moleküle bestimmt. Die Fläche wurde bestimmt, indem die Anzahl aller zum Polymer zuordenbaren Pixel mit der Pixelfläche multipliziert wurden. Für die Berechnung des Volumens wurden die Höhensignale aller Pixel, die Bestandteil der MEH-PPV-Molekülen sind, aufsummiert und mit der Pixelfläche multipliziert. Die Verteilungen dieser beiden Größen für die Moleküle der Toluol- und der Chloroform-Fraktion sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Vergleicht man die Verteilungen der Volumina, so fällt ein signifikanter Unterschied zwischen den Molekülen der Toluol- und Chloroform-Fraktion auf. Während der Großteil der Moleküle der Toluol-Fraktion ein Volumen von $V < 400 \text{ nm}^3$ aufweist, liegen die berechneten Volumina der Moleküle der Chloroform-Fraktion in einem breit verteilten Bereich von $V = 550 \text{ nm}^3$ bis nahezu $V = 8000 \text{ nm}^3$ mit einem Mittelwert bei $(2640 \pm 1790) \text{ nm}^3$.

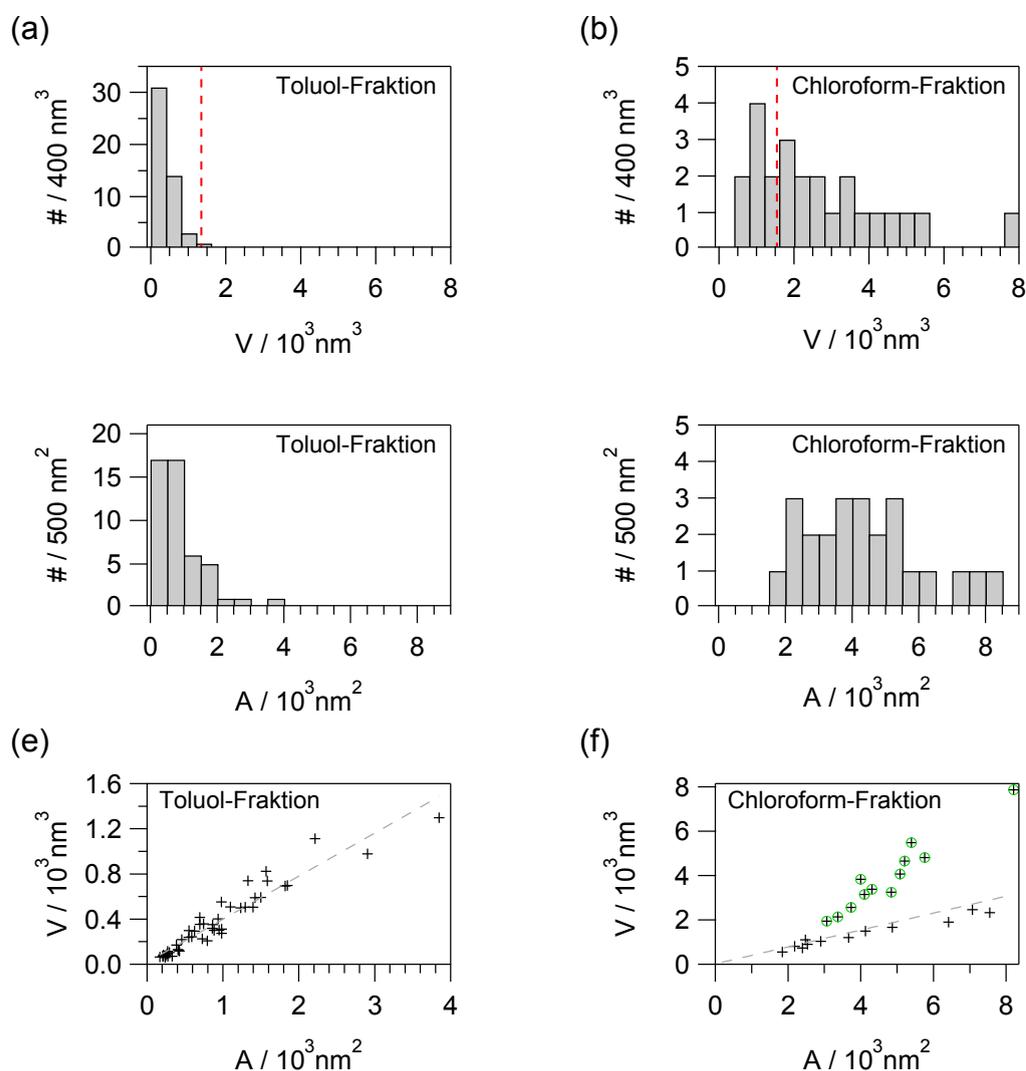


Abbildung 5.17: Verteilungen der aus den Höhenbildern berechneten Volumina (a,b) und Flächen (c,d) einzelner MEH-PPV-Moleküle der Toluol- (links) und Chloroform-Fractionen (rechts). Die roten vertikalen, gestrichelten Linien repräsentieren ein aus der Rechnung 5.9 hervorgehendes erwartetes Volumen für einen kollabierten Polymerknäuel. In (e) und (f) ist jeweils das Volumen gegen die Fläche aufgetragen, deren Verhältnis entspricht der mittleren gemessenen Höhe der Polymerketten. Das klar erkennbare lineare Verhältnis zwischen dem Volumen und Fläche der Moleküle der Toluol-Fraktion wird durch einen linearen Fit visuell unterstützt. Der identische Fit, der aus den Daten in (e) gebildet wurde, ist in (f) als Vergleichshilfe hinzugefügt worden. Die in (f) mit grün farblich hervorgehobenen Datenpunkte entstammen alle aus der gleichen Messreihe, die an einer Probe am gleichen Tag mit der gleichen Rasterkraftmikroskop-Spitze durchgeführt wurde.

Ein ähnliches Bild ergibt sich aus den Verteilungen der Flächen, so dass ein Großteil der zur Verteilung der Flächen beitragenden Moleküle der Toluol-Fraktion bei geringen Werten $A < 1000 \text{ nm}^2$ anzutreffen ist, während die berechneten Flächen der Moleküle der Chloroform-Fraktion ebenfalls über einen breiten Bereich verteilt sind. Die ähnliche Charakteristik der Volumen- und Flächenverteilungen lassen zunächst vermuten, dass sich das gemessene Volumen tendenziell proportional zur gemessenen Fläche verhält, was auf eine konstante mittlere Höhe der untersuchten MEH-PPV-Moleküle schließen lassen würde. Tatsächlich zeigen die Moleküle der Toluol-Fraktion ein nahezu konstantes Verhältnis zwischen dem gemessenen Volumen und ihrer Fläche (siehe Abb. 5.17(e)), das sich in einem hohen

Pearson-Koeffizienten von $r=0.95$ mit $P < 1 \cdot 10^{-5}$ zwischen diesen Größen reflektiert. Die Hälfte der Moleküle der Chloroform-Fraktion besitzen einen mit den Molekülen der Toluol-Fraktion vergleichbaren Quotienten aus Volumen zu Fläche (siehe Abb. 5.17(f)). Diese Moleküle der Chloroform-Fraktion besitzen deshalb ein größeres Volumen als solche der Toluol-Fraktion, da sie eine größere laterale Ausdehnung (bei vergleichbarer mittlerer Höhe) aufweisen. Die andere Hälfte der Moleküle der Chloroform-Fraktion (hervorgehoben mit einer grünen Markierung in Abb. 5.17(f)) zeigt einen Quotienten aus Volumen zu Fläche, der in etwa doppelt so hoch ist verglichen mit den restlichen Molekülen dieser Studie. Es wird angemerkt, dass die Werte dieser Datenpunkte von nur einer Messprobe entstammen, die mit einer Spitze innerhalb eines Tages aufgezeichnet wurden. Es ist daher durchaus möglich, dass dem abweichenden Verhältnis von Volumen zu Fläche dieser Moleküle eine Anomalie in der Aufnahme der Höhenbilder (z. B. besonders gutes Höhensignal aufgrund niedriger kapillarer Wechselwirkung der Spitze mit der Mica-Oberfläche oder aufgrund einer besonders scharfe Spitze) oder in der Probenherstellung zu Grunde liegt. Zumindest zeigt dieser Teil der Moleküle der Chloroform-Fraktion in den spektroskopischen Untersuchungen kein abweichendes Verhalten, was vermuten lässt, dass hierbei die Ursache in den Messbedingungen liegt. Aufgrund der limitierten Statistik der untersuchten Moleküle der Chloroform-Fraktion sowie der fehlenden Kenntnis über die genaue Spitzenform und die Kapillarkräfte kann hier jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden.

An dieser Stelle ist es interessant, die abgeschätzten Volumina der Polymere beider Fraktionen mit ihrem Erwartungswert zu vergleichen. Für ein kollabiertes, kugelförmiges MEH-PPV-Polymerknäuel mit einer Dichte von $\rho \approx 0.8 \text{ g cm}^{-3}$ [318, 319] würde man nach

$$V = \frac{M_w^{\text{PPP}}}{\rho N_A} \quad (5.9)$$

für eine Molmasse $M_w^{\text{PPP}} = 648 \text{ kDa}$ bzw. $M_w^{\text{PPP}} = 744 \text{ kDa}$ ein Volumen von $V = 1350 \text{ nm}^3$ bzw. $V = 1540 \text{ nm}^3$ erwarten. Es muss berücksichtigt werden, dass der Fehler der Volumenbestimmung aus den Höhenbildern eines Rasterkraftmikroskops sehr groß ist. Wie schon in früheren Abschnitten dieser Dissertation diskutiert wurde (siehe Kap. 5.1.2), werden die lateralen Dimensionen in Abhängigkeit der Form des zugrunde liegenden Objekts in den Höhenbildern durch eine Faltung mit der endlichen Größe der Spitze überschätzt und die axialen Dimensionen unterschätzt. Aufgrund der Spitzengröße ist die Annahme naheliegend, dass bei sehr kleinen Strukturen (in der Größenordnung des Spitzendurchmessers) mit einer Höhe im Bereich weniger Nanometer die Überschätzung der lateralen Dimension aufgrund der Faltung mit der Spitzenform der Unterschätzung der Höhe überwiegen sollte und dadurch das gemessene Volumen überschätzt wird. Daher ist es überraschend, dass für fast alle Moleküle der Toluol-Fraktion durchweg ein gegenüber der Erwartung zu geringes Volumen gemessen wurde. Da bei der Berechnung von einem sehr dicht gepackten Polymerknäuel ausgegangen wird, sollte der Erwartungswert eine untere

Grenze der möglichen Volumenwerte darstellen. Im Vergleich dazu zeigen die Moleküle der Chloroform-Fraktion in 2/3 der Fälle ein Volumen, das größer ist als der Erwartungswert für ein dichtgepacktes MEH-PPV-Polymerknäuel.

Das auffällig geringe Volumen, das bei den Molekülen der Toluol-Fraktion beobachtet wurde, könnte dadurch begründet sein, dass bei der topographischen Aufnahme nicht die gesamte Struktur des Moleküls detektiert werden konnte, wodurch das Molekül im Höhenbild nicht komplett sichtbar ist. Es wäre möglich, dass die Polymerketten nach der Überführung von Toluol auf die Mica-Oberfläche in einer Form vorliegen, die sich aus Domänen mit unterschiedlichen Ordnungsgraden zusammensetzen. So könnten Domänen innerhalb des Polymers vorkommen, die einen hohen Ordnungsgrad und eine hohe Moleküldichte aufweisen und dadurch einen detektierbaren Kontrast zum Untergrund im Höhsignal erzeugen, während andere Bereiche aufgrund von einem geringeren Ordnungsgrad und geringerer Dichte keine vom Untergrund differenzierbare Interaktion mit der AFM-Spitze zeigen. Dieses Bild eines Polymers mit verschiedenen Domänen könnte die vorwiegend bei Molekülen der Toluol-Fraktion vorkommenden fragmentierten Strukturen in den Höhenbildern erklären. Die geringe Menge an Fällen (17%) von fragmentierten Strukturen sowie das größere Volumen der Moleküle der Chloroform-Fraktion könnten dann darauf zurückgeführt werden, dass die Polymerstruktur, nach der Überführung aus einer Chloroform-Lösung auf die Mica-Oberfläche, tendenziell in einer raumfüllenden Form auf der Mica-Oberfläche vorliegt, aber eine gleichmäßige Dichteverteilung über die gesamte eingenommene Fläche aufweist.

Die Ursache für den scheinbaren Unterschied in der Konformation der Moleküle beider Fraktionen könnte möglicherweise mit der Lösungsmittelkonformation der MEH-PPV-Moleküle in Verbindung stehen. Nach den Ergebnissen einiger experimenteller und theoretischer Studien [71, 73, 286, 314] erscheint es, dass Chloroform bessere Lösungsmiteleigenschaften für MEH-PPV als Toluol besitzt, die auf einer günstigeren Interaktion der polaren Lösungsmittelmoleküle mit den polaren Seitengruppen des MEH-PPV basieren, so dass das Polymer in Lösung in einer expandierteren Form vorliegt als in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol. Die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels während des Prozesses des *spin coating* kann dazu beitragen, dass die Lösungsmittelkonformation der MEH-PPV-Ketten in gewissem Grad beim Überführen auf die Mica-Oberfläche beibehalten wird. Somit würde MEH-PPV nach dem *spin coating* auf der Oberfläche eine gewisse „Erinnerung“ seiner Lösungsmittelkonformation beibehalten, wodurch eine raumfüllendere Konformation für die Moleküle der Chloroform-Fraktion resultieren könnte. In der Literatur wird in diesem Kontext auch davon berichtet, dass bei der Herstellung von reinen MEH-PPV-Filmen während des *spin coating* bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten aufgrund der hohen Verdampfungsrate des Lösungsmittels die Ketten in ihrer Lösungsmittelkonformation kinetisch gefangen werden [320].

Neben der Lösungsmittelkonformation der MEH-PPV-Moleküle könnte also auch die Probenpräparation mittels des *spin coating* aus verschiedenen Lösungsmitteln mit verantwortlich

für die unterschiedliche Konformationen auf der Oberfläche sein. In einer Studie von Vogelsang et al. [71] wurde beobachtet, dass MEH-PPV-Moleküle, die in einer PMMA-Matrix eingebettet wurden, nach dem *spin coating* einen höheren Ordnungsgrad⁶ besaßen, wenn sie aus einer Toluol-Lösung entstammten bzw. einen geringeren Ordnungsgrad zeigten, wenn sie aus einer Chloroform-Lösung in die Wirtsmatrix überführt wurden. Es wird vermutet, dass aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte beider Lösungsmittel die Verdampfungsrate bei der Probenherstellung aus Chloroform höher ist, wodurch das Molekül mit größerer Wahrscheinlichkeit in einer ungeordneten, d.h. thermodynamisch ungünstigen Konformation eingefangen wird. Dies steht im Gegensatz zu der Tendenz von MEH-PPV, wenn die Chromophordichte hoch ist, geordnete und thermodynamisch günstige Konformationen zu bilden, wie sie bei langkettigen MEH-PPV-Molekülen zu erwarten ist [321]. Demnach könnte die Ausbildung verschiedener struktureller Domänen in den Polymerketten der Moleküle der Toluol-Fraktion auf das partielle „Einfrieren“ thermodynamisch ungünstiger Strukturen basieren, während in anderen Bereichen der Kette die thermodynamisch begünstigten geordneten Strukturen im Zuge der Probenpräparation entstehen. Im Gegensatz dazu ist es denkbar, dass aufgrund des größeren intramolekularen Abstandes der Polymerkettenabschnitte in der Lösungsmittelkonformation die Moleküle der Chloroform-Fraktion, sowie aufgrund der höheren Verdampfungsrate von Chloroform, eine geringere Tendenz zur Ausbildung von geordneten Strukturen zeigen, so dass die in den Höhenbildern observierbaren Strukturen eher der Lösungsmittelkonformation ähneln könnten. Es muss an dieser Stelle jedoch beachtet werden, dass die in der Diskussion erwähnte Arbeit von Vogelsang et al. ausschließlich von MEH-PPV berichtet, das in einer Wirtsmatrix eingebettet war und nicht, wie in dieser Arbeit, frei auf einer Oberfläche vorlag. So kann unter anderem eine Reorientierung des Polymerstrangs nach der Überführung auf die Mica-Oberfläche nicht ausgeschlossen werden, während in einer Wirtsmatrix eine Reorientierung der Kette ohne weitere Energiezuführung, wie z. B. durch Tempern [71], unwahrscheinlich ist.

Trägheitsradius

Die Höhenbildaufnahmen erlauben des Weiteren die Bestimmung des Trägheitsradius R_G . Diese in der Polymerphysik häufig verwendete Größe ist mit der zu Grunde liegenden Polymerkonformation sowie dem intramolekularen Fadenendenabstand bzw. den Segmentlängen - je nach betrachtetem Modell, wie z. B. dem *wormlike chain*-Modell korreliert [322, 323]. Der Trägheitsradius gibt Informationen über die räumliche Massenverteilung des Polymers, genauer definiert ist er der mittlere quadratische Abstand aller Bestandteile des Polymers um deren gemeinsamen Schwerpunkt. Da sich der Trägheitsradius über verschiedene experimentelle Methoden, dazu zählen unter anderem Rasterkraftmikroskopie oder statische Lichtstreuung (SLS), quantifizieren lässt, ist ein Vergleich mit bereits veröffentlichten Literaturdaten möglich. Rückschlüsse auf die Steifigkeit von Polymeren bietet das Verhältnis zwischen dem Trägheitsradius R_G und dem hydrodynamischen Radius

⁶Der Ordnungsgrad wurde anhand von Verteilungen der Modulationstiefe bei polarisationsabhängigen Fluoreszenzmessungen diskutiert [71].

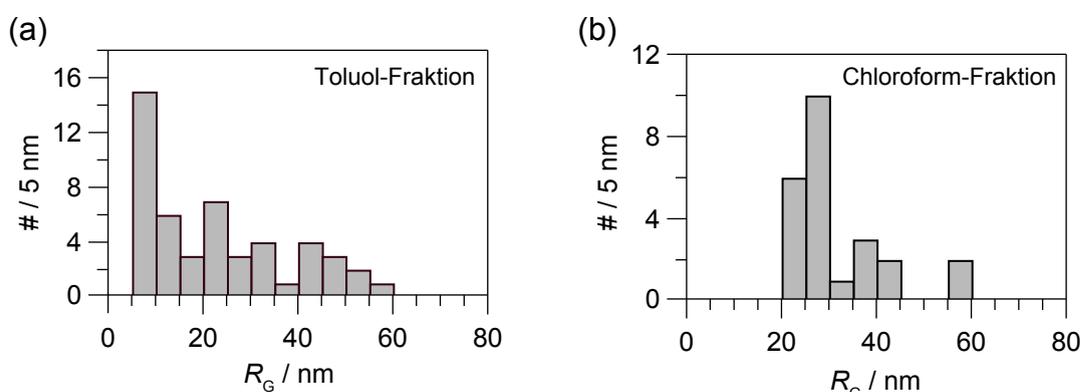


Abbildung 5.18: Trägheitsradienverteilungen der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion (a) und der Chloroform-Fraktion (b).

R_H [324]. Der hydrodynamische Radius R_H eines Partikels entspricht dem Radius einer hypothetischen Kugel, deren Diffusionskoeffizient in einem Lösungsmittel identisch mit dem des Partikels ist. Experimentell ist diese Größe über Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie oder dynamische Lichtstreuung (DLS) zugänglich.

Zur Bestimmung des Trägheitsradius wurde anhand der Höhenbilder zunächst der Schwerpunkt der Polymerkette berechnet. Hierbei ist die Abszissenkomponente des Schwerpunkts R_x definiert als

$$R_x = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M a_{ij} (x_i - x_0) \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M a_{ij} \quad , \quad (5.10)$$

wobei Z die Summe aller Höhensignale des zweidimensionalen Höhenbildes, a_{ij} das Höhensignal bei der Koordinate (x_i, y_j) , N die Pixelzahl entlang der Abszisse und M die Pixelzahl entlang der Ordinate ist. x_0 entspricht der Abszissenkomponente des Ursprungs. Die Bestimmung des Schwerpunkts geht mit der Annahme einher, dass die Dichte des Polymers an allen Stellen identisch ist, so dass die Höheninformation an jedem Punkt proportional zum Gewicht steht. Die Berechnung der Ordinatenkomponente des Schwerpunkts R_y wurde analog zu Gleichung 5.10 durchgeführt. An dieser Stelle wurde lediglich der Term $(x_i - x_0)$ durch $(y_j - y_0)$ ersetzt. Zur Berechnung des Quadrats des Trägheitsradius wurde folgende Gleichung verwendet

$$R_G^2 = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M a_{ij} \left((x_i - R_x)^2 + (y_j - R_y)^2 \right) \quad . \quad (5.11)$$

Die daraus erhaltenen Trägheitsradienverteilungen der Moleküle der Toluol- und Chloroform-Fraktion sind in Abbildung 5.18 zusammengefasst. Es muss beachtet werden, dass für die Fälle, in denen eine fragmentierte Struktur im Höhenbild vorlag, der Trägheitsradius von der Gesamtstruktur und nicht von jedem Fragment einzeln bestimmt wurde. Die Verteilung

der Trägheitsradien der Moleküle der Toluol-Fraktion ist gegenüber der entsprechenden Verteilung der Moleküle der Chloroform-Fraktion breiter gefächert und zeigt ein Maximum bei Trägheitsradien im Bereich zwischen 5 nm und 10 nm. Der Mittelwert der Trägheitsradien aus der Toluol-Fraktion beträgt 22 nm mit einer Standardabweichung von 15 nm. Im Kontrast zentrieren sich die Trägheitsradien der Moleküle der Chloroform-Fraktion hauptsächlich um ihren Mittelwert von 31 nm, wodurch trotz weniger Daten eine vergleichsweise niedrige Standardabweichung von 10 nm resultiert. Der durchschnittlich größere Trägheitsradius der Moleküle der Chloroform-Fraktion ist aufgrund des größeren Volumens sowie der größeren, auf die Oberfläche projizierten, Fläche (siehe Abb. 5.17) erwartet und bestätigt die Annahme, dass der observable Teil der Molekülstruktur der Polymerstränge in einer raumfüllenderen Form vorliegt als bei solchen, die aus einer Toluol-Lösung hergestellt wurden. Zum Vergleich der Konformation der Moleküle auf der Mica-Oberfläche mit der Lösungsmittelkonformation wurden FCS-Messungen am Max Planck-Institut von Dr. K. Koynov für Polymerforschung durchgeführt, welcher bereits über das vom Lösungsmittel abhängige Verhalten hydrodynamischer Radien von MEH-PPV publizierte [73]. Dazu wurden Polymerlösungen in Toluol und Chloroform vermessen, die aus beiden MEH-PPV-Fraktionen hergestellt wurden.

Die aus den FCS-Messungen erhaltenen hydrodynamischen Radien sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Demnach wurden bei den Molekülen der Fraktion 12/12 (Toluol-Fraktion) in Toluol ein $R_H = 13.1$ nm und bei den Moleküle der Fraktion 04/13 (Chloroform-Fraktion) in Chloroform ein $R_H = 19.7$ nm gefunden. Der größere hydrodynamische Radius der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion ist anteilig auf die etwas größere Polymermasse der Chloroform-Fraktion, aber mit großer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich auf die für MEH-PPV günstigere Lösungseigenschaft von Chloroform zurückzuführen, so dass, wie bereits schon an anderer Stelle beobachtet wurde [73], MEH-PPV-Moleküle in einer Chloroform-Lösung in einer raumfüllenderen Form vorliegen als in einer Toluol-Lösung. Die bessere Lösungsmittelqualität von Chloroform ist aufgrund der Zunahme des hydrodynamischen Radius erkennbar, wenn die Moleküle in Chloroform statt in Toluol gelöst sind. Der leicht größere hydrodynamische Radius der Polymere der Fraktion 12/12 in Chloroform verglichen mit dem in Toluol folgt einem bereits publizierten Trend [73], der bei MEH-PPV-Ketten mit einer Molmasse von $M_n^{PS} = 100$ kDa beobachtet wurde (siehe Tabelle 5.6). Hingegen erscheint der hydrodynamische Radius der Moleküle der Fraktion 04/13 (Chloroform-Fraktion) in Toluol mit $R_H = 8.9$ nm auffällig gering, obwohl diese

Tabelle 5.5: Hydrodynamische Radien für die beiden in dieser Arbeit verwendeten Fraktionen von MEH-PPV. Die Bestimmung der Radien wurde mittels FCS-Messungen in Abhängigkeit zweier Lösungsmittel durchgeführt. Die für den Vergleich mit den AFM-Experimenten relevanten Radien sind grau hervorgehoben.

Fraktion	M_w^{PPP}	R_H^{Toluol} / nm	$R_H^{Chloroform}$ / nm
Fraktion 12/12	648 kDa	13.1	16.5
Fraktion 04/13	744 kDa	8.9	19.7

Tabelle 5.6: Literatursammlung von Trägheitsradien und hydrodynamischen Radien langkettiger MEH-PPV-Molekülen, die experimentell (in Lösung) oder auf Grundlage von Simulationen bestimmt wurden. Wenn die Information vorhanden war, ist bei der Molmasse angegeben, um welches Molmassenmittel es sich handelt und gegen welchen Polymerstandard die Molmassenbestimmung durchgeführt wurde. Die mit ^a gekennzeichneten Methoden sind Molekulardynamik-Simulationen, die auf einem *coarse-grained*-Modell basieren.

Molmasse / kDa	Lösungsmittel	R_G / nm	R_H / nm	Methode	Referenz
M_n^{PS} : 100	Toluol	-	6.75	FCS	[73]
M_n^{PS} : 100	Chloroform	-	7.1	FCS	[73]
M : 535	THF	-	12.5	DLS	[75]
M : 535	Chlorbenzol	-	21.5	DLS	[75]
M_w : 611	p-Xylol	52.4	-	SLS	[76]
M_w : 611	p-Xylol	-	35.9	DLS	[76]
M : 260	THF	41	-	MD ^a	[325]
M_n : 541	k. A.	15-47	-	MD ^a	[287, 292]
M_n : 1440	k. A.	26-80	-	MD ^a	[287, 292]

Moleküle eine im Durchschnitt größere Molekülmasse besitzen sollten als die Moleküle der Fraktion 12/12. Die Ursache dieses Messwerts konnte bis jetzt noch nicht geklärt werden.

Der Trägheitsradius für die in dieser Arbeit untersuchten MEH-PPV-Moleküle in Lösung kann aus den experimentell bestimmten hydrodynamischen Radien berechnet werden, wenn das Verhältnis der beiden Größen zueinander bekannt ist. Dieses Verhältnis ist auf Grundlage von statischen und dynamischen Lichtstreuexperimenten für MEH-PPV-Moleküle (M : 611 kDa) in p-Xylol zu $R_G/R_H = 1.46$ bestimmt worden [76]. Aufgrund der mit Fraktion 12/12 und Fraktion 04/13 vergleichbaren Molmasse des dort untersuchten MEH-PPV-Polymers sowie einem wahrscheinlich ähnlichen Lösungsverhalten von p-Xylol verglichen mit Toluol wurde das Verhältnis von $R_G/R_H = 1.46$ für einen groben Vergleich zwischen den aus verschiedenen Experimenten gewonnenen hydrodynamischen Radien und Trägheitsradien für die in dieser Arbeit untersuchten MEH-PPV-Moleküle verwendet. Basierend auf den hydrodynamischen Radien erhält man somit für die MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion in Toluol-Lösung einen geschätzten Trägheitsradius von $R_G^{\text{gesch.}} \approx 19.1$ nm und für die Moleküle der Chloroform-Fraktion in Chloroform-Lösung ein $R_G^{\text{gesch.}} \approx 28.8$ nm. Diese beiden geschätzten Trägheitsradien erscheinen den gemittelten Trägheitsradien der MEH-PPV-Moleküle der beiden Fraktionen auf Mica ähnlich, die anhand der Höhenbildaufnahmen zu $\bar{R}_G^{\text{Toluol}} = 22.3$ nm und $\bar{R}_G^{\text{Chlor.}} = 31.2$ nm bestimmt wurden. Die Ähnlichkeit dieser Werte zueinander würde vermuten lassen, dass die Polymere ihre Lösungsmittelkonformation auch nach der Probenpräparation auf der Oberfläche teilweise beibehalten wie es bereits im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde. Es muss jedoch beachtet werden, dass insbesondere bei den Molekülen der Toluol-Fraktion in den Höhenbildern dem Anschein nach nicht die gesamte Polymerkette sichtbar ist und die daraus erhaltenen Strukturinformationen daher mit Vorsicht behandelt werden müssen.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 5.6 die Literaturdaten zu experimentell ermittelten oder aus Simulationen stammenden hydrodynamischen Radien und Trägheitsradien von verschieden langen MEH-PPV-Polymeren in verschiedenen Umgebungen zusammengefasst. Dabei wurden nur Studien berücksichtigt, die an MEH-PPV-Ketten durchgeführt wurden, die eine ähnliche Molmasse besaßen wie die beiden verwendeten Fraktionen. Es ist zu berücksichtigen, dass ein Vergleich mit den in Tabelle 5.6 zusammengetragenen Radien mitunter schwierig ist, da in den meisten Studien wichtige Angaben fehlen wie z. B. über den Typ des Molmassenmittels, gegen welchen Polymerstandard die Molmasse bestimmt wurde oder ob das Polymer vor seiner Untersuchung fraktioniert wurde.

Abschließend wird hier noch angemerkt, dass es aufgrund der geringen Statistik nicht komplett ausgeschlossen werden kann, dass die beobachteten strukturellen Unterschiede auf leicht abweichende Messbedingungen an einzelnen Versuchstagen zurückgeführt werden könnten. Es ist denkbar, dass eine Differenz in der relativen Luftfeuchtigkeit zwischen den zeitlich versetzten Messreihen der beiden Fraktionen einen deutlichen Einfluss auf den Kontrast der MEH-PPV-Moleküle in den Höhenbildern ausgeübt hat. Ebenso vorstellbar ist die Möglichkeit, dass bei den Messungen der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion im Vergleich zu den analogen Messungen der Moleküle der Toluol-Fraktion AFM-Spitzen mit leicht geringeren Spitzenradien eingesetzt wurden. Solche Umstände könnten dazu führen, dass Moleküle, die eigentlich keine signifikanten strukturellen Unterschiede aufweisen, auf den Höhenbildern unterschiedlich erscheinen würden. Der Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften zwischen den MEH-PPV-Molekülen beider Fraktionen könnte hierbei hilfreich sein. Falls tatsächlich strukturelle Unterschiede existieren sollten, so könnten darauf beruhende Differenzen im photophysikalischen Verhalten durch die optische Spektroskopie aufgedeckt werden. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sowie die darauf aufbauende Diskussion befinden sich im nächsten Abschnitt.

5.2.3 Spektroskopische Eigenschaften der MEH-PPV-Moleküle

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung der MEH-PPV-Moleküle präsentiert, deren strukturelle Eigenschaften bereits im vorherigen Kapitel diskutiert wurden. Die MEH-PPV-Moleküle der Toluol- und Chloroform-Fraktion wurden zunächst mit einer Wellenlänge von 470 nm (gepulster Betrieb) angeregt, bevor auf eine andere Anregungsquelle mit 488 nm (Dauerstrich-Betrieb) gewechselt wurde. Aufgrund von schnellem Photobleichen während der Untersuchung der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion wurde versucht, durch den Wechsel von einem gepulsten Laser auf einen Dauerstrichlaser dem Photobleichen entgegenzuwirken. Die Anregungsleistung der Laserquellen wurde so eingestellt, dass vor dem Objektiv Leistungen zwischen 100 nW und 500 nW gemessen wurden. Die entsprechende Bestrahlungsstärke der MEH-PPV-Moleküle innerhalb des fokussierten Laserstrahls betrug zwischen 40 W/cm^2 und 200 W/cm^2 . Die Emissionsspektren einzelner MEH-PPV Moleküle wurden mit einer Integrationszeit von 5 s aufgezeichnet. In den meisten Fällen blichen die MEH-PPV Moleküle

schon innerhalb dieser Zeit, so dass es nicht möglich war, Serien von Emissionsspektren aufzunehmen.

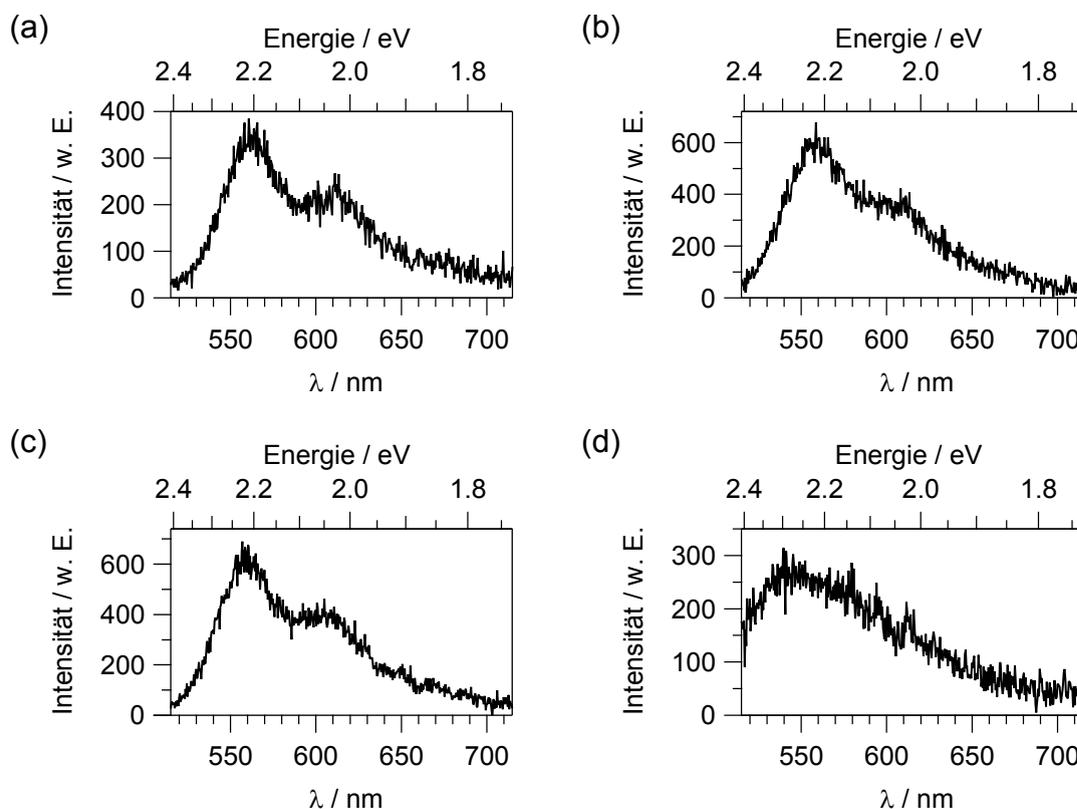


Abbildung 5.19: Eine Selektion an Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Molekülen auf Mica aus der Toluol-Fraktion. In 61% der Fälle zeigten die MEH-PPV-Moleküle, wie anhand der Beispiele (a)-(c) dargestellt, eine strukturierte Spektrenform. Die Minderheit der Emissionsspektren (Beispiel in (d)) wies eine verbreiterte und unstrukturierte Form auf (λ_{Anr} : 470 nm, t_{int} : 5 s, I_0 : 100 W/cm² (a), 82 W/cm² (b,c) und 65 W/cm² (d)).

Vergleicht man die Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Moleküle, die aus einer Toluol-Lösung stammen, mit denen von MEH-PPV-Molekülen aus einer Chloroform-Lösung, so lässt sich ein unterschiedliches Erscheinungsbild erkennen. Während 61% der Einzelmolekülspektren der Toluol-Fraktion (siehe Abb. 5.19(a)-(c)) eine klar strukturierte Spektrenform mit einer gegenüber dem Emissionsmaximum um ca. 45 nm verschobenen erkennbaren Seitenbande aufweisen, treten solche Spektrenformen bei MEH-PPV-Molekülen aus einer Chloroform-Lösung (siehe Abb. 5.20(c)-(d)) bei nur 37% der Moleküle auf. Die restlichen 39% der Spektren der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion bzw. 63% der Spektren der Chloroform-Fraktion sind geprägt von einer breiten und unstrukturierten Form, wie sie in Abb. 5.19(d) und 5.20(a)-(b) zu sehen sind. Bei den unstrukturierten Emissionsspektren fällt zudem auf, dass im Gegensatz zu den strukturierten Spektren ein gesteigener Anteil der Emission aus dem energiereicheren Spektralbereich des Emissionsspektrums (< 540 nm) stammt. Zur Bestimmung der spektralen Lage der Emissionsmaxima wurden die Maxima der Emissionsbande mit einer Gauß-Funktion angepasst. In den Verteilungen der Emissionsmaxima der 48 MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion und der 24 Moleküle der Chloroform-Fraktion (siehe Abb. 5.21) sind keine signifikanten Unterschiede beobachtbar.

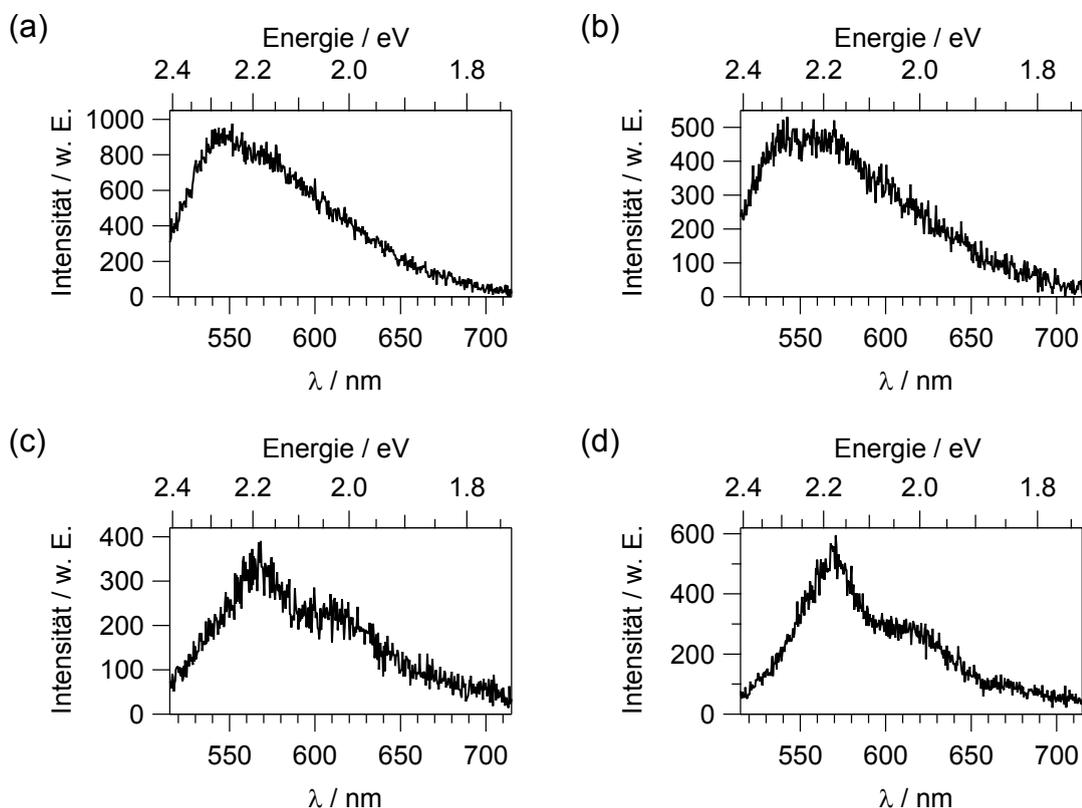


Abbildung 5.20: Eine Selektion an Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Molekülen auf Mica aus der Chloroform-Fraktion. Im Gegensatz zu den Molekülen aus der Toluol-Fraktion zeigen die meisten MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion (ca. 60%) eine breite und unstrukturierte Form auf (a-b). In 40% der Fälle (c-d) zeigen die Emissionsspektren Seitenbanden und gelten damit als strukturiert (λ_{Anr} : 488 nm, t_{int} : 5 s, I_0 : 75 W/cm² (a), 160 W/cm² (b), 140 W/cm² (c) und 42 W/cm² (d)).

Die Mittelwerte der beiden Verteilungen liegen jeweils bei 557 nm und sind damit mit der spektralen Position des Ensemble-Maximums in Lösung bei 555 nm vergleichbar (siehe Kap. 4.3.3).

Obwohl der Großteil der Emissionsspektren der Chloroform-Fraktion verbreitert ist und höherenergetische Anteile im Spektrum besitzt, gibt es statistisch gesehen keinen Unterschied in der spektralen Lage des Emissionsmaximums im Vergleich mit den MEH-PPV-Molekülen der Toluol-Fraktion. Ein Grund hierfür neben der limitierten Statistik könnte die erhöhte Schwierigkeit der Lokalisierung des Emissionsmaximums beim Anpassen mit einer Gaußfunktion an die unstrukturierten Spektren sein. Die unstrukturierten Spektren erschweren darüber hinaus die Bestimmung der Emissionsbandenbreite. Um dennoch einen Trend über die Emissionsbandenbreite erhalten zu können, wurden die Emissionsspektren mit einer Faltung aus einer asymmetrischen Gauß-Funktion

$$f(x) = \begin{cases} A \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma_1}\right)^2\right) & \text{für } x < x_0 \\ A \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma_2}\right)^2\right) & \text{für } x \geq x_0 \end{cases} \quad (5.12)$$

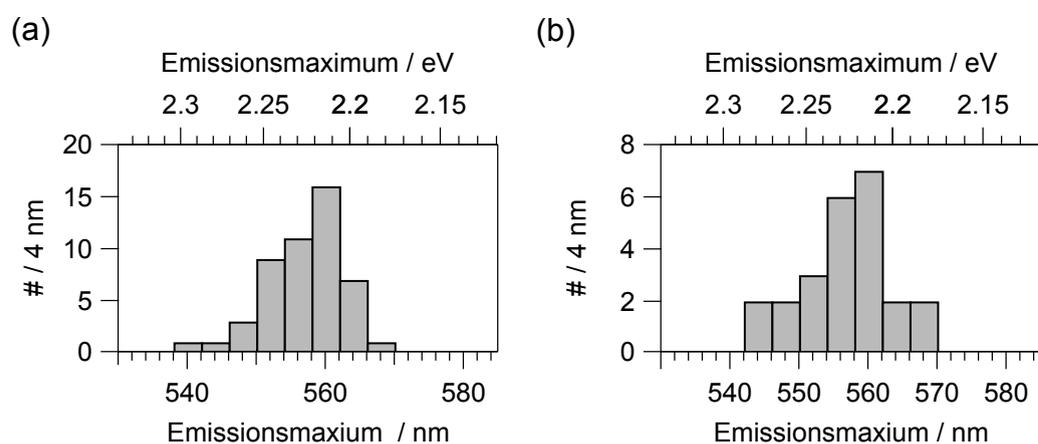


Abbildung 5.21: Verteilungen der Emissionsmaxima von 48 MEH-PPV-Molekülen der Toluol-Fraktion (a) und 24 MEH-PPV-Molekülen der Chloroform-Fraktion (b). Die Mittelwerte der Verteilungen liegen jeweils bei 557 nm (2.23 eV) mit einer Standardabweichung von 5.6 nm (0.02 eV) (a) bzw. 6.8 nm (0.03 eV) (b).

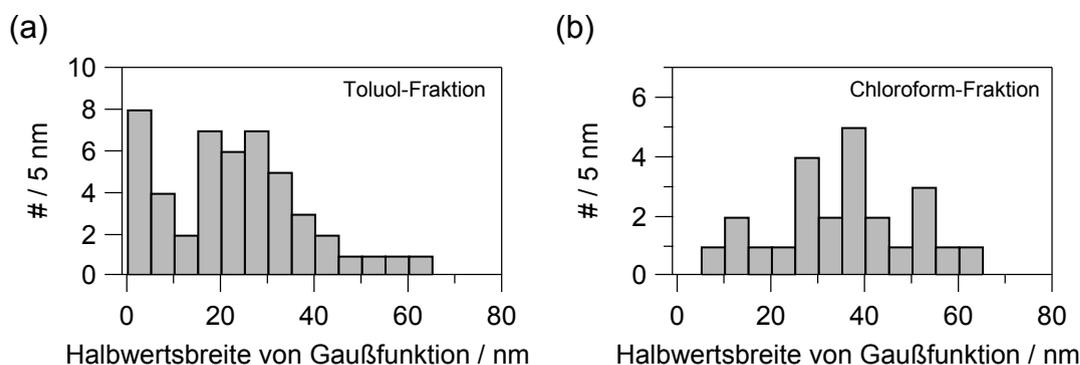


Abbildung 5.22: Verteilung der Halbwertsbreiten der asymmetrischen Gaußfunktionen, die für die Anpassung an die Emissionsspektren in Form einer Faltung mit einem strukturierten Emissionsspektrum verwendet wurden.

mit dem geglätteten strukturiertesten MEH-PPV-Spektrum (siehe Abb. 5.19(c)) angepasst. Die aus der asymmetrischen Gaußfunktion erhaltene Halbwertsbreite kann näherungsweise als Maß für die Emissionsbandenbreite aufgefasst werden und erlaubt dadurch einen quantitativen Vergleich zwischen den Molekülen der Toluol- und Chloroform-Fraktion, der über die Bezeichnung „strukturiert“ und „unstrukturiert“ hinausgeht. Trotz der geringen Stichprobe ist anhand der Verteilungen der Halbwertsbreiten (siehe Abb. 5.22) zu sehen, dass die Emissionsspektren der Moleküle der Chloroform-Fraktion dazu neigen, breiter zu sein als die der Toluol-Fraktion.

Die verbreiterten Spektren deuten auf eine gleichzeitige Emission von mehreren Chromophorsegmenten mit unterschiedlichen Übergangsenergien hin. Diese Beobachtung ist ein starkes Indiz für einen ineffizienten Energietransfer zwischen den einzelnen Segmenten, der auf eine große räumliche Trennung zwischen diesen innerhalb der Kette zurückgeführt werden könnte. Eine größere räumliche Trennung zwischen verschiedenen Abschnitten der MEH-PPV-Kette, wie es z. B. in einer expandierten Form eintreten könnte, begünstigt darüber hinaus, dass die verschiedenen Kettenabschnitte in unabhängigen Konformationen vorliegen, wodurch unterschiedlich lange Chromophorsegmente mit voneinander

abweichenden Übergangsenergien resultieren können. Die Emissionsspektren der MEH-PPV-Moleküle der Toluol- und der Chloroform-Fraktion können dahingehend interpretiert werden, dass anscheinend die Moleküle der Chloroform-Fraktion verstärkt die Tendenz zeigen, höher- und niederenergetische Kettenbereiche zu besitzen, die aufgrund großer intramolekularer Abstände gleichzeitig und unabhängig voneinander emittieren können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass innerhalb der Moleküle, deren Spektren keine Verbreiterung zeigen bzw. höherenergetische Anteile aufweisen, trotzdem Bereiche mit Chromophoren mit kurzen Konjugationslängen existieren, die aufgrund eines effizienten Energietransfers nicht in den Spektren sichtbar sind. Anhand dieser Beobachtung erscheint es als wahrscheinlich, dass die Moleküle in den Proben, die aus einer Chloroform-Lösung präpariert wurden, eine raumfüllendere Form auf der Mica-Oberfläche besitzen als die Moleküle aus der Toluol-Fraktion, was bereits im vorherigen Kapitel auf Grundlage der Ergebnisse der Untersuchungen der Struktur vermutet wurde. In diesem Zusammenhang wurde angenommen, dass die nach FCS-Messungen bestätigte expandiertere Lösungsmittelkonformation der MEH-PPV-Moleküle in Chloroform während des *spin coating*-Prozesses teilweise erhalten bleibt, wodurch der Unterschied der Lösungsmittelkonformationen beider Fraktionen auch in der Konformation der Polymere auf der Oberfläche vorzufinden ist.

Des Weiteren wurde auch spekuliert, dass Chloroform beim Prozess des *spin coating* aufgrund seiner höheren Flüchtigkeit schneller evaporiert als Toluol und dadurch das Einfangen thermodynamisch ungünstiger Konformationen von MEH-PPV bei der Überführung auf die Mica-Oberfläche zusätzlich begünstigt. Diese thermodynamisch ungünstigen Konformationen könnten eine erhöhte Anzahl an Torsionen entlang der Polymerkette zur Folge haben, die für die Bildung kurzer Chromophorsegmente verantwortlich sind, die daraufhin in den Emissionsspektren als höherenergetischer Beitrag bzw. als Verbreiterung zu sehen sind. Natürlich muss der intramolekulare Abstand zu längeren Chromophorsegmenten groß genug sein, dass der Energietransfer zwischen ihnen ineffizient ist, um die Emission des kürzeren Chromophorsegments beobachten zu können. Die verbreiterten Spektren bzw. die höherenergetischen Anteile in der Emission könnten auch ein Resultat einer partiellen Photooxidation der langen Chromophorsegmente sein [281, 286], so dass ein effektiver Energietransfer von Chromophoren mit kürzeren Konjugationslängen zu den photooxidierten Segmenten nicht mehr stattfinden kann und die Exzitonen sowohl in nieder- als auch in höherenergetischen Chromophoren strahlend rekombinieren können. Insbesondere da ein schnelles Photobleichen der MEH-PPV-Fluoreszenz in den Experimenten beobachtet wurde, kann diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden. Warum jedoch eine Photooxidation verstärkt bei den Molekülen der Chloroform-Fraktion eintreten würde, ist unklar.

Ein weiteres Merkmal der Fluoreszenz, das einen Rückschluss auf konformelle Unterschiede ermöglichen kann und im Rahmen dieses Projekts untersucht wurde, ist die Fluoreszenzintensität der einzelnen MEH-PPV-Moleküle. Die Fluoreszenzintensität der einzelnen MEH-PPV-Moleküle wurde hierfür nach Abzug des Untergrunds durch Integration der Fluoreszenzspots über eine Fläche im Mittel von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ bestimmt. Diese Intensitäten wurden daraufhin mit der Integrationszeit pro Pixel und der Anregungsleistung normiert.

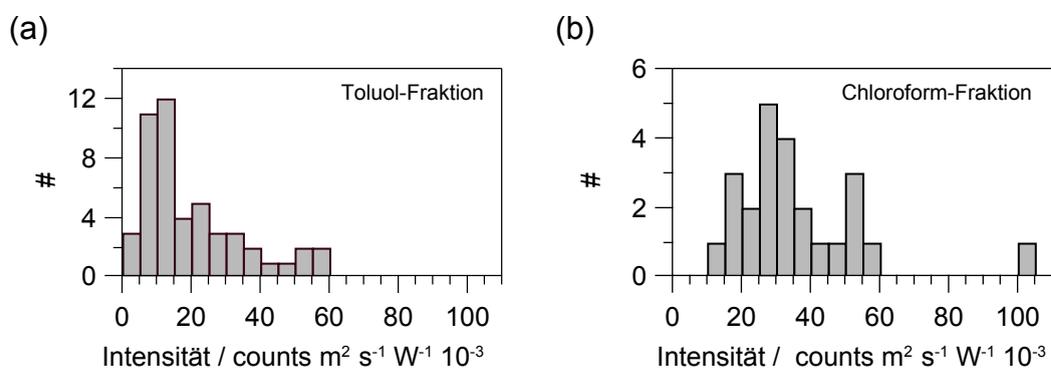


Abbildung 5.23: Verteilung der integrierten Intensitäten der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion (a) und der Chloroform-Fraktion (b), die über Integration des Fluoreszenzsignals der Spots in den Fluoreszenzbildern gewonnen wurden.

Die Verteilungen der integrierten Intensitäten aller MEH-PPV-Moleküle der Toluol- und Chloroform-Fraktion, die strukturell und spektroskopisch charakterisierbar waren, sind in Abbildung 5.23 zu sehen. Anhand dieser Verteilungen ist erkennbar, dass MEH-PPV-Moleküle, die aus einer Chloroform-Lösung entstammen, tendenziell eine höhere Intensität aufweisen als die Polymere der Toluol-Fraktion. Der Mittelwert der Intensitätsverteilung beträgt für die Moleküle der Toluol-Fraktion $\bar{I} = 0.020 \frac{\text{counts m}^2}{\text{sW}}$ mit einer Standardabweichung von $0.014 \frac{\text{counts m}^2}{\text{sW}}$. Die Moleküle der Chloroform-Fraktion zeigen dagegen einen mittleren integrierten Intensitätswert von $\bar{I} = 0.036 \frac{\text{counts m}^2}{\text{sW}}$ mit einer Standardabweichung von $0.019 \frac{\text{counts m}^2}{\text{sW}}$.

In der Literatur wird eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konformation der Polymerkette im Zusammenhang mit Fluoreszenzquenchern bzw. dunklen Regionen innerhalb der Polymerkette diskutiert, bei welchen eine nicht-strahlende Rekombination des Exzitons verstärkt stattfinden kann [326–328]. Eine mögliche Ursache für das Fluoreszenzquenchen wird mit einer Ladungstrennung infolge eines Elektronentransfers vom Polymer zu Luftsauerstoff assoziiert [326].

Nach einer aktuellen Studie [328] zeigt MEH-PPV ($M_w = 168$ kDa, $PD = 2.1$) in Einzelmolekülexperimenten eine Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von dem für die Probenpräparation verwendeten Lösungsmittel. So wurde von einem höheren Fluoreszenzsignal berichtet, wenn die MEH-PPV-Moleküle aus einer Chloroform-Lösung entstammten im Vergleich zu MEH-PPV-Molekülen, die vor der Probenpräparation in einer Toluol-Lösung vorlagen. Als Begründung dafür wurde eine raumfüllende Konformation des MEH-PPV-Strangs vermutet, die durch die bessere Lösungseigenschaft des Chloroforms zustande kommen soll. Aufgrund der größeren intramolekularen Abstände zwischen den einzelnen Chromophoren sei ein Energietransfer zu einem Fluoreszenzquencher innerhalb der Polymerkette weniger wahrscheinlich als im Vergleich zu einer geordneten Kettenkonformation, bei welcher ein Energietransfer wegen der verhältnismäßigen hohen Chromophordichte zu einem potentiellen Fluoreszenzquencher begünstigt wird. Durch einen Energietransfer zu einem Fluoreszenzquencher wird eine strahlende Rekombination des Exzitons verhindert,

wodurch sich die effektive Quantenausbeute des Polymers erniedrigt und es folglich ein geringeres Fluoreszenzsignal aufweist. In einer weiteren Studie [327] wurde eine dazu ähnliche Beobachtung aufgestellt. Dort zeigten einzelne MEH-PPV-Moleküle ($M_W = 52$ kDa, PD = 1.4 und $M_W = 1680$ kDa, PD = 1.2), die in einer Polystyrol-Matrix vorlagen, ein leicht stärkeres Fluoreszenzsignal verglichen mit solchen, die in einer PMMA-Matrix eingebettet waren. Auch hier wurde argumentiert, dass der Intensitätsunterschied mit einer raumfüllenden Form des MEH-PPVs in Polystyrol im Zusammenhang steht, die auf einer günstigeren Wechselwirkung des Polymers mit der Polystyrol-Matrix beruht.

Die Beobachtungen der beiden genannten Studien sind konsistent mit den Ergebnissen, die in dieser Dissertation gefunden wurden. So konnte bei solchen Molekülen ebenfalls eine erhöhte Fluoreszenz beobachtet werden, die vor der Probenpräparation in einem Lösungsmittel mit scheinbar besseren Lösungseigenschaften vorlagen. Das Verhältnis zwischen den Mittelwerten der Intensitätsverteilungen (siehe Abb. 5.23) ist vergleichbar mit dem Verhältnis der mittleren Intensitätsunterschiede in der bereits oben erwähnten Studie [328] von einzelnen MEH-PPV-Molekülen in einer PS-Matrix, die entweder aus einer Toluol- oder Chloroform-Lösung entstammen ($I_{\text{mittel}}(\text{Chloroform}) = 1413$ w. E. und $I_{\text{mittel}}(\text{Toluol}) = 652$ w. E. [328]). Unter der Voraussetzung, dass die Fluoreszenzintensität mit der räumlichen Struktur im Zusammenhang steht und zwar in dem Sinne, dass eine kompakte und geordnete Kettenform einen Energietransfer zu einem potentiellen Fluoreszenzquencher innerhalb der Kette begünstigt, würden die Ergebnisse der Intensitätsunterschiede in das bereits vorhandene Bild passen: Nach der Präparation aus Chloroform liegen die Moleküle in einer raumfüllenden und ungeordneten Form vor, während die Moleküle aus der Toluol-Lösung auf der Mica-Oberfläche eher eine kompakte und geordnete Struktur einnehmen.

Eine hierzu konträre Beobachtung findet sich in einer Studie [286], bei welcher einzelne MEH-PPV-Moleküle ($M_W = 1000$ kDa, PD = 7.6) auf einer Glasoberfläche unter einem Polyvinylbutyralfilm spektroskopisch untersucht wurden. Die dort präsentierten Fluoreszenzbilder, -transienten und Emissionsspektren lassen zumindest für die gezeigten Beispiele darauf schließen, dass MEH-PPV-Moleküle mit einer von den Autoren vermuteten expandierten Form (aus einer Chloroform-Lösung) ein niedrigeres Fluoreszenzsignal zeigen als solche, die eine vermutliche kompaktere Form (aus einer Toluol-Lösung) besitzen sollen. Die Autoren merken jedoch selbst an, dass die beobachteten Intensitätsunterschiede in den Fluoreszenzbildern vermutlich mit der überaus hohen Größendispersion von PD = 7.6 im Zusammenhang stehen. Daher erscheint es möglich, dass die Intensitätsunterschiede innerhalb der dort gezeigten Fluoreszenzbilder, -transienten und Emissionsspektren zwischen den MEH-PPV-Molekülen nicht aus der Konformation, sondern aus der Polymergröße und damit verbunden aus der großen Differenz der Anzahl der Chromophore resultieren.

Eine kritische Betrachtung der hier vorgestellten Ergebnisse muss mit Hinblick auf die leicht unterschiedlichen Molmassen beider Fraktionen und die Wellenlängen der verwendeten Anregungsquellen durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, dass eine erhöhte Intensität die Folge einer höheren mittleren Molmasse der Chloroform-Fraktion und der damit verbunde-

nen höheren Anzahl an Chromophoren ist (M_w^{PS} (Chloroform-Fraktion) = 1860 kDa und M_w^{PS} (Toluol-Fraktion) = 1620 kDa). Ein weiterer Faktor für ein höheres Fluoreszenzsignal der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion kann auch die höhere Absorption des MEH-PPV bei einer Anregung mit 488 nm verglichen mit der Anregung der Moleküle der Toluol-Fraktion bei 470 nm sein (siehe Ensemblespektrum in Abb. 4.24 auf S. 111). Es erscheint jedoch eher unwahrscheinlich, dass diese beiden Faktoren eine nahezu doppelt so intensive Fluoreszenz bei den Molekülen der Chloroform-Fraktion zur Folge haben, da im Mittel die MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion nur 15% mehr Chromophore besitzen und der Absorptionskoeffizient bei 488 nm nur 23% größer ist als bei 470 nm. Es wird angemerkt, dass zur Zeit dieser Dissertation noch unklar ist, ob die Fluoreszenzintensität von MEH-PPV linear mit der Kettenlänge steigt. So wird in der Literatur sowohl von einem linearen [292] als auch von einem nicht linearen Zusammenhang [327] berichtet. Das nicht lineare Verhalten wurde auf eine Ausbildung von dunklen Regionen innerhalb der Polymerkette zurückgeführt, wodurch ein großer Anteil der Chromophorsegmente bei längeren Polymerketten inaktiv sein sollen.

Ein weiterer Faktor, der bei der Diskussion der Ergebnisse der Fluoreszenzintensitäten beachtet werden muss, steht im Zusammenhang mit dem Alter der verwendeten Stammlösung. Während die MEH-PPV-Proben der Chloroform-Fraktion innerhalb weniger Wochen nach der Fraktionierung der Ursubstanz präpariert und untersucht wurden, lag zwischen der Fraktionierung der Ursubstanz und der Präparation bzw. Untersuchung der Proben der Toluol-Fraktion ein Zeitraum von ungefähr drei Monaten. Die Toluol-Fraktion wurde chronologisch betrachtet zuerst untersucht und es bedurfte eines längeren Versuchszeitraums, bis die experimentellen Hürden überwunden wurden, damit die MEH-PPV-Polymerketten mit dem Rasterkraftmikroskop auf der Mica-Oberfläche identifiziert werden konnten. Für die Proben der Chloroform-Fraktion hingegen konnten die Messungen in einem kürzeren Zeitfenster nach der Fraktionierung der Ursubstanz durchgeführt werden. Aus diesem Grund kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Toluol-Stammlösung durch Kontakt mit Luftsauerstoff und Licht über einen längeren Zeitraum stärker „gealtert“ war als die Stammlösung der Chloroform-Fraktion, wodurch schon ein Teil der Chromophorsegmente bereits vor den Einzelmolekülexperimenten durch Photooxidation nicht mehr fluoreszenzfähig gewesen sein könnten.

5.2.4 Vergleich zwischen strukturellen & photophysikalischen Eigenschaften

Die Diskussion der Ergebnisse der strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften der MEH-PPV-Moleküle schließt mit der Gegenüberstellung der aus den rasterkraftmikroskopischen und spektroskopischen Messungen gewonnenen Daten. Hierzu werden zunächst die aus den verschiedenen Messdaten gewonnenen Größen innerhalb einer Polymerfraktion direkt miteinander verglichen, um eine mögliche Korrelation zwischen diesen Größen festzustellen. Für die Moleküle der Toluol-Fraktion sind die Gegenüberstellungen in Abb. 5.24 zusammengefasst, für die Moleküle der Chloroform-Fraktion in Abb. 5.25. Im Speziellen

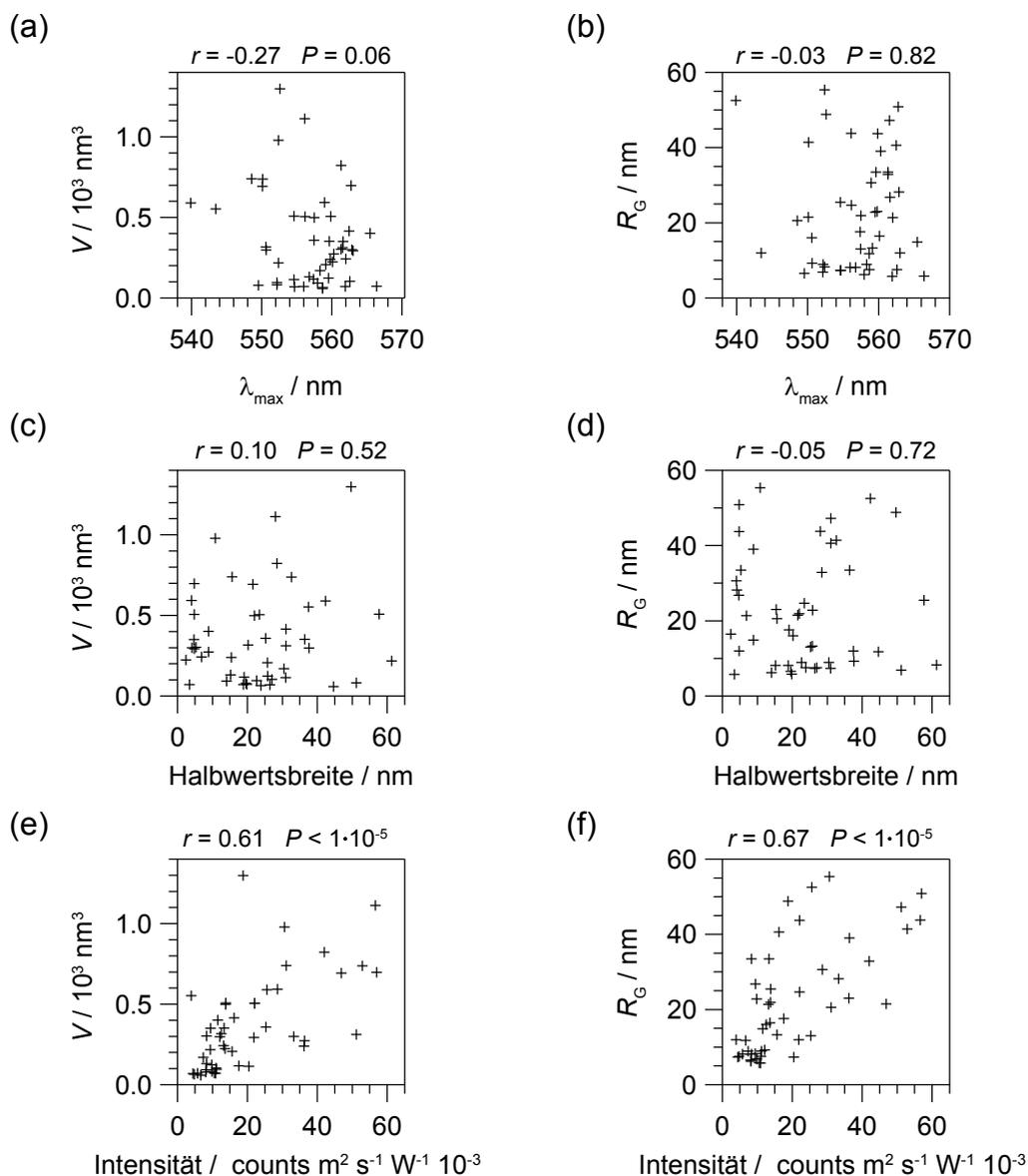


Abbildung 5.24: Vergleich zwischen verschiedenen physikalischen Größen der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion, die anhand von rasterkraftmikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen bestimmt wurden. Oberhalb jedes Diagramms ist der Korrelationskoeffizient r nach Pearson als auch die Irrtumswahrscheinlichkeit P für das jeweilige Größenpaar angegeben.

werden der Trägheitsradius und das Volumen mit der spektralen Lage des Emissionsmaximums, der Halbwertsbreite der asymmetrischen Gaußfunktion sowie der integrierten Intensität verglichen.

Für jedes Größenpaar wurden der Korrelationskoeffizient r nach Pearson sowie die Irrtumswahrscheinlichkeit P bestimmt. Es scheint, dass innerhalb einer Fraktion eine Korrelation zwischen den verschiedenen Größenpaaren nicht festgestellt werden kann. Eine Ausnahme bildet der Vergleich zwischen dem Volumen bzw. dem Trägheitsradius mit der Intensität für die Moleküle der Toluol-Fraktion (siehe Abb. 5.24(e) und (f)). In diesen beiden Fällen sind Anzeichen einer linearen Korrelation sichtbar, was sich in einem Korrelationskoeffi-

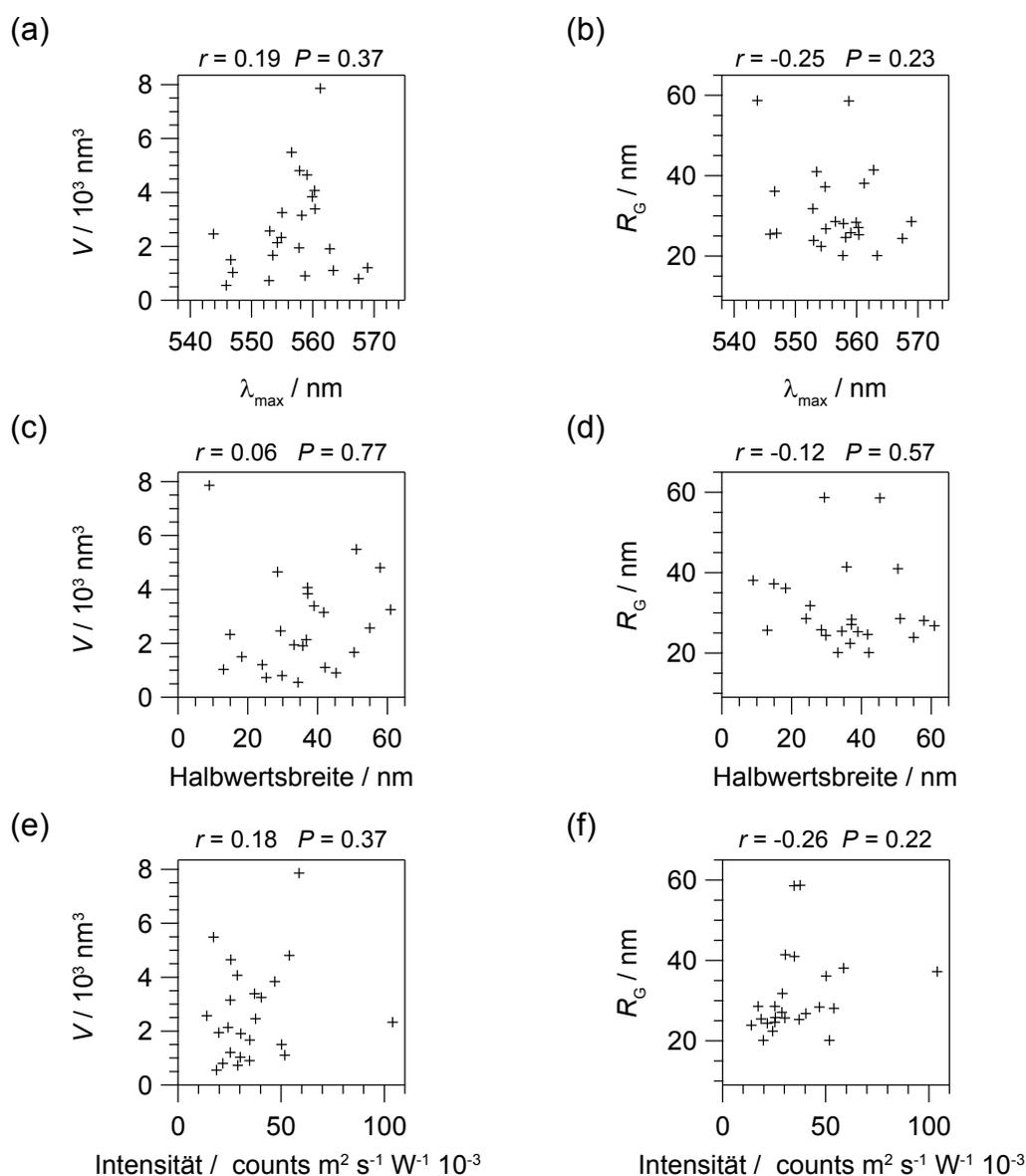


Abbildung 5.25: Vergleich zwischen verschiedenen physikalischen Größen der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion, die anhand von rasterkraftmikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen bestimmt wurden. Oberhalb jedes Diagramms ist der Korrelationskoeffizient r nach Pearson als auch die Irrtumswahrscheinlichkeit P für das jeweilige Größenpaar angegeben.

zienten von $r=0.61$ bzw. $r=0.67$ mit einer sehr geringen Irrtumswahrscheinlichkeit von $P < 1 \cdot 10^{-5}$ widerspiegelt. Auf Grundlage dieses Vergleichs scheint die Intensität eines MEH-PPV-Moleküls aus der Toluol-Fraktion mit dem gemessenen Volumen bzw. mit dem gemessenen Trägheitsradius linear zuzunehmen. Diese Abhängigkeit wäre plausibel für den Fall, dass ein größeres Volumen oder ein größerer Trägheitsradius einer längeren Polymerkette zugrunde liegen würde, so dass die steigende Intensität mit der steigenden Anzahl an Chromophorsegmenten korreliert wäre. Aufgrund der Größenverteilung der Polymere ist es zu erwarten, dass zwischen den untersuchten Polymeren innerhalb der jeweiligen Fraktion Größen- bzw. Massenunterschiede vorhanden sind. Es muss an dieser

Stelle jedoch berücksichtigt werden, dass der Verdacht besteht, dass in den Höhenbildern nicht die gesamte Kettenstruktur zu sehen ist.

Eine alternative Erklärung für die Korrelation zwischen dem Volumen bzw. dem Trägheitsradius und der Intensität beruht auf unterschiedlichen Kettenkonformationen innerhalb der Moleküle der Toluol-Fraktion. Ein größeres Volumen oder ein größerer Trägheitsradius könnte bedeuten, dass das Polymer in einer raumfüllenden Konformation auf der Probenoberfläche vorliegt. Wie bereits im vorherigen Kapitel im Zusammenhang mit den gemessenen Intensitäten diskutiert wurde, könnte eine offenere Konformation eine geringere Wahrscheinlichkeit eines Transfers der Anregungsenergie von einem Chromophorsegment zu einem Fluoreszenzlöcher innerhalb der Kette zur Folge haben, wodurch eine nicht strahlenden Rekombination des Exzitons seltener eintritt. Das Ausbleiben einer analogen Korrelation zwischen dem Volumen bzw. dem Trägheitsradius und der integrierten Intensität zwischen den Molekülen der Chloroform-Fraktion könnte mit der limitierten Menge an untersuchten Molekülen begründet sein.

Obwohl es anhand dieser Ergebnisse erscheint, dass zumeist keine offensichtliche Korrelation zwischen den photophysikalischen und strukturellen Größen innerhalb einer Fraktion von MEH-PPV-Molekülen existiert, sind jedoch zwischen den Fraktionen deutliche Unterschiede in der Struktur und Fluoreszenz aufgefallen. Beim Vergleich verschiedener struktureller und spektroskopischer Größen hat sich ein in den rasterkraftmikroskopischen und spektroskopischen Untersuchungen an einzelnen MEH-PPV-Molekülen wiederkehrender Trend herauskristallisiert: MEH-PPV-Moleküle, die aus einer Chloroform-Lösung mittels *spin coating* auf eine Mica-Oberfläche überführt wurden, scheinen im Gegensatz zu solchen, die aus einer Toluol-Lösung entstammen, eine tendenziell raumfüllende Konformation auf der Probenoberfläche einzunehmen. Begründet wird dieses Bild der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion durch eine größere gemessene räumliche Ausdehnung in Form ihres Volumens, Fläche und Trägheitsradius sowie durch beobachtete Phänomene ihres photophysikalischen Verhaltens, die durch größere intramolekulare Abstände zwischen den Chromophorsegmenten erklärt werden können. Die MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion unterscheiden sich diesbezüglich signifikant von denen der Chloroform-Fraktion, was sich in vergleichsweise kleineren räumlichen Ausdehnungen sowie in einem spektroskopischen Verhalten widerspiegelt, das auf kleinere intramolekulare Abstände der Chromophorsegmente hindeutet.

5.2.5 Fazit und Ausblick

Die räumliche Darstellung einzelner konjugierter Polymerketten mit dem Rasterkraftmikroskop unter Standardbedingungen ist eine experimentelle Herausforderung. Die hier gezeigten ersten experimentellen Resultate verdeutlichen, dass man in Kombination mit optischen Untersuchungsmethoden einen Schritt näher gekommen ist, eine räumliche Darstellung von MEH-PPV mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops unter Standardbedingungen zu erreichen und gleichzeitig die daraus gewonnenen Strukturinformationen mit den

photophysikalischen Eigenschaften des gleichen Moleküls in Verbindung zu bringen. Dabei war die Ortskorrelation der detektierten Höhengsignale des Rasterkraftmikroskops mit den Ursprungsorten der Fluoreszenz im Konfokalbild eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Identifizierung einzelner MEH-PPV-Ketten auf einer Mica-Oberfläche, da neben den Polymerelementen noch weitere Objekte auf der Substratoberfläche vorhanden waren, deren räumliche Ausdehnung in einer mit MEH-PPV vergleichbaren Größenordnung lag. Es verbleibt eine offene Frage, warum in den meisten der hergestellten Proben für die Einzelmolekülexperimente das Höhengsignal der MEH-PPV-Moleküle mit dem Rasterkraftmikroskop nicht detektierbar war, obwohl Fluoreszenzsignale von MEH-PPV-Molekülen auf der Substratoberfläche gefunden wurden. Insgesamt wurden zwei verschiedene Fraktionen an MEH-PPV-Polymeren im Rahmen dieses Projekts untersucht. Diese besaßen eine ähnliche Molmasse ($M_w^{PPP} = 648$ kDa und $M_w^{PPP} = 744$), wurden jedoch aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln - Toluol und Chloroform - auf eine Mica-Oberfläche mittels *spin coating* überführt, um lösungsmittelbedingte Kettenkonformationsunterschiede aufzuklären.

Unklar ist noch geblieben, warum es zu einer fragmentierten Erscheinung der MEH-PPV-Moleküle im Höhenbild kommt. Ein möglicher Grund für das fragmentierte Erscheinungsbild ist - basierend auf der experimentellen Schwierigkeit der Darstellung weicher, nanoskopischer Objekte im Höhenbild - ein partielles „Übersehen“ der zugrunde liegenden Struktur durch das Rasterkraftmikroskop aufgrund einer zu geringen sich vom Untergrund abhebenden Wechselwirkung mit der AFM-Spitze. Es wurde spekuliert, dass im Probenherstellungsprozess durch die in Toluol-Lösung vorliegende eher kollabierte Kettenkonformation und der gegenüber Chloroform langsameren Verdampfungsrate des Lösungsmittels im *spin coating* eine inhomogene Domänenbildung der Polymerkette initiiert wird. Danach soll es innerhalb der Kette Bereiche mit einer hohen Massendichte geben, die vom Rasterkraftmikroskop detektiert werden können, während andere weniger dichte Bereiche, wie z. B. ein einzelner nicht rückgefalteter Strang, ein vom Untergrund nicht differenzierbares Signal im Höhenbild wiedergeben. Im Gegensatz dazu trat eine solche Fragmentierung bei MEH-PPV-Molekülen, die vor der Probenpräparation in einer Chloroform-Lösung vorlagen, deutlich seltener auf. Hier wurde ebenfalls über eine durch das Lösungsmittel und den Herstellungsprozess beeinflusste Kettenkonformation auf der Substratoberfläche spekuliert, die verglichen mit der Konformation der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion, insgesamt expandierter, aber in Bezug auf die Masse gleichverteilter ist. Unterstützt wird diese Überlegung durch das größere Volumen, Fläche und Trägheitsradien der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion sowie durch ihr spektroskopisches Verhalten.

Eine auf der Oberfläche kollabiertere Konformation der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion bzw. das Vorkommen von Domänen mit einer hohen Chromophordichte wird durch die Beobachtung unterstützt, dass die aufgezeichneten Emissionsspektren dieser Moleküle häufiger strukturierter und schmaler waren im Vergleich zu solchen von Molekülen der Chloroform-Fraktion. Dies ist ein starkes Indiz für einen effizienteren Energietransfer der Anregungsenergie innerhalb der Polymerkette der Moleküle der Toluol-Fraktion, wodurch die Fluoreszenz wahrscheinlich von nur wenigen Chromophoren stammt. Im

Gegensatz dazu liegt bei den Molekülen der Chloroform-Fraktion hauptsächlich eine verbreiterte und unstrukturierte Spektrenform vor, was auf eine größere Anzahl gleichzeitig emittierender Chromophore mit leicht unterschiedlichen Emissionsenergien hindeutet. Eine Schlussfolgerung daraus ist ein im Mittel größerer intramolekularer Abstand zwischen den Chromophoren, wodurch ein Energietransfer zwischen diesen ineffizienter ist. Ein weiterer Hinweis auf weniger effiziente Energietransferprozesse innerhalb der Moleküle der Chloroform-Fraktion ist die im Durchschnitt höhere Helligkeit ihrer Fluoreszenzspots. In diesem Zusammenhang wurde eine geringere Interaktionswahrscheinlichkeit mit Fluoreszenzquenchern innerhalb der Polymerkette aufgrund größerer intramolekularer Abstände diskutiert.

Im direkten Vergleich zwischen verschiedenen spektroskopischen und strukturellen Größen innerhalb der gleichen Fraktion konnte nur eine Korrelation zwischen der räumlichen Ausdehnung und der Fluoreszenzintensität bei Molekülen der Toluol-Fraktion gefunden werden. Diese Korrelation wurde darauf zurückgeführt, dass aufgrund der Massendispersion der Polymere unterschiedlich lange Ketten mit einer entsprechend unterschiedlichen Anzahl an optisch aktiven Chromophoren in die Statistik mit eingeflossen sind.

Diese ersten Ergebnisse aus den kombinierten Rasterkraft- und fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen von individuellen konjugierten Polymerketten motivieren zusätzliche Experimente. Hierbei könnten die experimentelle Herangehensweise noch deutlich optimiert werden, damit das Auffinden der Polymere auf den Höhenbildern leichter und reproduzierbarer wird. Der Einsatz von schärferen AFM-Spitzen oder eine Verringerung der relativen Luftfeuchte im Messraum und eine damit verbundene Reduzierung von Kapillarkräften könnte dies unter Umständen erreichen. Die Erzeugung sauberer Proben würde die Ortskorrelation der Signale beider Mikroskope und damit auch die Identifizierung einzelner MEH-PPV-Stränge im Höhenbild signifikant erleichtern. Für das Verständnis der Beziehung zwischen der Konformation der Polymere und ihrer photophysikalischen Eigenschaften wäre es darüber hinaus von Vorteil, weitere charakteristische Eigenschaften der MEH-PPV-Fluoreszenz zu untersuchen, die eine Konformationsabhängigkeit besitzen könnten. Das Aufzeichnen von Fluoreszenztransienten und -lebenszeiten sowie polarisationsabhängige Untersuchungen könnten die spektroskopischen Messungen dahingehend komplettieren.

6 | Mechanische Beeinflussung individueller Fluorophore

In den vorherigen Ergebniskapiteln wurde das große Anwendungspotential der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop vor dem Hintergrund der Untersuchung räumlicher Strukturen und spektroskopischer Eigenschaften einzelner Moleküle vorgestellt. Aus den aufgezeichneten Höhenbildern einzelner Nanokristalldimere und konjugierter Polymere konnten Strukturinformationen ihren spektroskopischen Eigenschaften gegenübergestellt werden. In den vorgestellten Studien war die Funktion des Rasterkraftmikroskops bis jetzt von rein abbildender Natur. Das Rasterkraftmikroskop kann jedoch ebenfalls zur mechanischen Interaktion mit einzelnen nanoskopischen Fluorophoren oder Oberflächen eingesetzt werden. Die mechanische Kontrolle spektroskopischer Eigenschaften einzelner Moleküle ist ein experimentell anspruchsvolles, aber gleichzeitig faszinierendes Ziel im Bereich der Nanowissenschaften.

6.1 Induzierte Konformationsveränderungen von TDI-4PDI

Wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, vereinen *bay*-substituierte Multichromophore der Rylenfamilie, zu denen TDI-4PDI zählt, verschiedene Aspekte, die sie als potentiell Messsystem für die beabsichtigten Durckexperimente besonders geeignet erscheinen lassen. Neben der bekannten hervorragenden Photostabilität der zentralen TDI-Einheit [141] im TDI-4PDI, die wichtig für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen unter Standardbedingungen ist, wurden für ähnliche in *bay*-Position substituierte Rylen-Derivate spektrale Verschiebungen des Emissionsmaximums beobachtet, die auf Übergänge zwischen verschiedenen molekularen Konformationen zurückgeführt wurden [262, 266, 267, 329, 330]. Im Abschnitt 4.2.2 wurde schon beschrieben, dass die sterischen Wechselwirkungen der *bay*-Substituenten zu verschiedenen Hauptkonformationen des zentralen Fluorophors mit unterschiedlichen Übergangsenergien führen können. Die daher naheliegende Vermutung, dass TDI-4PDI ebenfalls mehrere Hauptkonformere besitzt, deren Interkonversion als spektrale Verschiebung beobachtet werden kann, motiviert das Ziel dieses Projekts, nämlich einen Übergang zwischen verschiedenen Konformationen von individuellen TDI-4PDI-Molekülen mittels einer lokalisierten Druckbelastung zu erzwingen.

Die Druckstudien an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen wurden von weiteren Experimenten begleitet. Hierzu zählten unter anderem Untersuchungen der zeitabhängigen spektralen Fluktuationen einzelner TDI-4PDI-Moleküle und reiner TDI-Moleküle, die auf einer Oberfläche adsorbiert oder in einer Polymermatrix eingebettet waren, ohne Anlegung eines Drucks mit der AFM-Spitze. Darüber hinaus wurden die experimentellen Studien durch quantenchemische Rechnungen ergänzt, die von Dr. G. Diezemann durchgeführt wurden. Anhand dieser theoretischen Rechnungen (siehe Anhang A.3) wurde gezeigt, dass die Einführung von Substituenten in den vier *bay*-Positionen des TDI-Kerns eine Verdrillung des Kerngerüsts zur Folge hat. In Abhängigkeit von der Verdrillung und der relativen Orientierung der Seitengruppen zum TDI-Kern konnten aus den quantenchemischen Rechnungen zwischen verschiedenen Hauptkonformationen des TDI-4PDI unterschieden werden.

6.1.1 Spektrale Fluktuation von TDI-4PDI ohne Krafteinwirkung

Zunächst wurde das zeitliche Verhalten der Emissionsspektren einzelner TDI-4PDI Moleküle untersucht, die auf HMDS-Glasoberflächen (siehe Kap. 3.2) adsorbiert waren, bevor der Einfluss einer extern angelegten Kraft auf das spektrale Verhalten der Farbstoffmoleküle studiert wurde. Die TDI-4PDI-Moleküle wurden mit einer Wellenlänge von 635 nm optisch angeregt. Diese Anregungswellenlänge liegt außerhalb des Absorptionsbereichs der peripheren PDI-Seitengruppen, wodurch die Überführung des TDI-Kerns in einen angeregten elektronischen Zustand nur durch die direkte optische Anregung und nicht durch einen Energietransfer von der PDI-Seitengruppe stattfinden kann.

Neben den zeitabhängigen Messungen von einzelnen TDI-4PDI-Molekülen wurden ebenfalls reine TDI-Moleküle (ohne Liganden in *bay*-Position) auf passivierten Glasoberflächen untersucht. Von dem starren TDI ohne *bay*-Substituenten werden keine mit TDI-4PDI vergleichbaren Konformationsänderungen erwartet. Im Allgemeinen zeigt es ein sehr stabiles Emissionsverhalten sowohl seiner Intensität als auch seiner Lage der Emissionsenergie zeigt [331], falls keine Veränderungen in seiner unmittelbaren Umgebung eintreten [332]. Abschließend wurde diese Studie noch mit Messungen von TDI-4PDI ergänzt, welches in einer PMMA-Matrix eingebettet war. Der mögliche Wechsel zwischen verschiedenen Konformeren von TDI-4PDI sollte aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen *bay*-Liganden stark eingeschränkt sein, wenn es von einer Polymermatrix umgeben ist und nicht frei auf einer Oberfläche adsorbiert vorliegt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Messungen des zeitlichen Fluoreszenzverhaltens der reinen TDI-Moleküle nicht am kombinierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskop, sondern an einem anderen, aber ähnlichen Konfokalmikroskop durchgeführt wurden, da die verwendeten optischen Filter in dem kombinierten Setup bei einer Anregung bei 635 nm zu einem Abschneiden von wichtigen Abschnitten des reinen TDI-Spektrums zur Folge gehabt hätte. Der Grundaufbau des für diese Messungen verwendeten Konfokalmikroskops ist in der Dissertation von Dr. M. Haase [157] zu finden. Die optische Anregung der reinen TDI-Moleküle geschah bei 620 nm unter Verwendung eines Farbstofflasers (Coherent 599, *Coherent*) mit den optischen Filtern SP01 633RU (*Semrock*)

und LP 615 (*Zeiss*) im Anregungsstrahlengang sowie einem Langpassfilter LP01 633RU (*Semrock*) im Emissionsstrahlengang. Die Emissionsspektren der reinen TDI-Moleküle wurden mit Hilfe einer EMCCD-Kamera (*iXon, Andor*) mit vorgeschaltetem Spektrographen (*SP-300i, Princeton Instruments*) aufgezeichnet.

In Abbildung 6.1 sind typische Zeitverläufe von Emissionsspektren von TDI-4PDI auf passivierten Glasoberflächen dargestellt. In der zeitlichen Entwicklung der Emissionsspektren sind sprunghafte Fluktuationen der Übergangsenergie der TDI-4PDI-Moleküle deutlich erkennbar. Zur Bestimmung der spektralen Position des Emissionsmaximums λ_{\max} wurden die Emissionsspektren mit einer Gaußfunktion angenähert. Anhand der Verteilungen der spektralen Positionen der Emissionsmaxima wurden insgesamt vier verschiedene Verhaltenstypen für TDI-4PDI beobachtet. Von den 72 untersuchten TDI-4PDI-Molekülen zeigen die Verteilungen von λ_{\max} in 25% der Fälle ein monomodales, in 46% ein bimodales und in 18% ein multimodales Verhalten. Die restlichen 11% der Moleküle zeigen verbreiterte und unstrukturierte Verteilungen. Die Verteilung der Emissionsmaxima deckt für alle Moleküle zu jedem beobachteten Zeitpunkt einen Wellenlängenbereich von 660 nm - 715 nm ab, was einem Energieunterschied von 0.14 eV entspricht. Dieser Energieunterschied kann sowohl von den unterschiedlichen Emissionsenergien der Konformere als auch von dem Einfluss der unmittelbaren Umgebung der Moleküle stammen. Die größten beobachteten spektralen Sprünge einzelner TDI-4PDI-Moleküle innerhalb einer Zeitspur betragen ca. 40 nm (0.11 eV). Die Existenz der bi- und multimodalen Verteilungen ist ein Hinweis dafür, dass in diesen Fällen die TDI-4PDI-Moleküle zwischen zwei oder mehreren Konformeren hin und hergewechselt sind. Die unterschiedlichen Verhaltenstypen der TDI-4PDI-Moleküle, welche exemplarisch durch die verschiedenen Fälle in Abbildung 6.1 dargestellt sind, kann durch die Ausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche verursacht werden, wodurch die konformative Flexibilität beeinflusst werden kann.

Zusätzlich wurde ein leistungsabhängiges Verhalten der Sprungrate verzeichnet, das in Abbildung 6.2 zu sehen ist. Dabei wurde beobachtet, dass durch Erhöhung der Bestrahlungsstärke die Rate der spektralen Fluktuationen zunahm. Eine hierzu ähnliche experimentelle Beobachtung findet sich in einer aktuellen Studie [267]. Dies könnte darauf hindeuten, dass der angeregte Zustand des TDI-4PDI-Moleküls an den spektralen Fluktuationen und somit an potentiellen Konformationsänderungen beteiligt ist. Weiterhin könnte es sein, dass eine lokale Erwärmung am Ort des Moleküls, hervorgerufen durch strahlungslose Relaxation, eine Erhöhung der Sprungrate zur Folge haben kann.

Im Kontrast zu den oben besprochenen Beobachtungen zeigen TDI-4PDI-Moleküle, die in einer PMMA-Matrix eingebettet wurden und reine TDI-Moleküle auf HMDS-Oberflächen nahezu keine sprunghaften Fluktuationen. Von 29 untersuchten TDI-4PDI-Moleküle in PMMA wurde in 83% der Fälle ein Verhalten des zeitlichen Verlaufs der Emissionsspektren beobachtet, das in Abbildung 6.3(a) repräsentativ dargestellt ist. Ebenfalls zeigen nahezu 80% der 50 untersuchten TDI-Moleküle ein vergleichbares Verhalten des zeitlichen Verlaufs der Emissionsspektren mit einer sehr schmalen Verteilung der Emissionsmaxima

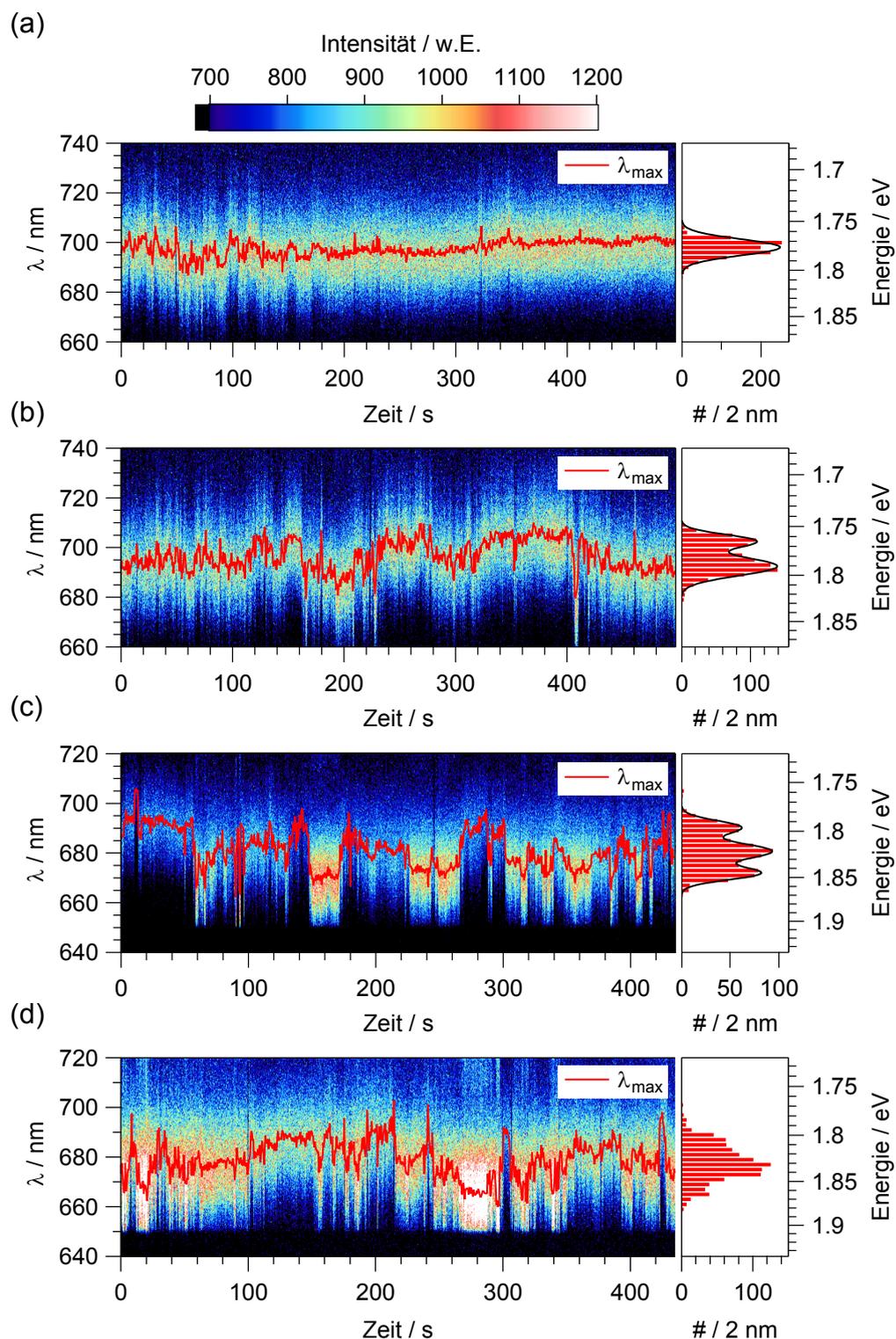


Abbildung 6.1: Zeitabhängige Emissionsspektren einzelner TDI-4PDI-Moleküle auf HMDS-Gläsern nach [181]. Die zeitliche Entwicklung der Emissionsmaxima λ_{max} wurde als rote Kurve hinzugefügt. Auf der rechten Seite sind die Verteilungen von λ_{max} zusammen mit Fits (schwarze Linie), die auf mehrfachen Gaußfunktionen basieren, dargestellt. Einzelne TDI-4PDI-Moleküle weisen unter ähnlichen Messbedingungen unterschiedliche zeitliche Verläufe ihrer Emission auf, die anhand der Verteilungen von λ_{max} wie folgt kategorisiert wurden: (a) monomodal, (b) bimodal, (c) multimodal und (d) verbreiterte, unstrukturiert (λ_{Anr} : 635 nm, I_0 : 0.54 kW/cm² (a-c) und 0.25 kW/cm² (d), t_{int} : 0.5 s).

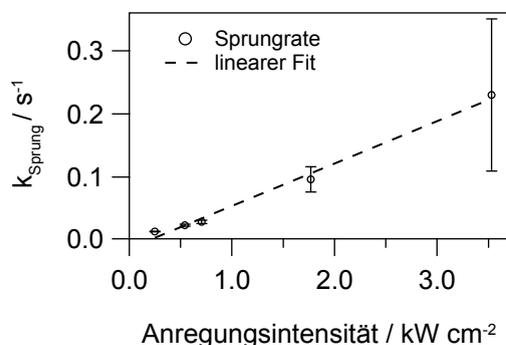


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der spektralen Sprungrate k_{Sprung} der TDI-4PDI-Moleküle auf HMDS-Glas von der Bestrahlungsstärke I_0 . Mit steigender Bestrahlungsstärke wurde in erster Näherung ein linearer Zusammenhang mit der Sprungrate beobachtet, was durch einen linearen Fit (gestrichelte Linie) angedeutet wird. Der Fehler der Sprungrate wurde nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der logarithmischen Verteilung der Sprungzeiten bestimmt, aus denen auch der Mittelwert für die jeweilige Bestrahlungsstärke stammt.

(siehe Abbildung 6.3(b)). Nur in wenigen Fällen konnten sprunghafte Veränderungen der Emissionsenergie beobachtet werden, was in Abbildung 6.3(c) beispielhaft dargestellt ist. Da reines TDI keine Konformationsänderungen zeigt, sollten die beobachteten spektralen Fluktuationen sich nicht auf Konformationsänderungen zurückführen lassen, sondern könnten entweder von wechselnden Umgebungseffekten stammen oder von photochemischer Natur [331] sein. Das Verhalten von TDI-4PDI in PMMA ist mit den Ergebnissen einer anderen Studie [330] vergleichbar, welche die spektrale Fluktuation von *bay*-phenoxylierten PDI-Molekülen auf Glas und in PMMA untersuchte. Dort wurde eine geringere Tendenz für spektrale Sprünge der Moleküle in PMMA beobachtet und größere spektrale Sprünge (120 meV) wurden nur bei Molekülen auf der Glasoberfläche gemessen. Für TDI-4PDI wird vermutet, dass aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen PDI-Liganden im Vergleich zu *bay*-phenoxylierten PDI-Molekülen eine stärkere Hinderung der konformativen Flexibilität im PMMA-Film eintritt, so dass so gut wie keine Konformationsänderungen und damit auch keine spektralen Sprünge stattfinden sollten.

6.1.2 Lokalisierung einzelner TDI-4PDI Moleküle mit beiden Mikroskopen

Die Lokalisierung einzelner TDI-4PDI-Moleküle für die Druckexperimente geschah in zwei Schritten. Zunächst wurde das Rasterkraftmikroskop im intermittierenden-Kontakt-Modus betrieben, um in Kombination mit dem Fluoreszenzmikroskop einzelne Fluorophore im Höhenbild durch Vergleich der relativen Positionen der Höhensignale mit den relativen Positionen der Fluoreszenzspots identifizieren zu können (siehe Kap 3.3.1). Aufgrund der geringen Größe der TDI-4PDI-Moleküle wurden die Untersuchungen auf dem Substrat Mica durchgeführt, so dass die einzelnen Fluorophore mit dem Rasterkraftmikroskop detektierbar waren. Im Gegensatz zu den Experimenten an dem System MEH-PPV war der Verschmutzungsgrad auf der Mica-Oberfläche deutlich geringer, wodurch es einfacher war, eine Korrelation zwischen den Positionen der Höhen- und Fluoreszenzsignale zu finden.

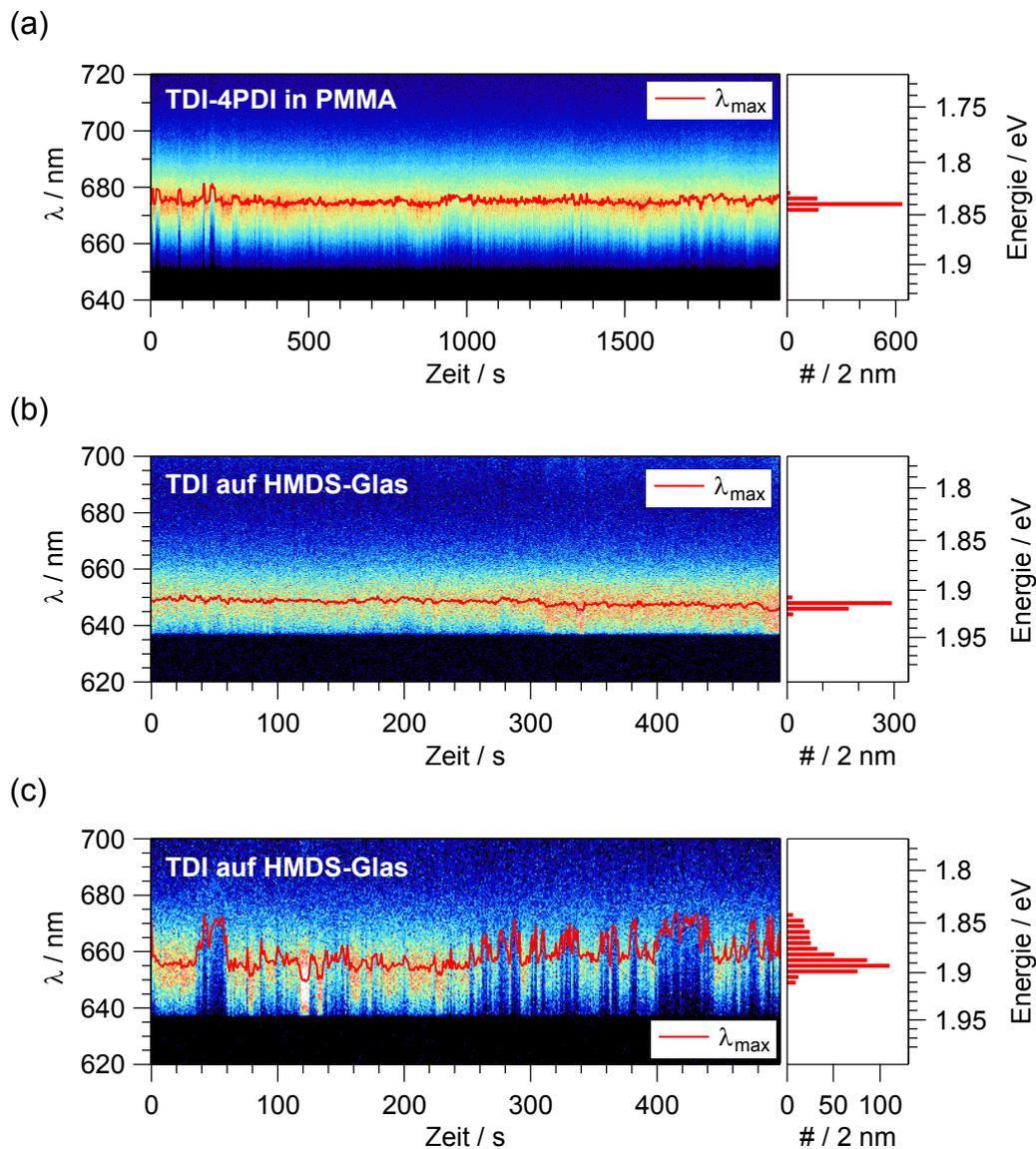


Abbildung 6.3: Zeitabhängige Emissionsspektren eines in einer PMMA-Matrix eingebetteten TDI-4PDI-Moleküls (a) und von einzelnen TDI-Molekülen auf HMDS-modifizierten Glasoberflächen (b-c). Die meisten TDI-4PDI-Moleküle in PMMA (83% der untersuchten Moleküle) sowie die meisten TDI-Moleküle auf Glasoberflächen (78% der untersuchten Moleküle) zeigen keine signifikante spektrale Diffusion, wodurch sehr schmalbandige monomodale Verteilungen der Emissionsmaxima λ_{\max} resultieren (siehe (a) und (b)). In wenigen Fällen (siehe (c)) können auch für TDI-4PDI in PMMA oder für TDI auf HMDS-modifiziertem Glas spektrale Sprünge auftreten. Teile der Abbildung wurden von [181] adaptiert (λ_{Anr} : 635 nm (a) und 620 nm (b-c); I_0 : 0.71 kW/cm² (a) und 0.50 kW/cm² (b-c), t_{int} : 2 s (a) und 1 s (b-c)).

Ein Beispiel für eine erfolgreiche Zuordnung mehrerer TDI-4PDI-Moleküle auf einer Mica-Oberfläche durch Vergleich der Signalpositionen in den Höhen- und Fluoreszenzbildern wurde bereits in Kapitel 3.3.1 auf S. 68 gezeigt, ein weiteres Beispiel hierfür ist in Abbildung 6.4 zu finden.

In dem gleichzeitig aufgezeichneten Höhen- und Fluoreszenzbild in Abb. 6.4 sind drei Fluorophore (B, C, D) zu sehen, die jeweils ein ähnlich starkes Signal im Höhen- und Fluoreszenzbild zeigen und als einzelne TDI-4PDI-Moleküle identifiziert wurden. Das Objekt

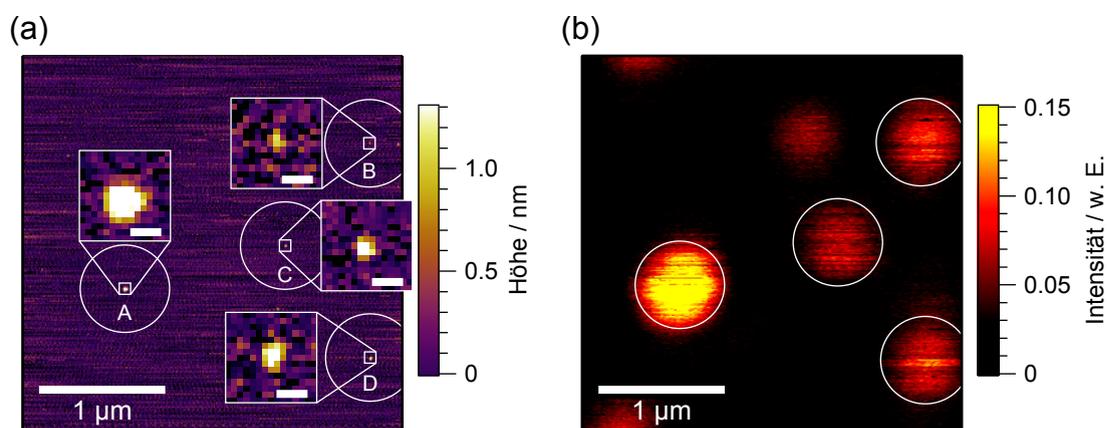


Abbildung 6.4: Simultan aufgezeichnetes Höhen- (a) und Fluoreszenzbild (b) von TDI-4PDI-Molekülen auf Mica nach [181]. Die relativen Positionen der weißen Kreise zeigen in beiden Abbildungen dasselbe Muster auf, wodurch die einzelnen Höhenmerkmale (**A-D**) den entsprechenden Fluoreszenzspots zugeordnet werden konnten. Die Höhenmerkmale wurden zur einfacheren Betrachtung vergrößert dargestellt. Der Maßstabsbalken in den vergrößerten Bildausschnitten besitzt eine Länge von 30 nm ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 0.6 Hz Scanrate, λ_{Anf} : 635 nm, I_0 : 0.54 kW/cm^2).

A in dieser kombinierten Abbildung hingegen wurde aufgrund des signifikant stärkeren Fluoreszenz- und Höhensignals einem Aggregat, bestehend aus mehreren Molekülen, zugeordnet. Solche Aggregate wurden nur selten beobachtet, erleichterten jedoch aufgrund ihres starken Fluoreszenz- und Höhensignals den Prozess der gegenseitigen Feinausrichtung der AFM-Spitze und des Anregungsfokus (siehe Kap. 3.1.4).

Der zweite Schritt zur Lokalisierung einzelner Fluorophore für die Druckexperimente war aufgrund eines Wechsels des Messmodus des Rasterkraftmikroskops von einem dynamischen¹ zu einem statischen notwendig. Für das Anlegen einer bekannten komprimierenden Kraft auf ein einzelnes Molekül erschienen Kraftversatzkurven im statischen Modus des Rasterkraftmikroskops als geeignete Vorgehensweise. Es hat sich herausgestellt, dass beim Umschalten zwischen den beiden Modi eine reproduzierbare eindimensionale Verschiebung (10 nm - 30 nm) der Position eines Objekts auf der Oberfläche relativ zur AFM-Spitze eintritt. Eine mögliche Ursache für diese Verschiebung sowie ein Protokoll zur Kalibrierung wurden bereits im Experimentalteil in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Ein wichtiger Teil bei dieser Kalibrierung stellt die Aufnahme von Kraftkarten dar, die durch Abrastern der Probenoberfläche mit Kraftversatzkurven erstellt werden. Die Position eines TDI-4PDI-Moleküls in einer Kraftkarte entspricht dabei einem Bereich mit einer niedrigeren Adhäsionskraft, was anhand eines Beispiels in Abbildung 6.5 zu sehen ist. Basierend auf dem Vergleich der Positionen eines Moleküls im Höhenbild und in einer Kraftkarte war es möglich, die Verschiebung zu quantifizieren. Der daraus erhaltene Wert wurde zur Kompensation der Positionsdifferenz verwendet, die durch den Wechsel zwischen den beiden Rasterkraftmikroskopie-Modi auftrat.

¹Dynamisch bedeutet, dass der Cantilever von einer externen Quelle zum Schwingen angeregt wird.

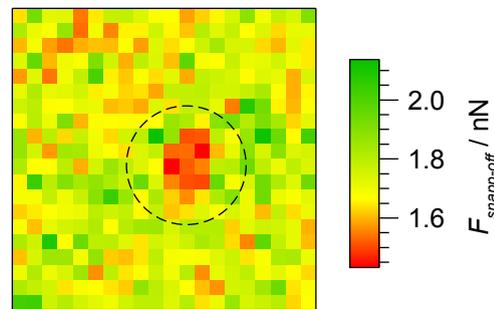


Abbildung 6.5: Kraftkarte der Adhäsionskräfte zwischen der AFM-Spitze und einem TDI-4PDI-Molekül auf Mica. Die Position des Moleküls entspricht dem Bereich mit niedrigerer Adhäsionskraft am *snap-off*-Punkt der Kraftversatzkurven. Dieser Bereich ist durch eine kreisförmige Markierung hervorgehoben ($45 \times 45 \text{ nm}^2$, 20×20 Pixel, Scanrate pro Pixel: 1 Hz).

6.1.3 Spektrale Verschiebungen in Abhängigkeit der angelegten Kraft

Nachdem ein einzelnes TDI-4PDI-Molekül mit beiden Mikroskopen lokalisiert wurde, konnte daraufhin der Einfluss einer komprimierenden Kraft auf dessen Fluoreszenz mit Hilfe von konsekutiv durchgeführten Kraftversatzkurven untersucht werden. Veränderungen der Fluoreszenz während der Kraftausübung wurden gleichzeitig mit der Lawinenphotodiode und der Spektrographenkamera detektiert. Die Durchführung solcher Sequenzen aus Kraftversatzkurven ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die optische Anregung der TDI-4PDI Moleküle geschah bei einer Wellenlänge von 635 nm und einer mittleren Bestrahlungsstärke von I_0 : 0.5 kW/cm^2 . Die Synchronisation der Emissionsspektren und der Kraftversatzkurven wurde erreicht, in dem das integrierte Fluoreszenzsignal der Emissionsspektren mit der Photonenzählrate der Lawinenphotodiode verglichen wurde, deren Signal direkt in den Controller des Rasterkraftmikroskops eingespeist wurde und als zusätzlicher Datenkanal neben z. B. der Auslenkung des Cantilevers während des Druckexperiments aufgezeichnet wurde.

In den kombinierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie-Experimenten wurden verschiedene spektrale Veränderungen beobachtet, wenn Druck auf ein einzelnes TDI-4PDI-Molekül ausgeübt wurde. Dazu zählen unter anderem reversible Verschiebungen des Emissionsspektrums mit der angelegten Kraft, d.h. bei Ausübung einer komprimierenden Kraft wurde eine Verschiebung des TDI-4PDI-Emissionsspektrums entweder zu höheren oder niedrigeren Energien beobachtet, wobei diese Verschiebung nur so lange anhielt, wie Druck auf das Molekül ausgeübt wurde. Eine andere beobachtete spektrale Veränderung war eine analog zum ersten Fall anfängliche Verschiebung des Emissionsspektrums bei Anlegen einer komprimierenden Kraft mit der AFM-Spitze, jedoch kehrte das Emissionsspektrum nicht sofort nach Wegnahme der komprimierenden Kraft in seine Ursprungsposition (vor der Kraftanlegung) zurück, sondern emittierte mit der verschobenen Emissionsenergie für einen gewissen Zeitraum weiter, bevor das Molekül wieder in einen Zustand zurückkehrte, bei welchem es mit seiner ursprünglichen Emissionsenergie fluoreszierte. Ebenso wurden irreversible Verschiebungen des Emissionsspektrums aufgezeichnet, bei der eine Verschiebung des Emissionsspektrums mit einer komprimierenden Kraft durch die AFM-Spitze

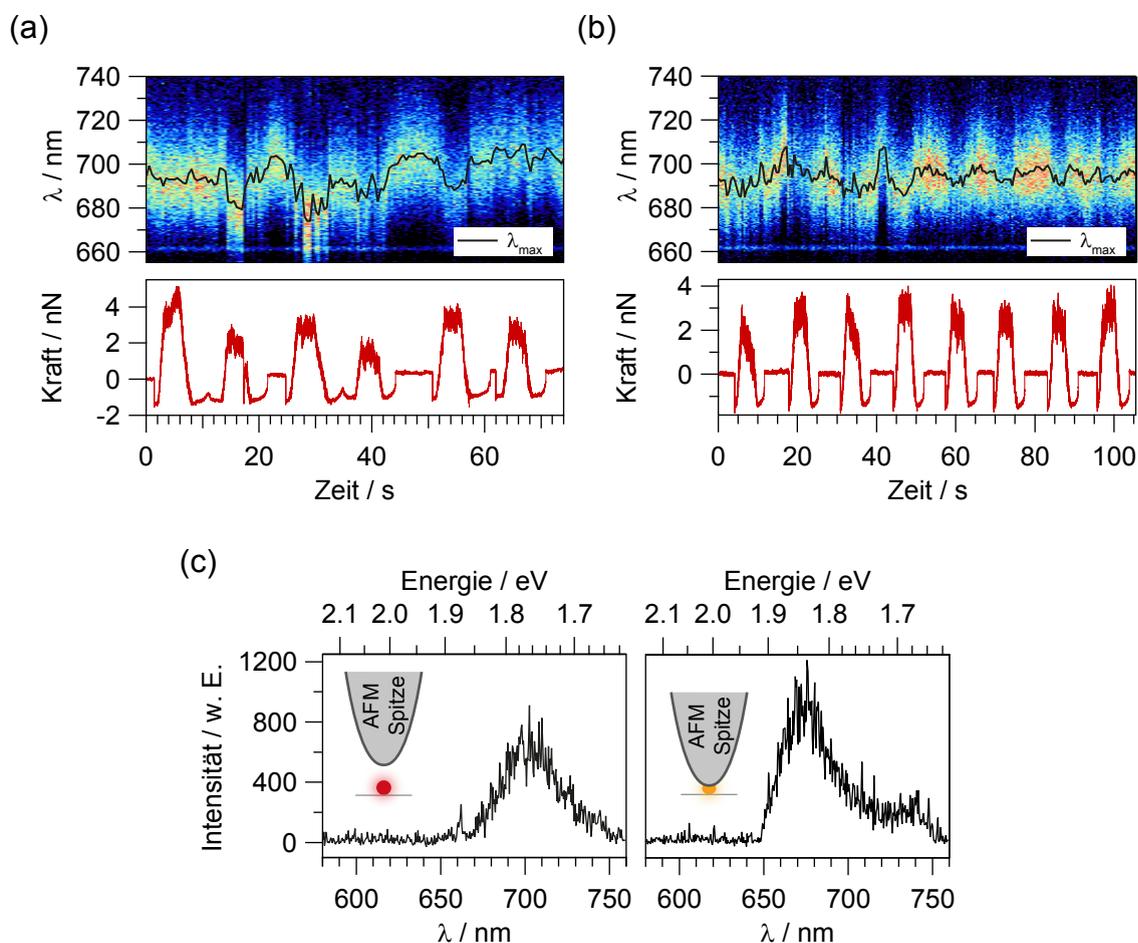


Abbildung 6.6: Kraftexperimente an einzelnen TDI-4PDI Molekülen mit reversiblen hypsochromen Verschiebungen nach [181]. (a,b) Zwei Beispiele zeitabhängiger Emissionsspektren und Emissionsmaxima (λ_{\max} , schwarze Linie) während gleichzeitig in periodischen Abständen mechanische Kraft ausgeübt wird (rote Kurve). In den zeitlichen Verläufen der Emissionsspektren sind mehrere reversible hypsochrome (Blau-)Verschiebungen beobachtbar, wenn die Moleküle mechanisch belastet werden. In (c) sind zwei repräsentative Emissionsspektren des TDI-4PDI-Moleküls aus dem Beispiel (a) gezeigt. Das rechte Spektrum wurde zum Zeitpunkt der mechanischen Belastung des Moleküls aufgezeichnet, während beim linken Spektrum die AFM-Spitze nicht in Kontakt mit dem Molekül stand (λ_{Anr} : 635 nm, I_0 : 0.6 kW/cm², t_{int} : 0.5 s).

initiiert wurde, jedoch im restlichen beobachteten Zeitraum keine Rückverschiebung zur ursprünglichen energetischen Lage eintrat. Insgesamt wurden 101 Serien² von Kraftversatzkurven an 60 unterschiedlichen TDI-4PDI Molekülen durchgeführt. Dies bedeutet, dass von einigen Molekülen mehrere Serien aufgezeichnet wurden. Bei 47 von 60 Molekülen bzw. 67 von 101 Serien konnte innerhalb einer Serie mindestens eine spektrale Verschiebung verzeichnet werden, die durch Anlegen einer komprimierenden Kraft induziert wurde.

In Abbildung 6.6 sind zwei solcher Serien von zwei unterschiedlichen individuellen TDI-4PDI-Molekülen gezeigt, bei welchen reversible hypsochrome Verschiebungen des Emissionsmaximums beobachtet wurden. Die Abbildungen stellen zunächst ähnlich wie bei den Untersuchungen zur spektralen Fluktuation (siehe Kap. 6.1.1) den zeitlichen Verlauf

²Der Term Serie bedeutet, dass bei einem Molekül mehrere Zyklen von Kraftversatzkurven hintereinander durchgeführt wurden, siehe letzter Absatz des Kapitels 3.3.2.

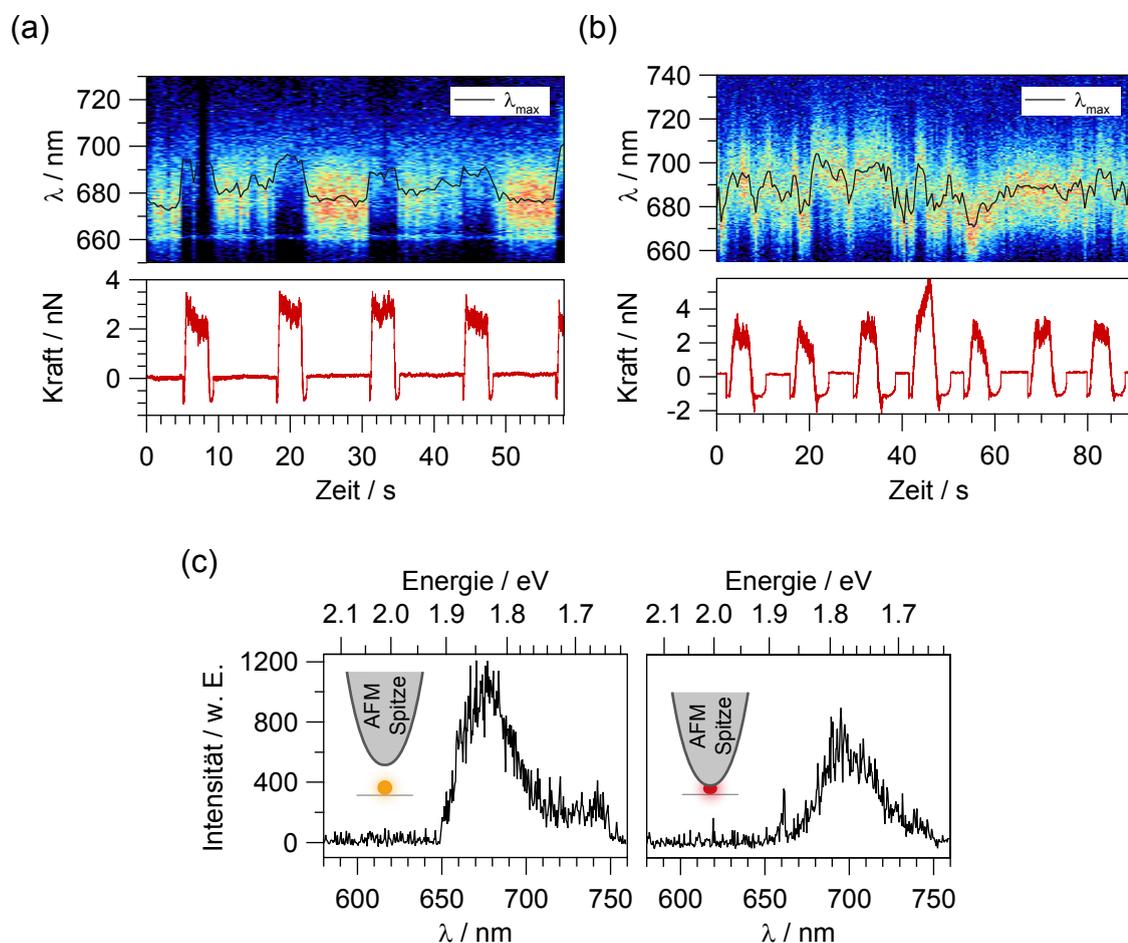


Abbildung 6.7: Kraftexperimente an einzelnen TDI-4PDI Molekülen mit reversiblen bathochromen Verschiebungen nach [181]. (a) Zeitabhängige Emissionsspektren und Emissionsmaxima (λ_{\max} , schwarze Linie) eines TDI-4PDI Moleküls, das bei periodischer Kraftanlegung (rote Kurve) mehrere reversible bathochrome (Rot-)Verschiebungen seiner Emissionsenergie zeigt. Zwei Spektren aus diesem Experiment sind im Abschnitt (c) gezeigt (links: kein Kontakt zwischen Spitze und Molekül, rechts: Molekül unter Druck). In (b) ist das Beispiel eines Kraftexperiments abgebildet, in welchem innerhalb einer Sequenz aus konsekutiv durchgeführten Kraftversatzkurven sowohl reversible bathochrome als auch hypsochrome Verschiebungen bei Kraftanlegung auftreten (λ_{Anr} : 635 nm, I_0 : 0.6 kW/cm², t_{int} : 0.5 s).

der Emissionsspektren und der spektralen Lage der Emissionsmaxima dar. Zusätzlich ist unterhalb der zeitabhängigen Emissionsspektren noch der zeitliche Verlauf der mechanischen Kraft zu sehen (rote Linie). In beiden Beispielen sind zusätzlich zu den vorhandenen schwachen spontanen spektralen Fluktuationen mehrfache reversible hypsochrome Verschiebungen der spektralen Lage der Emissionsmaxima erkennbar, wenn eine komprimierende Kraft ausgeübt wird.

Zwei weitere Kraftexperimente in Abbildung 6.7 stellen Situationen dar, bei welchen mehrere kraftinduzierte reversible bathochrome spektrale Verschiebungen beobachtet wurden. In dem Experiment im Abschnitt (a) aus dieser Abbildung ist neben einer geringeren Tendenz zu spontanen spektralen Fluktuationen (im Vergleich zu den beiden anderen Beispielen in Abb. 6.6) eine Erniedrigung der Fluoreszenzintensität zu erkennen, wenn es zu kraftinduzierten spektralen Verschiebungen kommt. In den Druckexperimenten nahm

die Emissionsintensität in manchen Fällen bei der Spitzen-Proben-Interaktion ab, während in anderen Fällen diese konstant blieb oder sogar zunahm, was ggf. auch durch spontane Fluktuationen überlagert sein könnte. Es konnte jedenfalls in diesem Zusammenhang kein einheitlicher Trend für die Veränderung der Emissionsintensität gefunden werden. Das Druckexperiment im Abschnitt (b) der Abbildung 6.7 ist ein besonders interessanter Fall, da hier sowohl reversible hypsochrome als auch bathochrome Verschiebungen durch Kraftanlegung mit der AFM-Spitze induziert werden. Des Weiteren ist in der gleichen Abbildung erkennbar, dass in den Druckexperimenten nicht jede Kraftversatzkurve eine Veränderung des Emissionsspektrums herbeiführt. Betrachtet man in Abb.6.7(b) die drei letzten Kraftzyklen ab dem Zeitpunkt von $t \approx 52$ s, so ist bei dem ersten dieser drei Kraftzyklen eine reversible hypsochrome Verschiebung erkennbar, die mit dem Kraftauf- und Kraftabbau zeitlich koinzidiert. Darauf folgt ein Kraftzyklus, in welchem keine Veränderung der spektralen Lage des Emissionsmaximums zu sehen ist. Im letzten Zyklus ist dagegen wieder eine kraftinduzierte bathochrome Verschiebung zu sehen. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich zu unterscheiden, ob eine spektrale Verschiebung nicht eintrat, weil die AFM-Spitze das Molekül nicht richtig getroffen hatte oder ob die komprimierende Kraft keine messbare Veränderung des Emissionsspektrums verursachte.

In Abbildung 6.8(a) ist ein Beispiel für die zeitlichen Verläufe der Kraft F (rote Linie) und des Spitzen-Proben-Abstands D (graue Linie) zu sehen, wenn sich in einer Kraftkurve die Spitze der Probenoberfläche nähert und in Kontakt tritt³. Innerhalb dieser Abbildung sind ebenfalls die Positionen der Maxima der Emission eines TDI-4PDI-Moleküls (schwarze Kreise) eingezeichnet, das bei dieser durchgeführten Kraftkurve eine bathochrome Verschiebung seines Emissionsspektrums zeigte. Mit diesem Beispiel wird hervorgehoben, dass die Verschiebung der Emissionsenergie erst nach der Kontaktaufnahme zwischen Spitze und Oberfläche beginnt und zwar, wenn die repulsive Kraft die dominierende Interaktion zwischen der Spitze und dem Probenmolekül ist. Dieses Verhalten ist ein sehr starkes Indiz dafür, dass in erster Linie mechanische Wechselwirkungen zwischen der Spitze und dem Probenmolekül für die spektralen Verschiebungen verantwortlich sind.

Anhand der kombinierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie-Experimente wurde beobachtet, dass die spektrale Verschiebung näherungsweise mit einer linearen Funktion beschrieben werden kann, was an einem Beispiel in Abbildung 6.8(b) verdeutlicht wird. In diesem speziellen Beispiel sind insgesamt acht Datenpunkte gezeigt. Typischerweise konnten jedoch aufgrund der Integrationszeit der Spektren von $t_{\text{int}} = 0.5$ s nur drei bis vier Emissionsspektren innerhalb des relevanten Zeitbereichs während der Annäherungsphase der AFM-Spitze aufgezeichnet werden, wie es anhand des Beispiels im Abschnitt (a) der gleichen Abbildung zu sehen ist. Aus den spektralen Positionen der Emissionsmaxima der TDI-4PDI-Moleküle während des Kraftanstiegs wurde durch lineare Anpassung für insgesamt 30 Moleküle ein kraftinduzierter spektraler Verschiebungsparameter berechnet. Die Verteilung dieses Verschiebungsparameters ist in Abbildung 6.8(c) dargestellt. Kraftindu-

³Der Abstand D wurde aus den Daten der Kraftversatzkurve nach Gl.2.9 von S.18 ohne Berücksichtigung einer Oberflächendeformation berechnet.

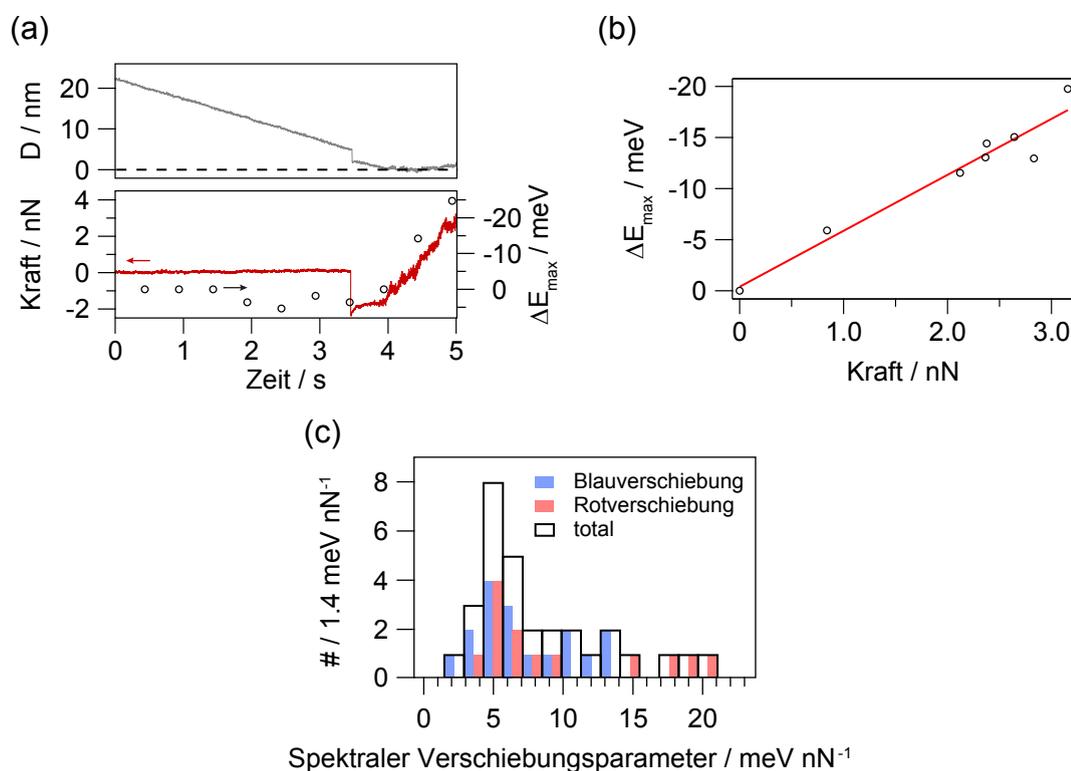


Abbildung 6.8: Proportionalität zwischen angelegter Kraft und spektraler Verschiebung nach [181]. (a) Spitzen-Proben-Abstand D (oben) und angelegte Kraft (unten) als Funktionen der Zeit während der Annäherung der Spitze an die Probe. Die spektrale Position der Emissionsmaxima bzw. deren Verschiebung sind als Kreise gekennzeichnet. In (b) wird die lineare Korrelation zwischen der spektralen Verschiebung und der angelegten Kraft anhand eines Einzelmolekülexperiments gezeigt. Die Abhängigkeit wurde mit einer linearen Gleichung moduliert. (c) Verteilung der absoluten Werte der kraftinduzierten Verschiebungsparameter, die aus 30 Einzelmolekülexperimenten extrahiert werden konnten. Die blauen und roten Balken stehen für die Anteile der blau- bzw. rotverschobenen Moleküle.

zierte Verschiebungen, die geringer waren als das Rauschen, wurden beim Prozess der Datenanalyse rausgefiltert. Vermutlich wurden deshalb keine kraftinduzierte Verschiebungen unterhalb von 0.0025 eV/nN beobachtet. Die breite Verteilung der Verschiebungsparameter wird dadurch erklärt, dass die mechanische Interaktion mit der AFM-Spitze vermutlich an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Moleküle stattfand. Ferner ist es wahrscheinlich, dass die Moleküle in verschiedenen Konformationen auf der Oberfläche vorlagen.

Neben den reversiblen Verschiebungen wurden auch Übergänge in metastabile Zustände induziert. In solchen Fällen verblieben die TDI-4PDI-Moleküle in einem Zustand, bei welchem sie mit der energievershifteten Fluoreszenz weiter emittierten, auch nachdem die Aufdruckkraft entfernt wurde und die AFM-Spitze mit einem signifikanten Abstand zum Molekül entfernt wurde. Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 6.9 gegeben. Im Abschnitt (a) dieser Abbildung sind innerhalb der gleichen Serie von Kraftkurven an einem Molekül zwei Übergänge in metastabile Zustände zu sehen, die nach einer anfänglichen bathochromen Verschiebung der Emissionsenergie über einen Zeitraum von 20 s und 30 s andauerten. Der längste beobachtete mechanisch induzierte metastabile Zustand ist im Abschnitt (b) der

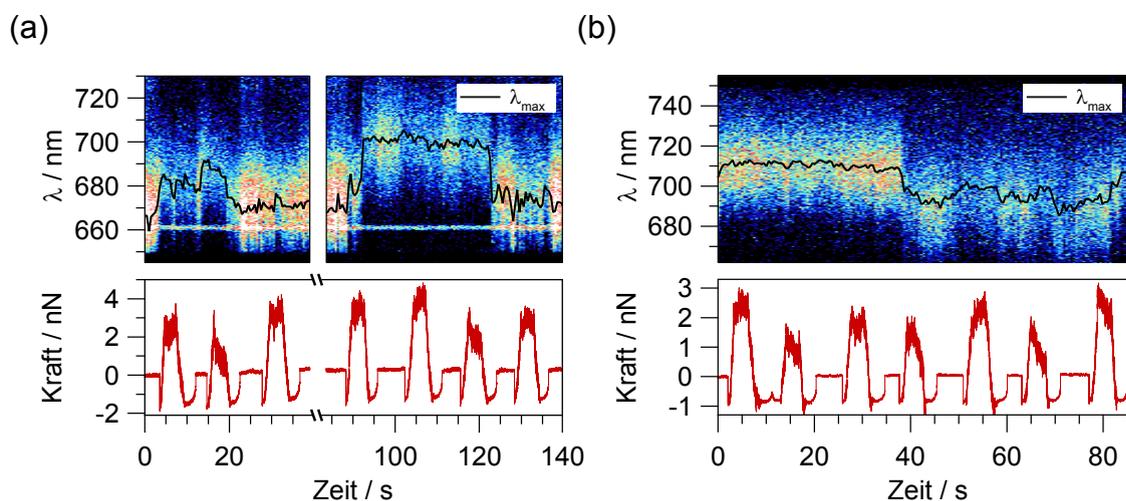


Abbildung 6.9: Kraftinduzierte Übergänge in metastabile Zustände nach [181]. (a,b) Bei Kraftanlegung auf individuelle Moleküle war es in einigen Fällen möglich, spektrale Verschiebungen zu induzieren, die auch nach dem Zurückfahren der AFM-Spitze für einen Zeitraum von bis zu 40 s, wie es in (b) der Fall ist, andauerten (λ_{Anr} : 635 nm, I_0 : 0.6 kW/cm², t_{int} : 0.5 s).

gleichen Abbildung dargestellt, bei welchem eine hypsochrome spektrale Verschiebung ca. 40 s fortbestand. Die anfängliche Verschiebung der Emissionsenergie zeigte ebenfalls wie bei den reversiblen Fällen eine mit der Kraft einhergehende lineare Abhängigkeit, so dass auch aus den metastabilen Verschiebungen Daten für die Berechnung des kraftinduzierten spektralen Verschiebungsparameters extrahiert werden konnten. Zusätzlich zu diesen kraftinduzierten metastabilen Zuständen, die für insgesamt 19 der untersuchten Moleküle beobachtet wurden, konnten auch irreversible Verschiebungen (innerhalb der Zeitskala des Experiments) zu höheren oder niedrigeren Energien verzeichnet werden, nachdem eine komprimierende Kraft auf die einzelnen Moleküle gewirkt wurde. Im Anhang (siehe A.4) sind weitere Beispiele für Kraftexperimente an TDI-4PDI-Molekülen zu finden.

Um die statistische Signifikanz der Ergebnisse der kraftinduzierten spektrale Verschiebungen zu verifizieren, wurde die zeitliche Korrelationsfunktion $C(\Delta t)$ zwischen den Kraftänderungen in den Kraftversatzkurven mit den spektralen Änderungen der TDI-4PDI Emissionsspektren von allen Druckexperimenten gebildet. Dieser Schritt war notwendig, um zu überprüfen, dass die spektrale Veränderungen durch Kraftanlegung induziert wurden und nicht nur spontane spektrale Fluktuationen waren, die zufällig mit einer Kraftänderung zeitlich koinzidierten. Aus den insgesamt 101 Datensätzen wurde der zeitliche Verlauf der Kraft, der Emissionsintensität und der spektralen Lage des Emissionsmaximums extrahiert. In Zeiträumen, in welchen die Emissionsintensität unter ein gewisses Niveau sank (z. B. durch Übergang des Rylene-Fluorophors in einen temporären Dunkelzustand [331]) und dadurch die spektrale Lage des Emissionsmaximums nicht mehr mit Sicherheit bestimmt werden konnte, wurden die entsprechenden spektralen Lagen der Emissionsmaxima aus den spektralen Positionen vor und hinter der Dunkelphase linear interpoliert.

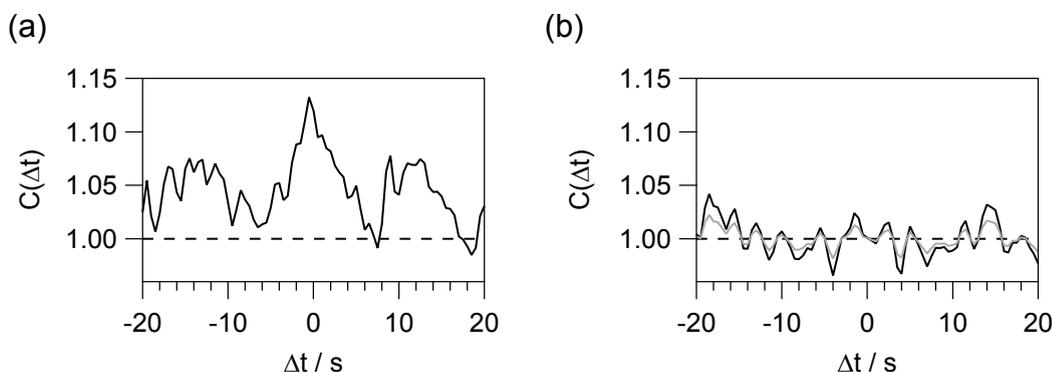


Abbildung 6.10: Korrelationsfunktion $C(\Delta t)$ der kraftinduzierten spektralen Verschiebung nach [181]. (a) Die Korrelationsfunktion der Änderungen in der aufgewendeten Kraft und der spektralen Verschiebungen auf Grundlage aller experimentellen Daten. (b) Zur Abschätzung des Untergrundrauschens der Korrelationsfunktion in (a) wurde eine Kreuzkorrelationsfunktion berechnet, bei welcher keine Korrelation der Kraft und der spektralen Verschiebung vorlag. Hierfür wurden die spektralen Daten aus dem Abschnitt 6.1.1 verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Länge der Datensätze wurde die unbearbeitete Korrelationsfunktion (graue Linie) um einen Faktor von 1.87 expandiert, damit diese quantitativ mit der Korrelationsfunktion aus (a) verglichen werden kann. Die horizontale gestrichelte Linie repräsentiert die Basislinie.

Für die Berechnung der Korrelation, ob die Veränderungen in der spektralen Lage mit den Veränderungen der angelegten Kräfte zeitlich koinzidieren, wurden zunächst die zeitlichen Ableitungen der Kraft und der spektralen Lage der Emissionsmaxima (in Wellenzahlen) für alle Datensätze folgendermaßen berechnet:

$$F'(t_i) = \frac{F(t_{i+1}) - F(t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad \text{und} \quad v'(t_i) = \frac{v(t_{i+1}) - v(t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (6.1)$$

Wie anhand der Abbildungen 6.6 und 6.7 auf den Seiten 175 und 176 gezeigt wurde, können in den Druckexperimenten sowohl hypsochrome als auch bathochrome Verschiebungen induziert werden. Um eine Aufhebung beider Möglichkeiten zu verhindern, wurde folgende Korrelationsfunktion mit Hilfe von Beträgen berechnet:

$$C(\Delta t) = \frac{\langle |F'(t) v'(t + \Delta t)| \rangle}{\langle |F'| \rangle \langle |v'| \rangle}. \quad (6.2)$$

In Abbildung 6.10(a) ist das Ergebnis der Korrelationsfunktion $C(\Delta t)$ geplottet. Das Maximum bei $\Delta t = 0$ s und die Nebenmaxima bei $\Delta t = \pm 12.5$ s bestätigen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine spektrale Verschiebung wenn gleichzeitig eine Kraft auf ein Molekül angewendet wurde gegenüber rein spontanen spektralen Fluktuationen. Die Nebenmaxima kommen durch die Tatsache zustande, dass die Kraftversatzkurven in diesen Experimenten innerhalb einer Serie eine Periodizität von 12.5 s aufweisen.

Um das Untergrundrauschen der Korrelationsfunktion zu bestimmen, wurde eine Kreuzkorrelation der Kraftversatzkurven aus den kombinierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie-Experimenten mit den Datensätzen zu den spektralen Fluktuationen ohne Krafteinwirkung aus Kapitel 6.1.1 gebildet. Da diese beiden Datenreihen komplett unkorreliert sein sollten, dient deren Kreuzkorrelation als Maß für das Untergrundrauschen der Datenauswertung. In einem ersten Schritt wurden alle Kraftversatzkurven aus den Druckexperimenten an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen aneinandergeschaltet, was zu einem Gesamtdatensatz mit einer Länge von ca. 8900 s geführt hat. Daraufhin wurden alle 72 Datensätze der reinen Konfokalmikroskopiemessungen ohne Krafteinwirkung (siehe Kapitel 6.1.1) mit den Rasterkraftmikroskopie-Daten des Gesamtdatensatzes kombiniert. So wurde z. B. der erste Konfokalmikroskopie-Datensatz, welcher 50 s lang ist, mit dem Intervall des Gesamtdatensatzes von $t = 0$ s bis $t = 50$ s kombiniert, der zweite Datensatz aus den Konfokalmikroskopiemessungen ohne Krafteinwirkung, welcher eine Zeitspanne von 80 s besitzt, wurde mit dem Intervall des Gesamtdatensatzes von $t = 50$ s bis $t = 130$ s kombiniert und so weiter. Sobald das Ende des Gesamtdatensatzes erreicht wurde, begann man wieder am Anfang des Gesamtdatensatzes. Schließlich wurden auf diese Weise 72 Datensätze erhalten, die aus komplett unkorrelierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie-Daten bestanden. Diese 72 Datensätze wurden auf die gleiche Art ausgewertet, wie die Datensätze aus den kombinierten Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie-Messungen.

Die resultierende Korrelationsfunktion ist in Abbildung 6.10(b) zu sehen. Für einen besseren Vergleich werden die beiden Graphen mit der gleichen Skalierung dargestellt. Es muss beachtet werden, dass die Korrelationsfunktion in Abschnitt (b) der Abbildung 6.10 aus einem zusammengefassten Datensatz von ca. 31000 s berechnet wurde, während die Korrelationsfunktion aus dem Abschnitt (a) der gleichen Abbildung nur eine Gesamtlänge von ca. 8900 s besitzt. Da das Rauschen der Korrelationsfunktion mit der Wurzel der Gesamtlänge einhergeht (Mittelung des stochastischen Rauschens), wurde die ursprüngliche Korrelationsfunktion in Abb.6.10(b) (graue Linie) um einen Faktor 1.87 expandiert (schwarze Linie), um einen quantitativen Vergleich mit der Korrelationsfunktion in Abschnitt (a) der gleichen Abbildung zu erlauben. Aus dem Vergleich beider Korrelationsfunktionen von Abb.6.10(a) und (b) ist zu erkennen, dass die Korrelationsspitzen in (a) deutlich über dem Rauschlevel liegen und damit statistisch signifikant sind.

6.1.4 Diskussion

In diesem Abschnitt wird die mögliche Ursache der mechanisch induzierten spektralen Verschiebungen diskutiert. Von Rylene-Farbstoffen, die Liganden in ihren *bay*-Positionen tragen, wird angenommen⁴, dass sie in mehreren Konformationen vorliegen können, die jeweils unterschiedliche Übergangsenergien aufweisen. Bei spektroskopischen Messungen von TDI-4PDI-Molekülen ohne AFM-Interaktion aus Kapitel 6.1.1, die auf einer Oberfläche vorlagen, fiel im Vergleich zu unsubstituierten TDI-Molekülen sowie zu immobilisierten

⁴Siehe dazu Kapitel 4.2.2

TDI-4PDI-Molekülen (in einer Polymermatrix eingebettet) eine deutlich höhere Tendenz zu spontanen spektralen Fluktuationen auf. Hierbei traten bei Betrachtung der Verteilung der Emissionsmaxima neben monomodalen auch bi- und trimodale Verteilungen auf, die einen Wechsel zwischen verschiedenen Zuständen vermuten lassen. Sowohl die spektralen Fluktuationen als auch die multimodalen Verteilungen der Emissionsmaxima sind starke Indizien für das Vorkommen von verschiedenen TDI-4PDI-Konformationen.

Basierend auf quantenchemischen Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen (siehe Anhangskapitel A.3), die ergänzend zu den experimentellen Arbeiten durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass eine Sauerstoff-verbrückte Substitution an den *bay*-Positionen zu einer Verdrillung des TDI-Kerns führt. In Abhängigkeit des Verdrillungsgrades und der räumlichen Orientierung der Seitengruppen im Verhältnis zum TDI-Kern existieren demnach fünf Hauptkonformationen des Gesamtmoleküls, die in Abbildung 6.11 skizziert sind. Diese Hauptkonformationen bildeten die Grundlage für die Berechnung der Grundzustands- und vertikalen Übergangsenergien der TDI-Kerne, deren Ergebnisse in Tabelle 6.1 zusammengefasst sind und in Relation zu den experimentell beobachteten spontan auftretenden sowie kraftinduzierten Veränderungen der Emissionsenergien gestellt werden. Vergleicht man die aus den DFT-Rechnungen gewonnenen Übergangsenergien von einer leicht vereinfachten Version des untersuchten Moleküls mit der Bezeichnung TDI-4PDI_{red} mit den experimentell beobachteten Übergangsenergien von TDI-4PDI, so ist zunächst festzustellen, dass die berechneten Übergangsenergien etwas größer sind⁵. Ein Grund dafür könnte sein, dass die theoretisch berechneten Werte den vertikalen Übergang des Grundzustands in den elektronisch angeregten Zustand im Vakuum repräsentieren, während die experimentell gemessenen Werte von den Emissionsmaxima einzelner Moleküle stammen, die auf einer Oberfläche vorlagen. Es ist ebenfalls zu beachten, dass die Spannweite von λ_{max} aller Moleküle größer ist als die beobachteten Fluktuationen $\Delta\lambda$ der einzelnen Moleküle, was sich wahrscheinlich auf unterschiedliche lokale Umgebungseffekte auf den Glas- und Mica-Oberflächen zurückführen lässt.

⁵Der Unterschied zwischen TDI-4PDI und seiner vereinfachten Variante ist der Austausch der Phenylreste von den PDI-Liganden mit Wasserstoffatomen.

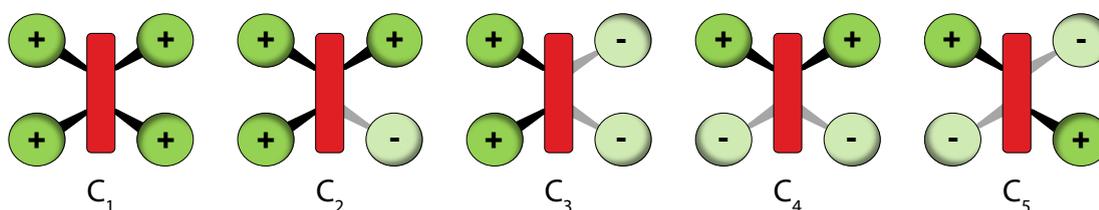


Abbildung 6.11: Schematische Darstellungen der Geometrien von fünf möglichen Hauptkonformeren (C_1 - C_5) von TDI-4PDI nach [181], die mithilfe von quantenchemischen Rechnungen nach der DFT-Methode anhand eines leicht vereinfachten Moleküls TDI-4PDI_{red} optimiert wurden. Die Konformere unterscheiden sich hauptsächlich durch die Lage der *bay*-Substituenten, die entweder nach oben (+) oder nach unten (-) in Relation des als Rechteck angenäherten TDI-Kerns (rotes) zeigen.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der DFT-Rechnungen der fünf Hauptkonformationen von TDI-4PDI_{red} inklusive der beobachteten Übergangswellenlängenbereiche λ_{\max} aller untersuchten Moleküle der Einzelmolekülexperimente und die maximale Sprungweite $\Delta\lambda$ der spektralen Fluktuation nach [181]. Die maximale Sprungweite der Fluktuationen der Übergangswellenlängen $\Delta\lambda$ aus den Einzelmolekülexperimenten ohne Kraftereinwirkung (siehe Kapitel 6.1.1) beträgt 40 nm. Die Kraft-induzierten Fluktuationen einzelner Moleküle zeigen ebenfalls einen maximalen Unterschied der Übergangswellenlängen von 40 nm.

Konformer	DFT-Rechnungen (TDI-4PDI _{red})			Einzelmolekülexperimente (TDI-4PDI)	
	E_{GZ} / meV	ΔE_{vert} / eV	λ_{trans} / nm	ohne Kraft	Kraft induziert
C1	41.724	1.977	627.2		
C2	97.853	1.966	630.7	λ_{\max} :	λ_{\max} :
C3	20.300	2.027	611.7	660-715 nm	665-720 nm
C4	78.625	1.981	625.8	$\Delta\lambda \leq 40$ nm	$\Delta\lambda \leq 40$ nm
C5	0	2.033	609.9		
TDI	-	2.110	587.6	654 nm	

Ein wichtiges Resultat aus den DFT-Rechnungen ist, dass die Spannweite der Übergangsennergien $\Delta E \approx 0.07$ eV der verschiedenen Hauptkonformere von TDI-4PDI_{red} vergleichbar ist mit der experimentell gemessenen spontan eintretenden Fluktuationen und mechanisch induzierten Verschiebungen $\Delta E \approx 0.11$ eV von einzelnen TDI-4PDI-Molekülen. Damit unterstützen die Ergebnisse aus den DFT-Rechnungen die These, dass sowohl die spontanen spektralen Fluktuationen der TDI-4PDI-Moleküle als auch die mechanisch induzierten spektralen Verschiebungen in den kombinierten rasterkraft- konfokalmikroskopischen Messungen von Konformationsänderungen stammen.

Neben mechanischen Spitzen-Proben-Interaktionen können auch elektromagnetische Wechselwirkungen auftreten, die möglicherweise auf die photophysikalischen Eigenschaften Einfluss nehmen. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, zu welchen der Spitzen-Probenabstand, die Polarisationsrichtung des Anregungslichts sowie die Beschaffenheit der AFM-Spitze (Spitzenmaterial, Geometrie und etwaige Oberflächenkontaminationen) gehören, wurde im Zusammenhang mit elektromagnetischer Interaktion von Verstärkung und/oder Abschwächung des Fluoreszenzsignals einzelner Emitter berichtet [56, 80, 81, 333–335]. Bei sehr kurzen Abständen können Energietransferprozesse zwischen einzelnen Fluorophoren und der Spitze eine Abnahme der Fluoreszenzintensität und eine Verkürzung der Fluoreszenzlebenszeit hervorrufen, während elektrische Feldverstärkungen an stark gekrümmten Oberflächen (Spitzen), Spiegeleffekte sowie Plasmonenkopplung (bei metallischen Spitzen) eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität zur Folge haben können. In den kombinierten rasterkraft- und konfokalmikroskopischen Experimenten dieser Dissertation wurden ausschließlich Silizium-Cantilever mit Silizium-Spitzen verwendet (siehe Tab. 3.1 auf S.42), welche in den Experimenten keine signifikanten elektromagnetischen Wechselwirkungen mit dem untersuchten TDI-4PDI Molekülen aufwiesen. Der einzige beobachtete Effekt, der gelegentlich auftrat, war eine leichte Veränderung der Fluoreszenzintensität

einzelner TDI-4PDI Moleküle, wenn die AFM-Spitze an diese Moleküle angenähert wurde. Eine Veränderung der Emissionsenergie konnte in keinem Fall auf eine elektromagnetische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Ein Effekt, der auf einer elektromagnetischen Interaktion beruht, hätte im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen (siehe Abb.6.8) eine Abstandsabhängigkeit zwischen Spitze und Probe anstelle einer Kraftabhängigkeit zeigen müssen. Darüber hinaus sind die beobachteten Fälle, bei welchen eine Verschiebung der Emissionsenergie beobachtet wurde, die trotz Wegnahme der komprimierenden Kraft durch Wegfahren der Spitze beständig blieb (siehe Abb.6.9), ein starkes Indiz gegen elektromagnetische Wechselwirkungen als Ursache für die spektralen Verschiebungen. Zudem konnte in keinem der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente eine Autofluoreszenz der AFM-Spitzen verzeichnet werden, unabhängig davon, ob eine Spitze gegen eine Oberfläche gepresst wurde oder in einem gewissen Abstand zur Oberfläche stand. Im Gegensatz zu den verwendeten Silizium-Spitzen ist z. B. von Siliziumnitrid-basierten AFM-Spitzen bekannt, dass eine starke Autofluoreszenz auftreten und das Fluoreszenzsignal einzelner Fluorophore überdecken kann [43, 336].

An dieser Stelle ist es noch interessant, die Ergebnisse der Druckexperimente an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen mit anderen Studien aus der Literatur zu vergleichen. Der Einfluss von Zugkräften auf die photophysikalischen Eigenschaften von Fluorophoren wurde sowohl theoretisch [337] als auch anhand von Zugkraftexperimenten an mit Farbstoff dotierten Polymerfilmen [338] untersucht. Vor kurzem wurde auch eine Studie von Kobayashi et al. [172] veröffentlicht, die mit einer ähnlichen Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskop Druckexperimente an einzelnen mit einer Vielzahl an Fluorophoren versehenen Polymernanopartikeln durchführten, mit dem Ziel, auf deren photophysikalischen Eigenschaften Einfluss zu nehmen. In der Literatur existieren darüber hinaus für eine Reihe von unterschiedlichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mehrere Studien zur Verschiebung elektronischer Übergangsenergien, die durch einen Druck induziert wurden [339–342]. Die Messung der Druckverschiebungen einzelner Moleküle beruhte auf der Detektion von sehr schmalen Nullphononenlinien [339–341] bei Temperaturen von flüssigem Helium mit Drücken im sub-MPa-Bereich. Bei Experimenten zur Druckverschiebungen der Emissionsbande von Molekülansammlungen bei tiefen Temperaturen erlaubte der Einsatz einer Diamantstempelzelle eine Druckerzeugung im GPa-Bereich [342]. Ein semi-quantitativer Vergleich der hydrostatischen Druckstudien mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen erscheint sinnvoll. Ein derartiger Vergleich benötigt jedoch eine Abschätzung des auf ein einzelnes Molekül wirkenden Drucks anstelle einer angelegten Kraft.

In Kapitel 2.1.6 wurde das Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)-Kontaktmodell [99, 126] vorgestellt, das eine Näherung zur Bestimmung der Kontaktfläche zwischen einer harten Kugel und einer harten Oberfläche mit nicht vernachlässigbaren attraktiven Kräften ist. Die AFM-Spitze wird zur Abschätzung der Kontaktfläche als Kugel mit einem Radius von $R = 7$ nm angenähert. Die Materialeigenschaften beider Körper, der geringe Spitzendurchmesser und die im Experiment beobachteten attraktiven Kräfte in den Kraftversatzkurven

entsprechen den Anforderungen, die das DMT-Modell stellt. Auch nach dem von Maugis [129] eingeführten dimensionslosen Elastizitätsparameter λ (siehe Formel 2.24 aus Kap.2.1.6), der eine Abschätzung über die Gültigkeitsbereiche verschiedener Kontaktmodelle anhand der Materialeigenschaften ermöglicht, erscheint das DMT-Kontaktmodell für das System AFM-Spitze/Mica-Oberfläche mit den im Experiment auftretenden repulsiven und attraktiven Kräften am geeignetsten zur Abschätzung der Kontaktfläche zu sein.

Dieser für die Einordnung in die Gültigkeitsbereiche benötigte dimensionslose Elastizitätsparameter λ wurde zu 0.06 bestimmt und liegt damit in einem Bereich, in welchem die DMT-Theorie in guter Näherung angewendet werden kann ($\lambda < 0.1$ [115]). Für die Berechnung des Elastizitätsparameters λ als auch des Kontaktbereichs nach der DMT-Theorie (siehe Tabelle 2.1 auf S. 28) zwischen der AFM-Spitze und der Mica-Oberfläche gehen die Elastizitätsmodule und Poissonzahlen von Silizium ($E_{\text{Si}} = 158$ GPa [102], $\nu_{\text{Si}} = 0.27$ [102]) und Mica ($E_{\text{Mica}} = 79$ GPa [343], $\nu_{\text{Mica}} = 0.25$ [344]) sowie der Spitzenradius $R = 7$ nm und die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit W ein. Die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit W wurde basierend auf der experimentell ermittelten mittleren Adhäsionskraft $F_{\text{Ad}} = 1$ nN nach $W = F_{\text{Ad}}/2\pi R$ berechnet [102]. Mit Hilfe des nach der DMT-Theorie abgeschätzten Kontaktradius von ca. 5 \AA entspricht in den durchgeführten Experimenten eine komprimierende Kraft von 1 nN etwa einem Druck von 1.3 GPa. Es muss jedoch bedacht werden, dass aufgrund der Unkenntnis über die genaue Form der AFM-Spitze die Berechnung der Kontaktfläche lediglich eine grobe Abschätzung ist und dadurch die Umrechnung von Kraft auf Druck mit einem großen Fehler behaftet sein kann.

Auf Grundlage des Umrechnungsfaktors zwischen Kraft und Druck kann die durchschnittliche Kraft-induzierte Energieverschiebung von 5.5 meV/N in eine Druckverschiebung von 4.2 meV/GPa umgeformt werden. In den oben genannten spektroskopischen Studien von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei welchen hydrostatische Drücke zum Einsatz kamen, wurden für Molekülansammlungen als auch für einzelne, in verschiedene Matrizen eingebettete Moleküle Druckverschiebungen der Emissionsenergien von 15 meV/GPa bis 61 meV/GPa beobachtet. Die in diesen Studien beobachteten Energieverschiebungen wurden einer Druck-induzierten Zunahme der Lösungsmitteldichte zugeordnet [340]. Durch die Zunahme der lokalen Dichte der Wirtsmatrix verändert sich auch die lokale Dielektrizitätskonstante, welche die energetische Lage der Grund- und angeregten Zustände der eingebetteten Fluorophore beeinflusst. Für polyzyklische aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden in den genannten spektroskopischen Studien ausschließlich bathochrome Verschiebungen bei Anlegung eines Drucks beobachtet, was sich auf die größere Polarisierbarkeit ihres angeregten Zustands im Verhältnis zum Grundzustand zurückführen lässt. Vergleicht man dazu die Ergebnisse aus dieser Dissertation, fällt auf, dass die umgerechneten Druckverschiebungen fast eine Größenordnung geringer sind als jene aus den hydrostatischen Druckexperimenten. Zusätzlich wurden neben bathochromen zu nahezu gleichen Anteilen auch hypsochrome Verschiebungen in den durchgeführten Experimenten beobachtet. Die Ursache für diese Unterschiede könnte von der Gegebenheit

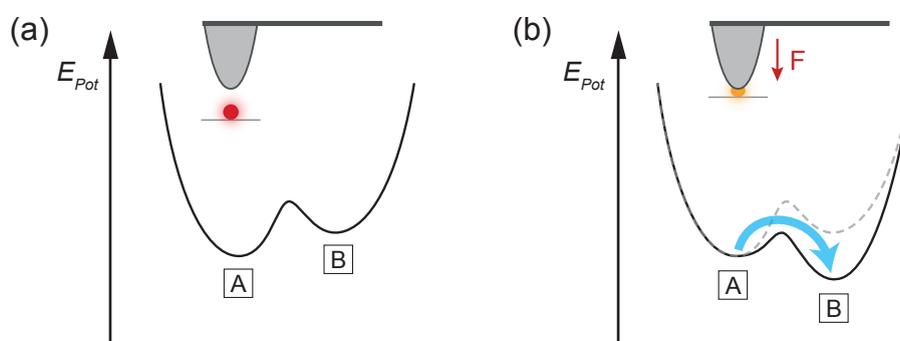


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des Einflusses der durch die AFM-Spitze verursachten Kraft auf die potentielle Energie E_{Pot} nach [345]. In (a) sind zwei mögliche Konformationen dargestellt, die in den mit **A** und **B** gekennzeichneten Tälern der Potentialkurve liegen und durch eine Barriere voneinander getrennt sind. Diese Barriere kann prinzipiell durch Zuführung von thermischer Energie überwunden werden, wodurch eine Konformationsänderung eintritt. Durch Anlegung einer externen Kraft (b) kann die Form des Potentials beeinflusst werden, so dass der Übergang von Konformer **A** nach **B** begünstigt wird. Da die Übergangsenergie der Emission für beide Konformere unterschiedlich ist, kann der Konformationswechsel im Emissionsspektrum nachverfolgt werden.

herrühren, dass durch die AFM-Spitze eher eine lokale anisotrope Kraft anstelle einer hydrostatischen Kraft auf die Moleküle wirkt.

Zusammengefasst deuten die Ergebnisse stark daraufhin, dass die spektralen Verschiebungen einzelner TDI-4PDI-Moleküle tatsächlich aufgrund einer mechanisch induzierten Konformationsveränderung eintreten. Diese mechanisch induzierten Konformationsveränderungen können auf folgende Weise beschrieben werden, die durch die quantenchemischen Rechnungen unterstützt wird: Zu Beginn des Experiments liegen die TDI-4PDI-Moleküle, welche zufällig auf der Oberfläche positioniert sind, in unterschiedlichen Konformationen vor. Die entscheidenden konformatorischen Freiheitsgrade des TDI-4PDI-Moleküls bilden die Rotationen um die vier TDI-OR-Bindungen, wobei R die volle Seitengruppe beschreibt. Diese Rotationen verursachen die verschiedenen Konformationen, von welchen sich insgesamt fünf Hauptkonformationen unterscheiden lassen (siehe Abb.6.11 auf S.182). Im Fall von reversiblen spektralen Verschiebungen wird angenommen, dass die komprimierende Kraft eine Verzerrung der Konformation des Moleküls induziert, welches in die ursprüngliche Konformation zurück relaxiert, wenn die Kraft weggenommen wird. Im Sinne einer Konformationslandschaft, wie es in Abb.6.12 angedeutet ist, bedeutet dies, dass eine Energiebarriere für den Übergang in ein anderes energetisches Minimum, was eine andere Konformation darstellt, nicht komplett überwunden werden kann oder dass das lokale Minimum keine stabile Konformation beschreibt. Das Auftreten von sowohl hypsochromen als auch bathochromen Verschiebungen reflektiert die zufällige Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und die unterschiedlichen Konformationen, in welchen die Moleküle ursprünglich vorliegen. Für die Fälle der metastabilen Verschiebungen liegt wahrscheinlich ein Übergang in ein temporär stabiles lokales Minimum vor.

6.1.5 Fazit und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass durch die Anwendung von komprimierenden Kräften auf einzelne TDI-4PDI-Moleküle deren elektronische Übergangsenergien signifikant modifiziert werden konnten. Dabei wurden durch die Interaktion mit einer AFM-Spitze sowohl hypsochrome als auch bathochrome Verschiebungen von bis zu 0.11 eV hervorgerufen. Diese induzierten Verschiebungen wurden ausschließlich im repulsiven Interaktionsbereich beobachtet, der erst nach der Kontaktaufnahme zwischen AFM-Spitze und Molekül erfolgte, wodurch der vorwiegend mechanische Charakter dieser Wechselwirkung deutlich gekennzeichnet wird. Zusätzlich konnten in einigen Fällen spektrale Verschiebungen induziert werden, die auch nach Wegnahme der Kraft und Zurückfahren der AFM-Spitze für einen Zeitraum von bis zu 40 s fortbestanden oder sogar irreversibel waren. Aufgrund dessen können elektromagnetische Wechselwirkungen als Ursache für die Verschiebung der elektronischen Übergangsenergien weitestgehend ausgeschlossen werden. Die Stärke der Interaktion zwischen der AFM-Spitze und den individuellen Molekülen wurde quantifiziert, indem aus den kombinierten rasterkraft- und konfokalmikroskopischen Messungen kraftinduzierte spektrale Verschiebungsparameter extrahiert wurden. Die experimentellen Arbeiten wurden durch quantenchemische Rechnungen ergänzt, die eine Interpretation der Ergebnisse im Sinne von kraftinduzierten Übergängen zwischen verschiedenen Konformationenszuständen unterstützen.

In zukünftigen Experimenten kann durch den Einsatz von noch schärferen AFM-Spitzen (mit geringeren Spitzenradien) die räumliche Auflösung signifikant verbessert werden, wodurch eine höhere Präzision für die mechanische Interaktion mit den Probenmolekülen möglich wird. Die direkte Untersuchung der elektronischen Übergangsenergien in Abhängigkeit der angewendeten Kraft kann möglicherweise dazu beitragen, neue Erkenntnisse über die Deformationen von komplexeren Strukturen wie Proteinen oder Polymeren zu sammeln. Darüber hinaus könnten diese mechanischen Manipulationsexperimente an einzelnen Molekülen neuartige Wege zu mechanisch induzierten chemischen Reaktionen einzelner Moleküle [346, 347] ermöglichen, deren Verlauf mit spektroskopischen Methoden nachverfolgt werden kann. Es ist hierbei von Vorteil, dass die an die Moleküle angelegte Kraft in einem Bereich liegt, in dem kovalente Bindungen brechen.

6.2 Kompression einzelner Halbleiternanokristalle

Halbleiternanokristalle zeichnen sich neben ihrer starken und photostabilen Fluoreszenzfähigkeit insbesondere durch ihre abstimmbaren spektroskopischen Fähigkeiten aus. So lassen sich ihre Emissionsenergien aufgrund des Größenquantisierungseffekts durch Veränderung ihres Durchmessers in der Synthese kontrollieren bzw. einstellen (siehe Kapitel 4.1.2). Zusätzlich unterliegen die spektroskopischen Eigenschaften der Nanokristalle einer Druckabhängigkeit, über welche in Kapitel 4.1.6 berichtet wurde. Diese Druckabhängigkeit stand im Mittelpunkt einiger jüngerer experimenteller [241, 245, 247–250, 252, 348] und theoretischer [247, 252, 349, 350] Studien, die den Einfluss eines extern angelegten isotropen wie auch anisotropen Drucks auf die an optischen Übergängen beteiligten elektronischen Zustände von Nanokristallen untersuchten. Der Großteil der genannten experimentellen Studien wurde durchgeführt, indem ein hydrostatischer Druck auf ein Ensemble aus Nanokristallen ausgeübt wurde, was typischerweise mit einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsenergie des Ensembles einherging [245, 247–251]. Der hydrostatische Druck in diesen Experimenten wurde vorwiegend durch Gebrauch einer Diamantstempelzelle mit einem Übertragungsmedium (z.B. ein Gemisch aus Ethanol und Methanol [245, 247, 251]) erzeugt. Eine komplexere Modifikation der spektroskopischen Eigenschaften von Nanokristallen wurde beobachtet, wenn anstelle eines hydrostatischen Drucks ein anisotroper Druck ausgeübt wurde. So führte ein anisotroper Druck in einem Ensemble-Experiment mit Nanokristallen zu einer Aufspaltung der Ensemble-Emissionsbande in mehrere Komponenten, die hypsochrom und bathochrom gegenüber der ursprünglichen Emissionsenergie verschoben waren [249]. Die Ergebnisse dieser Studie geben noch keinen Aufschluss darüber, ob die Aufspaltung der Emissionsbande von verschiedenen Populationen an Nanokristallen herrühren oder einen Ursprung in intrinsischen Effekten eines jeden Nanokristalls besitzen (siehe hierzu Kap. 4.1.6) [249, 252]. Um diese Frage zu klären, bedarf es druckabhängiger Messungen der spektroskopischen Eigenschaften einzelner Nanokristalle. Jedoch wurden bis jetzt noch keine vergleichbaren Studien an einzelnen Nanokristallen durchgeführt. Vor kurzem wurde zur Realisierung von druckabhängigen Untersuchungen auf Einzelmolekülniveau das Design einer Druckzelle für ein optisches Mikroskop publiziert, welches einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen bei hydrostatischen Drücken von bis zu 21 MPa erlaubt [351]. Doch selbst mit diesem neuartigen Aufbau werden nicht die zum Vergleich mit den Ensemble-Studien benötigten Drücke im GPa-Bereich erreicht, die in den oben genannten Experimenten mit Hilfe von Diamantstempelzellen angewendet wurden.

Wie bereits im Kapitel 6.1 über die Druck-Experimente an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen berichtet wurde, kann die AFM-Spitze als nanoskopischer Stempel zur Ausübung eines gerichteten uniaxialen Drucks auf einzelne Moleküle fungieren. Aufgrund der geringen Interaktionsfläche der scharfen AFM-Sitze werden sehr hohe Drücke erreicht (GPa-Bereich), die mit solchen in Diamantstempelzellen vergleichbar sind. Wie ebenfalls an den Druckstudien an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen gezeigt wurde, erlaubt die Kombination aus

Rasterkraft- und Konfokalmikroskop zusätzlich, spektroskopische Messungen an einzelnen Molekülen durchzuführen, die mit der AFM-Spitze mechanisch belastet werden.

In diesem Projekt wurde das kombinierte Setup eingesetzt, um die Druckabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften individueller Nanokristalle zu untersuchen. Hierbei wurden zwei Chargen von CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristalle mit durchschnittlichen Durchmessern von 7.3 nm und 9.0 nm untersucht. Ihre Ensemblespektren sowie die Probenvorbereitung sind in Kap. 4.1.7 beschrieben. Einige der für diese Messungen verwendeten AFM-Spitzen wurden mit Hexamethyldisilazan modifiziert, um zu überprüfen, ob die Spitzen-Proben-Interaktion dadurch beeinflusst wird. Dabei wurde die gleiche Silanisierungsmethode angewendet, die auch für die Modifizierung von Glasoberflächen genutzt wurde (siehe Kap.3.2.1). Es hat sich herausgestellt, dass die Ergebnisse der Druckexperimente keine signifikante Abhängigkeit von der Verwendung von modifizierten und unmodifizierten AFM-Spitzen aufweisen. Aufgrund dessen wird in den Ergebnissen nicht unterschieden, ob die darauf zu Grunde liegenden Druckexperimente mit einer modifizierten oder unmodifizierten Spitze durchgeführt wurden. Darüber hinaus wird in der Auswertung der Ergebnisse nicht explizit zwischen den beiden Nanokristall-Chargen unterschieden, da zwischen ihnen keine wesentlichen Unterschiede im spektralen Verhalten bei einer Druckbelastung beobachtet wurde.

Es wird darauf hingewiesen, dass diese Experimente in enger Zusammenarbeit mit Tobias Fischer durchgeführt wurden. In seiner Diplomarbeit wurde bereits über diese Experimente berichtet [175].

6.2.1 Spektrale Verschiebungen in Abhängigkeit der angelegten Kraft

Die Durchführung der Druckexperimente an einzelnen Nanokristallen erfolgte analog zu den Experimenten an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen. Ein signifikanter Vorteil gegenüber den Experimenten an TDI-4PDI-Molekülen stellt das starke Fluoreszenzsignal der einzelnen Nanokristalle dar, wodurch Emissionsspektren mit deutlich geringeren Integrationszeiten - mit $t_{\text{int}} = 0.1$ s anstelle von $t_{\text{int}} = 0.5$ s - aufgenommen werden konnten. Dadurch war es möglich, in den relevanten Zeitbereichen der Kraftversatzkurven, nämlich an den Stellen der graduell wachsenden bzw. schwindenden repulsiven Kraft, eine größere Anzahl an Emissionsspektren aufzuzeichnen. Darüber hinaus erleichterte die Größe der Nanokristalle von durchschnittlichen 7.3 nm bzw. 9.0 nm sowie ihre mechanische Steifheit ihr Auffinden mit dem Rasterkraftmikroskop sowie die Durchführung der Kraftexperimente gegenüber den Untersuchungen an einzelnen organischen Fluorophoren wie TDI-4PDI. Dadurch war auch die Nutzung von Deckgläsern als Substrat möglich.

Die optische Anregung der einzelnen Halbleiternanokristalle geschah bei einer Wellenlänge von 470 nm mittels eines gepulsten Diodenlasers mit einer Repetitionsrate von 10 MHz. Die Anregungsleistung wurde so eingestellt, dass vor dem Mikroskopobjektiv eine Leistung von $P = 100$ nW gemessen wurde, dies entspricht einer mittleren Bestrahlungsstärke von $I_0 =$

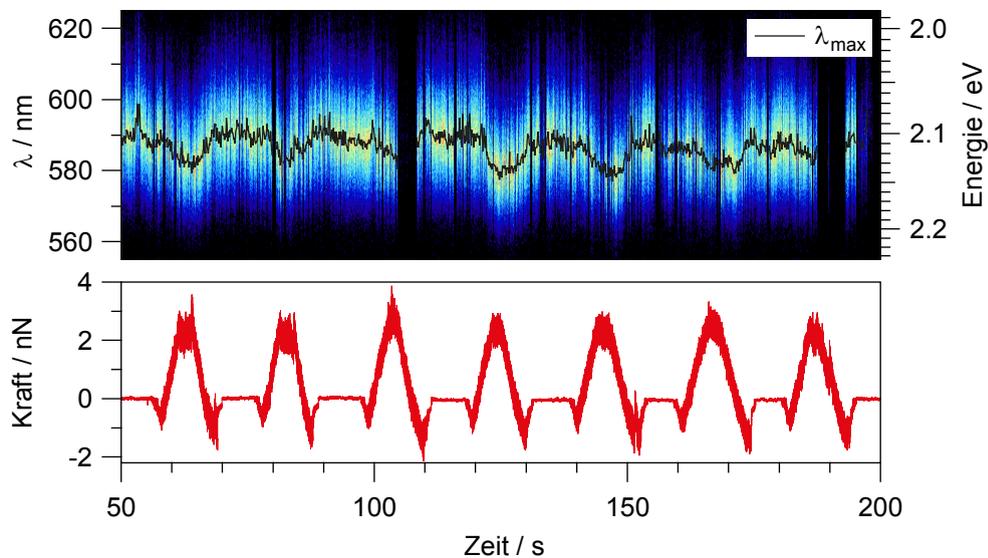


Abbildung 6.13: Ausschnitt eines Kraftexperiments an einem einzelnen kolleidalen Halbleiternanokristall. Im zeitlichen Verlauf der Emissionsspektren sowie anhand des Verlaufs der spektralen Lage der Emissionsmaxima λ_{\max} (schwarze Linie) sind in diesem Beispiel zu fast allen Zeitpunkten, an denen in Zyklen komprimierende mechanische Kraft ausgeübt wird (rote Kurve), reversible hypsochrome Verschiebungen zu erkennen (I_0 : 0.2 kW/cm^2 , t_{int} : 0.1 s).

0.5 kW/cm^2 im Objektivfokus. Die aufgezeichneten Emissionsspektren, Kraftversatzkurven und Fluoreszenzzerfallskurven konnten während der Datenauswertung exakt aufeinander synchronisiert werden. Die Kraftzyklen wurden an einem Nanokristall solange innerhalb einer Serie wiederholt, bis keine spektrale Veränderungen mehr beobachtet wurden oder keine Fluoreszenz mehr detektiert werden konnte. Eine solche Serie bestehend aus mehreren Kraftzyklen dauerte in diesen Experimenten ca. 100 s bis 500 s an. Insgesamt wurden 1948 Kraftzyklen an 86 Nanokristallen durchgeführt. Zur Bestimmung der spektralen Lage der Emissionsmaxima wurden die Emissionsbanden in den Spektren mit einer Summe aus zwei Gaußfunktionen angepasst.

Die zeitliche Mittelung der Fluoreszenzabklingzeiten wurde analog zu den Integrationszeiten der Emissionsspektren auf 0.1 s eingestellt. Aufgrund einer geringen Photonenzahl in den kurz gewählten Bin-Zeiten wurden die Fluoreszenzzerfallszeiten über eine kumulative Zerfallsfunktion bestimmt. Hierfür wurden die Photonen eines Zeitintervalls mit wachsendem zeitlichen Abstand zum Laserpuls sortiert und anhand ihrer Position gegen den Zeitabstand zum Laserpuls aufgetragen. Die daraus erhaltene Kurve, die einer Sättigungskurve ähnelt, wurde durch eine Funktion der Form $f(t) = A \cdot [1 - \exp(-t/\tau)]$ angenähert, welche einer kumulativen Verteilung eines exponentiellen Zerfalls entspricht. Obwohl die Zerfallskinetik von Nanokristallen sich typischerweise nicht mit einer einfachen Exponentialfunktion anpassen lässt (siehe Kap.4.1.3), wurde für diese Auswertung der Fluoreszenzzerfall mit einer solchen Exponentialfunktion angenähert. Daher sollte die daraus erhaltene Fluoreszenzabklingzeit τ als grobes Maß für die Geschwindigkeit des Zerfalls angesehen werden, das hauptsächlich eine Betrachtung von relativen Veränderungen der Abklingzeiten im zeitlichen Verlauf erlaubt.

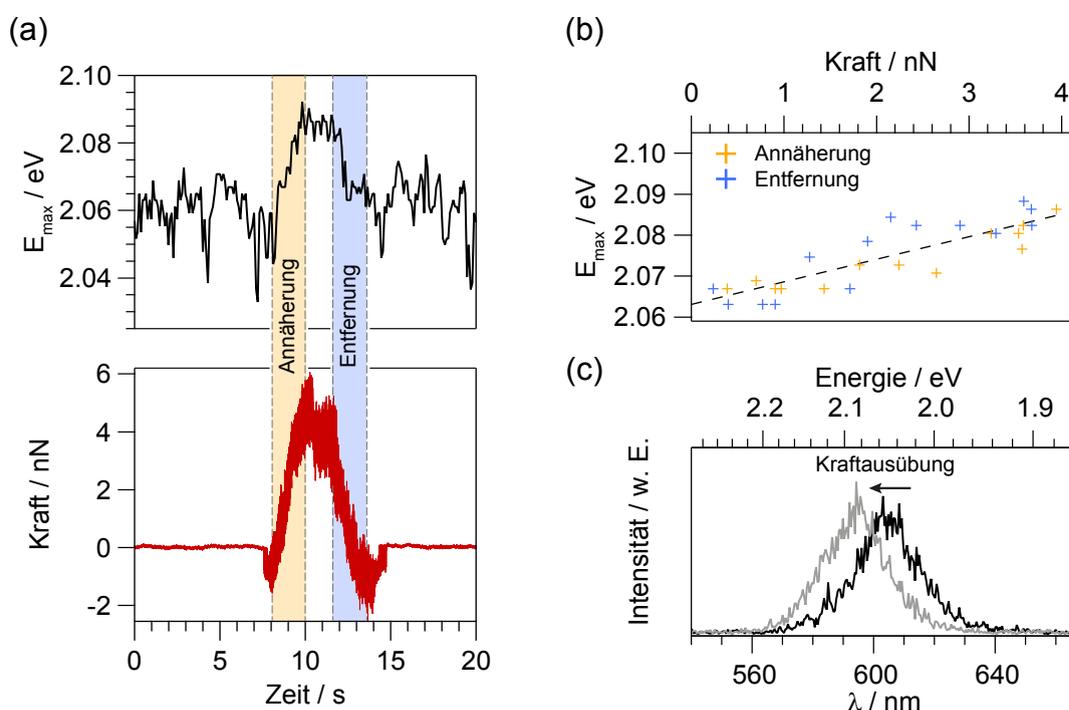


Abbildung 6.14: Kraftinduzierte reversible hypsochrome Verschiebung der elektronischen Übergangsenergie eines einzelnen Nanokristalls. In (a) wird ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der spektralen Lage des Emissionsmaximums (schwarze Linie) und der auf den Nanokristall ausgeübten Kraft (rote Linie) dargestellt. Eine direkte Gegenüberstellung der spektralen Lage des Emissionsmaximums und der angelegten komprimierenden Kraft während des Annäherns und der Entfernung der AFM-Spitze ist in (b) zu sehen. Es wurde eine Gerade durch die Datenpunkte gelegt (gestrichelte Linie), um die lineare Abhängigkeit beider Größen hervorzuheben. In (c) sind zwei Emissionsspektren gezeigt, die zu zwei verschiedenen Zeitpunkten aufgezeichnet wurden: bei maximaler (graue Linie) und bei abwesender Kraft (schwarze Linie) (λ_{Anr} : 470 nm, I_0 : 0.2 kW/cm², t_{int} : 0.1 s).

In den Kraftexperimenten konnten reversible spektrale Verschiebungen sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Energien beobachtet werden. In Abbildung 6.13 ist ein typisches Beispiel von mehrfachen reversiblen Verschiebungen des Emissionsspektrums eines einzelnen Halbleiternanokristalls zu sehen. Weitere Beispiele derartiger Messungen sind im Anhang A.5 zu finden. Die in diesem Fall hypsochromen Verschiebungen traten erst bei Anlegung einer komprimierenden Kraft ein und zeigten ein komplett reversibles Verhalten, wenn die komprimierende Kraft wieder reduziert wurde. Anhand des Verlaufs der spektralen Lagen der Emissionsmaxima während eines Kraftzyklus ist sowohl für mechanisch induzierte hypsochrome (siehe Abb.6.14) als auch für bathochrome (siehe Abb.6.15) Verschiebungen ein in erster Näherung lineares Verhalten zwischen der Veränderung der Kraft und der spektralen Lage der Emissionsmaxima zu erkennen. Im Gegensatz zu den Einzelmolekülexperimenten an TDI-4PDI-Molekülen zeigten die Druckexperimente an Nanokristallen keine irreversiblen spektralen Verschiebungen oder Ausbildungen von metastabilen Zuständen aufgrund der mechanischen Interaktion mit der AFM-Spitze, d.h. die mechanisch induzierten Verschiebungen waren komplett reversibel.

Die Datensätze der Kraftzyklen sowie der spektroskopischen und der zeitaufgelösten Messungen wurden mit in einer MATLAB-Umgebung (Mathworks Inc.) geschriebenen Routine ausgewertet, um die umfangreichen Datenmengen bearbeiten zu können. Von jedem Zyklus

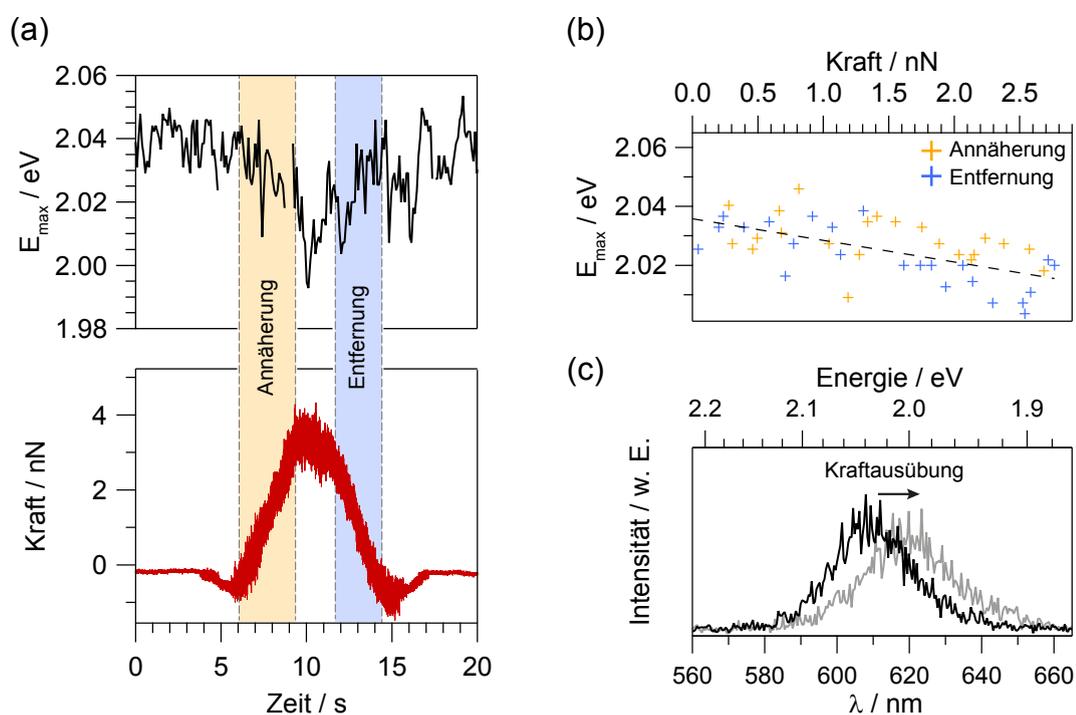


Abbildung 6.15: Kraftinduzierte reversible bathochrome Verschiebung der elektronischen Übergangsenergie eines einzelnen Nanokristalls. In (a) wird ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs der spektralen Lage des Emissionsmaximums (schwarze Linie) und der auf den Nanokristall ausgeübten Kraft (rote Linie) dargestellt. Eine direkte Gegenüberstellung der spektralen Lage des Emissionsmaximums und der angelegten komprimierenden Kraft während des Annäherns und der Entfernung der AFM-Spitze ist in (b) zu sehen. Es wurde eine Gerade durch die Datenpunkte gelegt (gestrichelte Linie), um die lineare Abhängigkeit beider Größen voneinander hervorzuheben. In (c) sind zwei Emissionsspektren gezeigt, die zu zwei verschiedenen Zeitpunkten aufgezeichnet wurden: bei maximaler (graue Linie) und bei abwesender Kraft (schwarze Linie) (λ_{Anr} : 470 nm, I_0 : 0.2 kW/cm², t_{int} : 0.1 s).

wurde die Steigung der Kraft, der spektralen Lage des Emissionsmaximums sowie der Fluoreszenzlebenszeit in Abhängigkeit der Zeit identifiziert und bestimmt. Während bei den Kraftexperimenten an TDI-4PDI-Molekülen aufgrund der geringeren zeitlichen Auflösung der Experimente nur der Bereich der Kraftkurve, innerhalb dessen es zum Kraftaufbau kommt, in die Auswertung übernommen werden konnte, konnten bei den Druckexperimenten der Nanokristalle sowohl der Zeitbereich des Kraftaufbaus als auch der des Kraftabbaus für die Auswertung verwertet werden. Diese Zeitbereiche werden mit Hilfe von farbig markierten Flächen in den Abbildungen 6.14 und 6.15 hervorgehoben. Die daraus resultierenden sechs Gradienten wurden daraufhin verwendet, um etwaige Korrelationen wie z. B. zwischen dem Gradienten der spektralen Verschiebung und dem Gradienten der Kraft (spektraler Verschiebungsparameter, siehe Kap. 6.1.3) zu bestimmen.

Um nur solche Kraftzyklen in die Datenauswertung zu übernehmen, die eine detektierbare Interaktion zwischen der AFM-Spitze und einem Nanokristall beinhalten, z. B. bei einer induzierten spektralen Verschiebung, wurden die spektralen Verschiebungsparameter aus den Zeitbereichen des Kraftaufbaus und -abbaus für jeden Kraftzyklus miteinander verglichen. Dabei wurden nur solche Kraftzyklen als erfolgreiche Interaktion behandelt, bei welchen der Betrag der spektralen Verschiebungsparameter der Kraftaufbau- und

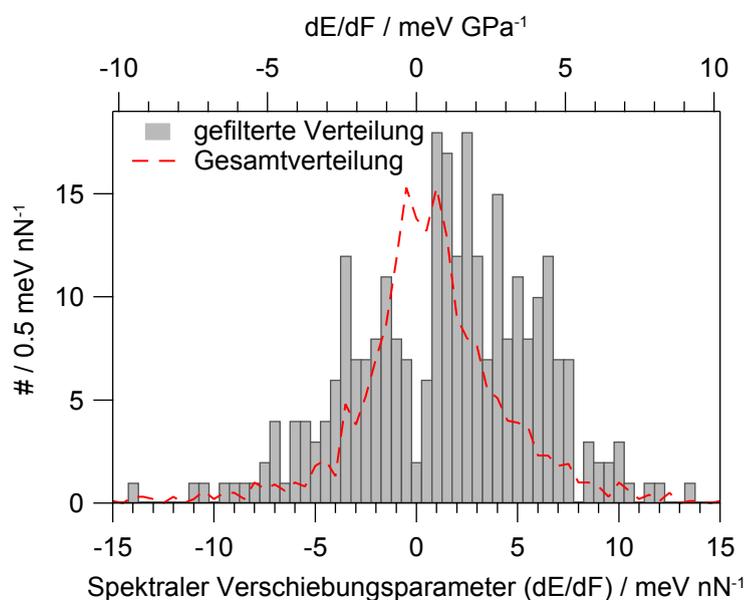


Abbildung 6.16: Verteilung der kraftinduzierten spektralen Verschiebungparameter. Die hier gezeigten Werte entstammen aus einer Mittelung der beiden spektralen Verschiebungparameter aus der Kraftaufbau- und Kraftabbau-Phase von jedem Zyklus. Die volle Verteilung wird durch den roten Graph repräsentiert. Das Balkendiagramm entspricht der gefilterten Verteilung, bei welcher nur die Daten der Kraftverschiebungen in die Verteilung übernommen wurden, die in der Kraftaufbau- und Kraftabbau-Phase vergleichbare spektrale Verschiebungparameter (mit einer Abweichung von bis zu 30%) aufwiesen. Für einen einfacheren Vergleich wurde die Gesamtverteilung durch 10 dividiert.

der Kraftabbauphase des gleichen Kraftzyklus mit einer Abweitungstoleranz von 30% ihrer Werte übereinstimmten. Wenn eine größere Abweichung zwischen diesen Werten auftrat, wurden die Ergebnisse dieser Zyklen als zu verrauscht klassifiziert und für die Auswertung aussortiert. Hierbei wurden insbesondere schwache Interaktionen, die zu geringen spektralen Verschiebungsparemtern führen, durch die Selektion aussortiert, da sie vom Untergrundrauschen nicht zu unterscheiden waren. Insgesamt passierten 15% der durchgeführten Kraftzyklen die oben beschriebenen Kriterien der Selektion, wonach 293 Kraftzyklen von 64 individuellen Nanokristallen für die Auswertung verblieben. Aus diesen Kraftzyklen wurde aus den spektralen Verschiebungsparemtern der Kraftaufbau- und Kraftabbauphase ein gemittelter Wert für jeden Zyklus berechnet. Die Verteilung dieser gemittelten spektralen Verschiebungsparemtern ist in Abbildung 6.16 gezeigt. Der Vollständigkeits halber wurde dieser Abbildung auch die ungefilterte Verteilung zugefügt, die sich aus den spektralen Verschiebungsparemtern von allen Kraftzyklen zusammensetzt. Die in Abb. 6.16 dargestellte gefilterte Verteilung der spektralen Verschiebungsparemtern zeigt eine deutliche asymmetrische Form. 33% der durchgeführten Kraftzyklen induzierten bei den Nanokristallen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsenergie. Dagegen zeigten 67% der Kraftzyklen eine mechanisch induzierte hypsochrome Verschiebung.

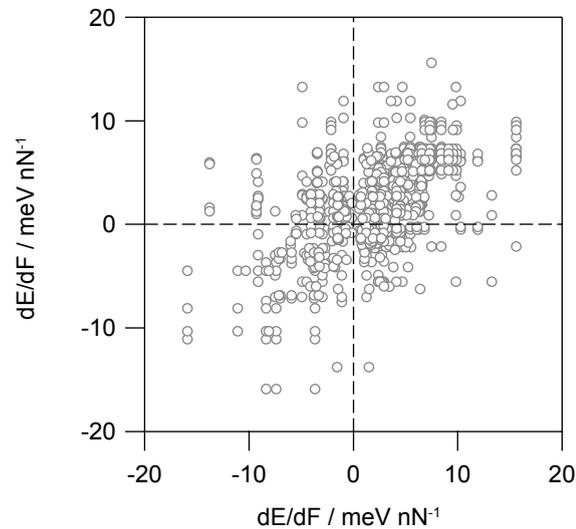


Abbildung 6.17: Korrelationsplot der spektralen Verschiebungsparameter. Alle möglichen Paare von spektralen Verschiebungsparametern, erhalten aus verschiedenen Zyklen, aber vom gleichen Nanokristall, führen zu einem Pearson-Korrelationsfaktor von $r = 0.42$.

6.2.2 Diskussion

Von vergleichbaren Druckexperimenten auf Ensemble-Niveau, die unter nicht-hydrostatischen Bedingungen durchgeführt wurden, verblieb unter anderem die Fragestellung, ob die Emissionsbandenaufspaltung in energieärmere und energiereichere Komponenten von verschiedenen Populationen an Nanokristallen herrühren oder ob es sich dabei um intrinsische Effekte, wie z. B. multiple erlaubte elektronische Übergänge bei individuellen Nanokristallen, handelt. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Einzelpartikelexperimente erlauben eine Aufklärung dieses Aspekts. Wie es anhand der Einzelpartikelspektren in Abbildung 6.14(c) und 6.15(c) deutlich zu erkennen ist, zeigen die Nanokristalle keine Aufspaltung ihrer Emissionsbande, wenn auf diese ein nicht-hydrostatischer Druck ausgeübt wird. In keinem Fall konnte eine Aufspaltung der Emissionsspektren in den Einzelpartikeluntersuchungen beobachtet werden. Zur weiteren Bestätigung dieser Beobachtung ist es wichtig zu überprüfen, ob die Richtung der spektralen Verschiebung bei einem einzelnen Nanokristall beständig ist. Dabei wurden die zu einem Nanokristall gehörenden spektralen Verschiebungsparameter miteinander verglichen. Es wurden in diesem Vergleich nur die Nanokristalle berücksichtigt (insgesamt 32 Nanokristalle), an welchen mind. vier Kraftzyklen durchgeführt wurden, aus denen spektrale Verschiebungsparameter extrahiert werden konnten, die die oben genannten Selektionskriterien erfüllten. In Abbildung 6.17 ist ein Korrelationsplot dargestellt, in dem alle möglichen Paare von spektralen Verschiebungsparametern, die aus Kraftzyklen von gleichen Nanokristallen extrahiert werden konnten, miteinander verglichen werden. Der daraus erhaltene Korrelationskoeffizient von $r = 0.42$ spiegelt eine deutliche Stabilität der Richtung der spektralen Verschiebung einzelner Nanokristalls wider.

Anhand der berechneten Korrelation erscheint es, dass die elektronische Übergangsenergie eines einzelnen Nanokristalls unter mehrfacher Druckbelastung durch die AFM-Spitze in den meisten Fällen in eine Richtung verschoben wird. Dies bedeutet, dass die Emissionsenergie eines einzelnen Nanokristall bei aufeinanderfolgenden Kraftzyklen nur eine geringe Tendenz aufweist, sowohl in hypsochrome als auch in bathochrome Richtung durch die mechanische Interaktion verschoben zu werden. In den Fällen, bei denen ein Nanokristall bei unterschiedlichen Kraftzyklen sowohl mechanisch induzierte hypsochrome als auch bathochrome Verschiebung aufweist, könnte eine Rotation des Nanokristalls auf der Oberfläche für eine derartige Beobachtung verantwortlich sein. Wenn die AFM-Spitze nicht genau das Zentrum des Nanokristalls trifft, erscheint es möglich, dass eine Rotation des Nanokristalls durch die mechanische Kraftanlegung eintreten kann, so dass bei darauffolgenden Kraftzyklen die AFM-Spitze auf eine andere Position des Kristalls mit einem unterschiedlichen druckabhängigen spektralen Verhalten presst. Zumindest wurden bei Experimenten Beobachtungen aufgestellt, die nahelegen, dass eine laterale Verschiebung eines Nanokristalls eintritt, wenn mit einer größeren Kraft ($F > 5$ nN) exzentrisch auf den Nanopartikel gedrückt wurde.

Die Ergebnisse aus den Druckexperimenten deuten daraufhin, dass durch die mechanische Interaktion mit der AFM-Spitze Verschiebungen der Bandlückenenergie verursacht wurden, deren Größe und Richtung davon abhängen, auf welche Kristallachse die Kraft ausgeübt wird. Wie anhand der Abb.4.5 auf S.85 von [252] vorgestellt wurde, zeigen theoretische Berechnungen der Bandlückenenergie als Funktion eines uniaxialen Drucks entlang der a- und c-Achse eines CdSe-Nanokristalls eine bathochrome bzw. hypsochrome Verschiebung der Bandlückenenergie auf. Nach diesen Rechnungen sind bei einer biaxialen Belastung der Kristallachsen bei Drücken bis 2 GPa hypsochrome Verschiebungen der Bandlücke zu erwarten, während eine triaxiale Belastung, die mit einem hydrostatischem Druck vergleichbar ist, stets zu hypsochromen Verschiebungen führt. Die in den Druckexperimenten gefundene Verteilung von 33% bathochromen und 67% hypsochromen Verschiebungen werden darauf zurückgeführt, dass mit den Experimenten Nanokristalle untersucht wurden, die in vielen verschiedenen Orientierungen auf der Substratoberfläche vorlagen. Würden die mechanischen Interaktionen ausschließlich entlang der einzelnen Kristallachsen stattfinden, würde man doppelt so häufig bathochrome Verschiebungen gegenüber hypsochromen Verschiebungen erwarten. Die Ergebnisse dieser Experimente legen jedoch nahe, dass die Nanokristalle vorwiegend biaxiale Drücke mit variierenden Anteilen der zugrunde liegenden Achsen erfahren haben, wie es von zufällig orientierten Nanokristallen erwartet werden würde [252].

Um die Stärke der spektralen Verschiebungen mit anderen Studien vergleichen zu können, bedarf es einer Abschätzung des Drucks aus den in den Experimenten angewendeten kompressiven Kräften. Analog zu den Druckexperimenten an TDI-4PDI-Molekülen auf Mica wurde auch hier das DMT-Kontaktmodell [99, 126] gewählt, um die Interaktionsfläche zwischen der AFM-Spitze und dem Nanokristall abzuschätzen. Die Materialeigenschaften beider interagierenden Körper sowie die im Experiment beobachteten attraktiven Kräfte

in den durchgeführten Kraftversatzkurven entsprechen auch hier den Anforderungen des DMT-Modells. Der für dieses System nach Maugis [129] berechnete Elastizitätsparameter $\lambda = 0.09$ (siehe Formel 2.24 aus Kap.2.1.6) bestätigt zusätzlich, dass das Kontaktmodell nach DMT für die Berechnung der Kontaktfläche geeignet ist, da $\lambda < 0.1$ [115]. Für die Berechnung wurden die Elastizitätsmodule und Poissonzahlen von makrokristallinem Silizium ($E_{\text{Si}} = 158 \text{ GPa}$ [102], $\nu_{\text{Si}} = 0.27$ [102]) und makrokristallinem CdSe ($E_{\text{CdSe}} = 53 \text{ GPa}$ [252], $\nu_{\text{CdSe}} = 0.27$ [352]) verwendet. Die Adhäsionsarbeit pro Flächeneinheit W wurde anhand der im Experiment beobachteten mittleren Adhäsionskraft zu $F_{\text{Ad}} = 1 \text{ nN}$ bestimmt. Im Gegensatz zu der Kontaktflächenabschätzung der TDI-4PDI-Experimente (siehe Kap. 6.1.4), die auf Grundlage einer Kugel/Oberflächen-Interaktion berechnet wurde, musste für die Druckexperimente an Nanokristallen die Kontaktfläche zwischen zwei Kugeln bestimmt werden, da der mittlere Radius der untersuchten Nanokristalle (4.1 nm) mit dem der verwendeten AFM-Spitzen (7 nm) vergleichbar ist. Um dies zu berücksichtigen, wurde für die Berechnung des Kontaktradius nach DMT (siehe Tabelle 2.1 auf S.28) anstelle eines Kugelradius R ein effektiver Radius $R_{\text{eff}} = (1/R_1 + 1/R_2)^{-1} = 2.6 \text{ nm}$ aus beiden interagierenden Kugeln verwendet. Nach dem DMT-Kontaktmodell entspricht dann für dieses System ein Kraftbereich von 0 nN bis 4 nN einem Druckbereich von 0 GPa bis 3.8 GPa. Demnach erhält man für die spektralen Verschiebungsparameter nach der in Abb.6.17 gezeigten Verteilung einen mittleren Wert von -3.5 meV/GPa für bathochrome und 3.0 meV/GPa für hypsochrome Verschiebungen.

Grant et al. [252] berechneten die Veränderungen der Bandlückenenergie in Abhängigkeit der komprimierten Kristallachsen (siehe Abb.4.5 auf S.85). Dabei fanden sie, dass die hypso- und bathochromen Verschiebungen, hervorgerufen durch uniaxiale Drücke der a- und c-Achse, von vergleichbarer Größe waren. Die hier gezeigten experimentellen Funde sind grundsätzlich mit diesen Berechnungen kompatibel. Ein quantitativer Vergleich mit den berechneten Druckverschiebungen erscheint aus verschiedenen Gründen nicht geeignet. Zu einem liegt ein Unterschied in den Kerngrößen zwischen den Nanokristallen in den Experimenten (Kernradien: 2.7 nm und 2.9 nm) und in der theoretischen Arbeit (Kernradius: 5.1 nm) vor. Wie an anderer Stelle gezeigt wurde [247, 252], scheint die Druckverschiebung mit der Kerngröße der Nanokristalle korreliert zu sein. Darüber hinaus beziehen sich die theoretischen Rechnungen von Grant et al. auf reine CdSe-Kerne. Die in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle besaßen dagegen zusätzliche Schalen bestehend aus CdS und ZnS sowie eine Ligandenhülle, deren Kompressionsmodule sich von CdSe unterscheiden. Außerdem muss beachtet werden, dass die Umrechnung von Kraft auf Druck mit einem größeren Fehler behaftet sein kann, da einerseits die tatsächliche Form der AFM-Spitze unbekannt ist und die in der Umrechnung verwendeten Elastizitätsmodule streng genommen nur für makrokristalline Körper gelten. Bei Nanokristallen ist aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der damit verbundenen Oberflächenenergie eine Veränderung des Elastizitätsmoduls zu erwarten. Weiterhin wurden die Materialkonstanten des Schalenmaterials sowie der Oberflächenliganden für die Druckumrechnung nicht berücksichtigt.

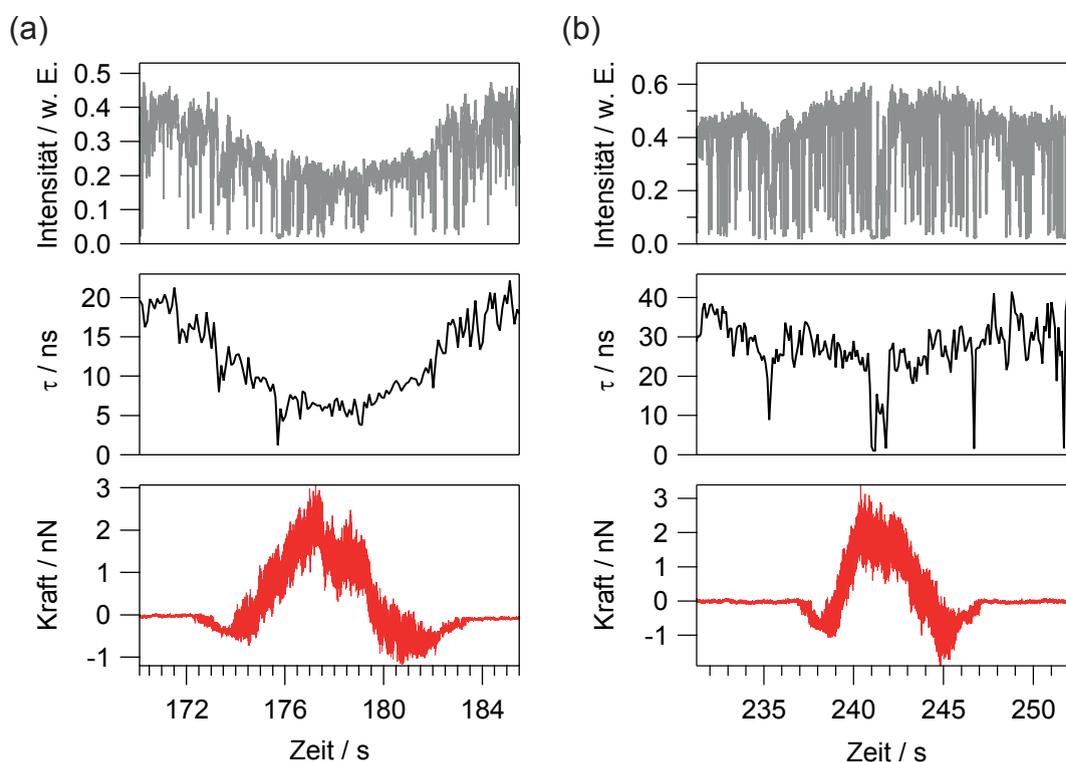


Abbildung 6.18: Veränderungen der Fluoreszenzintensität und -Abklingzeit τ bei Druckexperimenten an einzelnen Nanokristallen. (a) zeigt einen Fall für eine Intensitätsabnahme bei gleichzeitiger Abnahme der Fluoreszenzabklingzeit τ . In (b) ist eine Zunahme des Fluoreszenzsignals zu erkennen, während die Fluoreszenzabklingzeit beim Durchfahren der Kraftversatzkurve gegenüber ihrem Anfangs- und Endwert leicht abnimmt. Im Gegensatz zu den spektralen Verschiebungen treten die Veränderungen der Intensität und der Abklingzeit bereits vor dem Anlegen einer komprimierenden Kraft auf.

In den Ensemble-Untersuchungen von Choi et al. [249] wurden unter nicht-hydrostatischen Druckbedingungen Verschiebungsparameter in der Stärke von ca. 22.1 meV/GPa und -5.8 meV/GPa gefunden⁶. Während die bathochromen Verschiebungen von dem Ensemble-Experimenten mit den hier gezeigten Einzelpartikelmessungen vergleichbar sind, liegt eine große Differenz von etwa einer Größenordnung zwischen den hypsochromen Verschiebungsparametern vor. In der Ensemble-Studie wurde vermutet, dass basierend auf den nahezu identischen hypsochromen Verschiebungen bei hydrostatischen (20.1 meV/GPa) und nicht-hydrostatischen Bedingungen (22.1 meV/GPa) die Population der hypsochrom verschobenen Nanopartikel einen Druck erfuhr, der einen hohen hydrostatischen Anteil besaß, obwohl in der Diamantstempelzelle ein nominell nicht-hydrostatisches Druckmedium (Toluol) verwendet wurde. Aufgrund des wahrscheinlich vorhandenen aber nicht abschätzbaren hydrostatischen Anteils in den Ensemble-Druckexperimenten bei nicht-hydrostatischen Bedingungen ist ein direkter Vergleich zwischen den Ensemble-Experimenten und den Ergebnissen dieser Arbeit nicht einfach möglich.

Abschließend muss noch analog zu den Druckexperimenten an einzelnen TDI-4PDI Molekülen der Einfluss von elektromagnetischen Wechselwirkungen als potentielle Spitzen-

⁶Diese Werte wurden aus Abb. 3 der Veröffentlichung von Choi et al. [249] extrahiert.

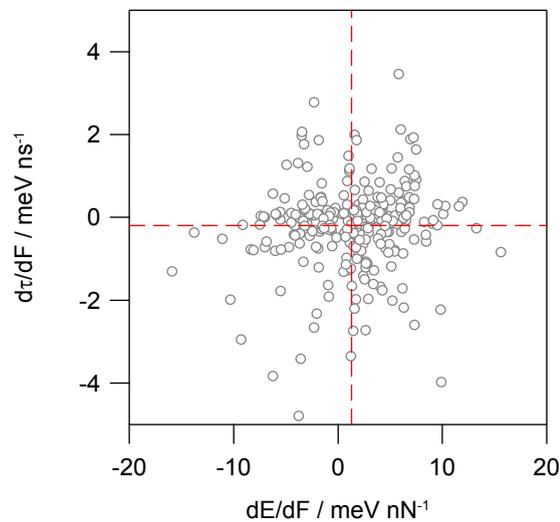


Abbildung 6.19: Korrelationsplot zwischen spektralen Verschiebungsparametern (dE/dF) mit der kraftabhängigen Veränderung der Fluoreszenzlebenszeiten ($d\tau/dF$). Der Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen beiden Parametern beträgt $r = 0.09$. Die roten Linien stellen die mittleren Werte von $\langle dE/dF \rangle = 1.3 \text{ meV nN}^{-1}$ und $\langle d\tau/dF \rangle = -0.2 \text{ ns nN}^{-1}$.

Proben-Interaktion diskutiert werden. Es kann nicht komplett ausgeschlossen werden, dass elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen der AFM-Spitze und den Nanokristallen stattfanden, jedoch traten die spektralen Verschiebungen erst nach Kontaktaufnahme zwischen der Spitze und den Nanokristallen innerhalb des Zeitbereichs des mechanischen Kraftauf- und Kraftabbaus ein. In den Abbildungen 6.14(a) und 6.15(a) wird dieser Sachverhalt anhand der farbig markierten Bereiche verdeutlicht. Damit erscheint es im Einklang mit den Druckexperimenten an TDI-4PDI-Molekülen, dass sich die spektralen Verschiebungen auf einer mechanischen Interaktion anstelle einer elektromagnetischen begründen.

In den Experimenten konnten mitunter Veränderungen der Fluoreszenzintensität beobachtet werden, wozu Verstärkungen als auch Abschwächungen der Intensität zählen, die ebenfalls mit einer Veränderung der Fluoreszenzabklingzeit einhergingen. Diese Veränderungen der Fluoreszenzabklingzeit und der Intensität traten jedoch schon vor der Kontaktaufnahme bzw. vor Anlegung einer komprimierenden Kraft ein, wie es anhand der beiden Beispiele in Abbildung 6.18 ersichtlich ist. Daher sind diese Effekte wahrscheinlich in einer elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Nanokristallen begründet. Eine Abschwächung der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Verkürzung der Fluoreszenzlebenszeit ist ein starkes Indiz für einen potentiellen Energietransfer zwischen einzelnen Nanokristallen und der AFM-Spitze, wie es bereits an anderer Stelle beobachtet wurde [56, 335]. Eine Verstärkung des Fluoreszenzsignals kann z. B. eintreten, wenn sich die AFM-Spitze als mikroskopischer Spiegel verhält. Dies bedeutet, dass aufgrund einer Rückreflektion des von den Nanokristallen emittierten Fluoreszenzlichts in Richtung des Objektivs eine höhere Einsammeleffizienz der emittierten Photonen möglich ist [353]. Eine signifikante Fluoreszenzverstärkung durch ein verstärktes elektrisches Feld an der

AFM-Spitze wird aufgrund einer fehlenden radialen Polarisation des Anregungslichts eher nicht erwartet [81].

Es wurde erwartet, dass kein systematischer Zusammenhang zwischen der spektralen Verschiebung und der Veränderung der Fluoreszenzlebenszeit vorliegt, da die spektralen Veränderungen auf eine mechanische Wechselwirkung und die Veränderungen der Fluoreszenzabklingzeiten auf eine elektromagnetische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Um einen systematischen Zusammenhang beider Effekte auszuschließen, wurde der Korrelationskoeffizient nach Pearson von den spektralen Verschiebungsparametern dE/dF und $d\tau/dF$ bestimmt. Eine graphische Gegenüberstellung beider Größen ist in Abbildung 6.19 in Form eines Korrelationsplots zu sehen. Die Beobachtung einer vernachlässigbaren Korrelation beider Größen wird durch einen sehr geringen Korrelationskoeffizienten von $r = 0.09$ bestätigt.

6.2.3 Fazit und Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Studien an kolloidalen Kern/Schale-Nanokristallen haben gezeigt, dass der Einfluss einer komprimierenden Kraft auf die an optischen Übergängen beteiligten elektronischen Zustände von individuellen Nanokristallen quantifiziert werden konnte. Analog zu den Druckexperimenten an einzelnen TDI-4PDI-Molekülen wurde eine mechanische Kraft über die Spitze eines AFM-Cantilevers auf einen einzelnen Nanokristall angelegt. Mit Hilfe eines passenden Kontaktmodells konnte aus der angelegten Kraft ein auf die individuellen Nanokristalle wirkender Druck im GPa-Bereich abgeschätzt werden. Somit war es in den Einzelmolekülexperimenten möglich, Nanokristalle derart hohen Drücken auszusetzen, die ansonsten in Diamantstempelzellen erreicht werden können. In den Druckexperimenten wurden sowohl hypsochrome als auch bathochrome spektrale Verschiebungen beobachtet, die mit solchen vergleichbar sind, die in Ensemble-Studien unter nicht-hydrostatischen Bedingungen durchgeführt wurden. Anhand der Ergebnisse konnte klar erkannt werden, dass bei einzelnen Nanokristallen keine Aufspaltung der Emissionsbande eintritt, wodurch die in den Ensembleexperimenten [249] beobachtete Emissionslinienaufspaltung sehr wahrscheinlich durch zwei Populationen von Nanokristallen herrührt. Anhand der Beobachtung der Fluoreszenzabklingzeiten konnte ein Einfluss von elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Nanokristallen als Ursache für die spektralen Verschiebungen ausgeschlossen werden. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Richtung der spektralen Verschiebung bei einzelnen Nanokristallen beständig ist, d.h. falls z. B. eine hypsochrome Verschiebung mechanisch induziert wurde, ist es wahrscheinlich, dass in der darauffolgenden mechanischen Interaktion die Emissionsenergie in die gleiche Richtung verschoben wird.

Grundsätzlich wird anhand der Ergebnisse angenommen, dass die unterschiedlichen spektralen Verschiebungen aufgrund der Kompression verschiedener Kristallachsen entstehen, was von der Orientierung der Nanokristalle auf der Substratoberfläche abhängt. Eine nicht häufig beobachtete Änderung der spektralen Verschiebungsrichtung des gleichen

Nanokristalls bei unterschiedlichen Kraftzyklen wird daher auf eine mögliche Rotation des Nanokristalls aufgrund einer exzentrischen Kraftanlegung zurückgeführt. In zukünftigen Druckexperimenten könnte durch die Verwendung von polarisationsaufgelöster Fluoreszenzdetektion geklärt werden, ob mechanisch induzierte Rotationen für eine Veränderung der spektralen Verschiebungsrichtung von einzelnen Nanokristallen verantwortlich sein können.

Darüber hinaus lassen sich auf dieser Studie aufbauend weitere aussichtsreiche Experimente formulieren. So können die Druckexperimente auf andere, komplexere Systeme wie etwa Nanokristalldimere ausgeweitet werden. In diesem Zusammenhang könnte der Einfluss eines mechanischen Drucks auf die Nanokristall/Nanokristall-Kopplung untersucht werden. Dafür müsste aber gewährleistet werden, dass nur einer der Nanokristalle in einem Dimer mechanisch manipuliert wird. Die Verwendung von schärferen AFM-Spitzen mit einem Spitzenradius von nur wenigen Nanometern könnte bei so einem Experiment von Vorteil sein.

7 | Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer Kombination von zwei Rastermikroskopiemethoden - einem Rasterkraftmikroskop und einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop - die strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen nanoskopischen Fluorophoren untersucht. Das Rasterkraftmikroskop - bevorteilt gegenüber optischen (Fernfeld)-Mikroskopiemethoden durch seine hohe räumliche Auflösung jenseits der optischen Auflösungsgrenze - wurde dabei im ersten Schritt zur Abbildung von Höhenstrukturen einzelner nanoskopischer, fluoreszierender Partikel und Moleküle eingesetzt. In einem weiteren Schritt wurde die feine Cantileverspitze des Rasterkraftmikroskops, mit einem Spitzenradius von wenigen Nanometern (<10 nm), als nanoskopischer Stempel zur mechanischen Interaktion mit einzelnen Fluorophoren appliziert, um auf deren räumliche Strukturen Einfluss zu nehmen. Die konfokale Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht dabei durch eine große Bandbreite an spektroskopischen Analysemethoden die Untersuchung der elektronischen Übergänge innerhalb einzelner Fluorophore. Mit Hilfe einer präzisen, lateralen Ausrichtung des Anregungsfokus und der AFM-Spitze entlang des axialen, optischen Pfades konnten die Messsignale beider Mikroskope ortskorreliert aufgezeichnet werden, wodurch es möglich war, gleichzeitig rasterkraftmikroskopische und spektroskopische Messungen an den gleichen, einzelnen Fluorophoren durchzuführen.

Mit dem in dieser Dissertation vorgestellten und verwendeten kombinierten Setup wurden verschiedenartige Fluoreszenzemitter untersucht. Dazu zählten neben CdSe-basierten kolloidalen anorganischen Halbleiternanokristallen und konjugierten Polymeren eines Polyphenylvinyl-Derivats auch multichromophore organische Farbstoffsysteme mit einem Terryendiimid-Kern, der von sterisch anspruchsvollen Liganden umgeben war.

Die Untersuchungen der fluoreszierenden Systeme fand auf verschiedenen Oberflächen statt, die passend für die entsprechenden Fluorophore und Messbedingungen gewählt wurden. Anorganische Halbleiternanokristalle wurden bevorzugt auf Glasoberflächen adsorbiert, die zwecks Immobilisierung entweder mit einem Thiol(-SH) funktionalisiertem Silanisierungsmittel modifiziert oder zur Reduzierung von Wasser auf der Oberfläche und den damit verbundenen Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze (Kapillarkräfte) durch Einführung von Trimethylsilyl-Gruppen hydrophobisiert wurden. Für die Experimente an organischen Fluorophoren und konjugierten Polymeren, deren Höhsignal deutlich geringer war als das der anorganischen Nanopartikel, wurden diese auf frisch gespaltene, dünne

($d \approx 30 \mu\text{m}$) Muscovit-Oberflächen aufgebracht, die sich neben einer nahezu atomar flachen Oberfläche durch eine ausreichende Lichtdurchlässigkeit für Einzelmolekülspektroskopische Messungen auszeichnen.

In der ersten Hälfte des Ergebnisabschnitts wurde die Kombination der beiden Rastermikroskopiemethoden mit dem Ziel zum Einsatz gebracht, die aus den Höhenbildern des Rasterkraftmikroskops gewonnenen Strukturinformationen einzelner Fluorophore mit ihren spektroskopischen Eigenschaften zu vergleichen. In diesem Zusammenhang befasste sich ein Projekt mit der Untersuchung der elektronischen Interaktion zwischen benachbarten kolloidalen Nanokristallen, zu welchen unter anderem resonanter Energietransfer [67, 229] als auch starke elektronische Kopplungen, die zu delokalisierten Anregungszuständen führen können [65, 228], zählen. Im Gegensatz zu vorherigen Studien, die sich mit dichtgepackten Nanokristall-Festkörpern [66, 229], -Schichten [231], einzelnen -Clustern [52, 230] und Ensembles aus Nanokristalloligomeren [67] befassten, wurden in dieser Dissertation einzelne kolloidale Nanokristalldimere spektroskopisch untersucht, die ein einfaches Modell-System für interpartikuläre Wechselwirkungen darstellen. Solche Dimere wurden durch ein kontrolliertes Aggregieren von CdSe-basierten Nanokristallen hergestellt [225]. Für die Experimente standen sowohl Dimere aus CdSe-Nanokristallkernen als auch aus CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristallen zur Verfügung. Obwohl die Dimerlösungen nicht zu 100% rein waren, sondern ebenfalls zur geringen Anteilen (10%-20%) auch noch Monomere oder höhere Oligomere beinhalteten, konnte mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops eine genaue Differenzierung zwischen einzelnen Nanokristallen, Dimeren und den Oligomeren auf der Substratoberfläche gewährleistet werden, so dass gezielt Dimere spektroskopisch untersucht und mit den photophysikalischen Eigenschaften einzelner Nanokristalle verglichen werden konnten.

Bei Ensemble-Messungen der Lösungen der Nanokristalldimere wurde eine leichte bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber Nanokristallmonomeren beobachtet. Die Fluoreszenzzerfallskinetik der Dimere unterscheidet sich ebenfalls von derjenigen von Monomeren, was sich als schnellerer Zerfallsprozess zeigte. Basierend auf diesen Beobachtungen und einem Vergleich mit anderen Studien aus der Literatur [52, 67] wurde vermutet, dass ein resonanter Energietransfer innerhalb der Dimere für die beobachteten Effekte verantwortlich sein könnte. Die ersten Erkenntnisse, die aus den Einzelpartikelmessungen mit Hilfe der Kombination aus Rasterkraft- und Fluoreszenzmikroskop gewonnen werden konnten, waren mit den Trends aus Ensemblesmessungen kompatibel. In den Emissionsspektren einzelner Dimere wurde eine spektrale Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber den Monomeren im Mittel von 70 cm^{-1} (8.6 meV) für die Nanokristallkerne und 198 cm^{-1} (25 meV) im Fall der Kern/Schale-Nanokristalle beobachtet. Im Gegensatz zu den Ensemblesmessungen zeigte sich in den Emissionsspektren der Dimere eine Verbreiterung der Emissionsbande gegenüber den Monomeren im Mittel von 35 cm^{-1} (4.3 meV) bei den Kernen und im geringeren Maße bei den Kern/Schale-Dimeren mit 12 cm^{-1} (1.5 meV). Die Verbreiterung der Emissionsspektren ist ein Anzeichen dafür, dass in den Dimerspektren die Emission beider Nanokristalle, die aufgrund einer Größendi-

spersion leicht unterschiedliche Übergangsenergien besitzen, zu sehen ist. Zusätzlich wurde bei beiden Sorten von Dimeren ein schnelleres Abklingen ihrer Fluoreszenz im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren beobachtet.

Als potentielle Ursache für die beobachteten Unterschiede in den Emissionsspektren und Fluoreszenzzerfallskurven wurde ein resonanter Energietransfer zwischen den Nanokristallen innerhalb der einzelnen Dimere diskutiert. Für die Kerndimere wurde anhand einer einfachen Abschätzung auf Grundlage des Förster-Energietransfermodells ein Försterradius von 6.4 nm und eine Transferzeit von 0.7 ns zwischen zwei direkt benachbarten Nanokristallen bestimmt, deren Größenordnungen mit theoretischen sowie experimentellen Studien aus der Literatur kompatibel sind [52, 229, 305]. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Effekte in den Zerfallskurven durch eine Änderung der lokalen dielektrischen Umgebung durch die reine Anwesenheit eines zweiten Nanokristalls im Dimer im Vergleich zu einem isolierten Nanokristall hervorgerufen werden.

Aufgrund der nahezu identischen Übergangsenergien der beiden Nanokristalle in den untersuchten Dimeren war es nicht möglich zu unterscheiden, von welchem Nanokristall im Dimer das jeweilige detektierte Photon emittiert wurde. Dies bedeutet, dass die gemessenen Fluoreszenzzerfallskurven die emittierten Photonen beider Nanokristalle beinhalten, wodurch die Interpretation der Daten erschwert wird und daher ein tiefgehendes Verständnis über die Herkunft der Veränderungen in den Fluoreszenzzerfallskurven aus diesen Experimenten noch nicht gewonnen werden konnte. Eine spektral gefilterte Detektion der Fluoreszenz des potentiellen Energiedonors und -akzeptors im Dimer wäre das nächste Ziel, das zur Aufklärung der hier vorgestellten ersten Ergebnisse beitragen könnte. Erste Messungen an Heterodimeren, die aus zwei Nanokristallen mit voneinander differenzierbaren Emissionsbanden bestehen und deren Fluoreszenzsignal mit Hilfe eines optischen Filters unabhängig voneinander untersucht werden können, zeigten bereits großes Potential für zukünftige Messungen.

In einem zweiten Projekt, das sich mit dem Zusammenhang zwischen Struktur und photo-physikalischen Eigenschaften einzelner Fluorophore befasste, wurde das konjugierte Polymer Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenvinyl) (MEH-PPV) untersucht. Die Klasse der konjugierten Polymere zeichnen sich durch kovalent gebundene Wiederholeinheiten entlang ihres Rückgrats aus, die nominell ein durchkonjugiertes π -Elektronensystem bilden. Aufgrund von chemischen sowie topologischen Defekten, die eine Unterbrechung der π -Konjugation zur Folge haben, liegt bei MEH-PPV anstelle einer kompletten Delokalisierung von π -Elektronen eher eine Segmentierung des Strangs in kurze und planare Abschnitte vor, innerhalb welcher eine Delokalisierung der π -Elektronen vorherrscht. Jedes Segment kann dabei als individueller Chromophor aufgefasst werden. Die räumliche Anordnung der Kette ist aufgrund dessen entscheidend für die elektronische Interaktion zwischen den einzelnen Chromophorsegmenten und beeinflusst deutlich die spektralen Eigenschaften des Gesamtstrangs. Mit Hilfe der Kombination aus Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie wurden zum ersten Mal Höhenbilder einzelner Stränge von MEH-PPV

aufgenommen. Die räumliche Struktur einzelner MEH-PPV-Stränge wurde auf Grundlage dieser aufgezeichneten Höhenbilder analysiert und mit ihren spektroskopischen Eigenschaften verglichen. Im Rahmen dieser Experimente wurden zwei Fraktionen ähnlichen Gewichts von MEH-PPV-Polymeren ($M_w^{PPP} = 648$ kDa und $M_w^{PPP} = 744$) untersucht. Diese beiden Fraktionen lagen vor der Probenpräparation in zwei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Lösungseigenschaften für MEH-PPV - Toluol und Chloroform - vor, um zusätzlich Lösungsmiteinflüsse auf die Kettenkonformationen zu prüfen.

Anhand der Höhenbilder konnte eine große Bandbreite an verschiedenen Strukturen beobachtet werden, die von kleinen, kollabierten über elongierte, mitunter sogar ketten-ähnliche, bis hin zu raumfüllenden Erscheinungsformen reichen. Für die Hälfte der Polymerketten, die aus einer Toluol-Lösung stammten, wurde eine Fragmentierung der Strukturen im Höhenbild beobachtet, d.h. es traten räumliche Unterbrechungen innerhalb der Höhenstrukturen auf. Im Gegensatz dazu wurde in der Chloroform-Fraktion eine derartige Fragmentierung nur in 17% der Polymerstränge beobachtet. Die Ursache dafür konnte bis jetzt noch nicht genau geklärt werden. Als mögliche Ursache wurde die Ausbildung von Domänen mit unterschiedlichen Ordnungsgraden und Massendichten innerhalb des Polymers diskutiert. Bereiche des Polymerstrangs mit einer niedrigen Dichte, wie z. B. ein einzelner nicht rückgefalteter Strang, könnten ein schwaches Signal im Höhenbild zur Folge haben, das sich nicht vom Untergrund unterscheiden lässt. Polymerstränge, die aus einer Chloroform-Lösung stammten, zeigen auf Grundlage der mit Hilfe der Höhenbilder bestimmten Volumina, Flächen und Trägheitsradien gegenüber den Molekülen aus der Toluol-Lösung die Tendenz zu einer expandierteren Struktur. Sie scheinen eine gleichmäßigere Massendichte zu besitzen, was eine geringere Zahl an fragmentierten Strukturen in den Höhenbildern zur Folge haben könnte. Es wurde spekuliert, dass die unterschiedlichen Lösungsmittelkonformationen der Polymere in den beiden Lösungsmitteln und eine abweichende Verdampfungsrate der Lösungsmittel im *spin coating*-Prozess während der Probenherstellung für die strukturellen Unterschiede, sowie für die unterschiedlichen Anteile an fragmentierten Erscheinungsformen für die beiden untersuchten Fraktionen verantwortlich sein könnten.

Die Emissionsspektren der MEH-PPV-Moleküle, die zuvor in Toluol gelöst waren, zeigten in 61% der Fälle eine strukturierte Spektrenform, was sich durch eine schmale Emissionsbande mit einer klar erkennbaren Seitenbande kennzeichnet. Der restliche Anteil der Spektren der MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion sowie der Hauptanteil (60%) der Spektren der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion waren geprägt von einer breiten Emissionsbande ohne Seitenbande. Aufgrund des Vorkommens vieler Chromophorsegmente innerhalb eines Moleküls ist eine schmale und strukturierte Spektrenform ein deutliches Indiz für einen effizienten Energietransfer innerhalb dieser Segmente, wodurch die Emission des Polymerstrangs nur von wenigen Chromophorsegmenten ausgeht. Eine breite Spektrenform ist dagegen ein Anzeichen für ein gleichzeitiges Emittieren vieler Chromophorsegmente mit leicht unterschiedlichen Übergangsenergien, was auf einen ineffizienten Energietransfer hinweist. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit des Energietransfers steht die These im Raum, dass die Abstände zwischen den Chromophorsegmenten bei den

MEH-PPV-Molekülen der Chloroform-Fraktion im Durchschnitt größer sind als die der Moleküle der Toluol-Fraktion, was mit der beobachteten Tendenz zu expandierteren Strukturen der MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion in den Höhenbildern konsistent ist. Ein weiterer Hinweis auf unterschiedlich effiziente Energietransferprozesse ergab sich durch den Vergleich der Helligkeit der Fluoreszenzspots beider Fraktionen. Hierbei wurden bei Molekülen der Chloroform-Fraktion im Durchschnitt hellere Fluoreszenzspots beobachtet, die im Einklang mit anderen Studien aus der Literatur [327, 328] eine geringere Interaktionswahrscheinlichkeit mit Fluoreszenzquenchern innerhalb der Polymerkette und somit auch größere intramolekulare Abstände zwischen den Chromophorsegmenten nahe legen.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss einer extern angelegten mechanischen Kraft auf die spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen organischen Fluorophoren und anorganischen Halbleiternanopartikeln untersucht. Diese Untersuchungen waren von besonderer experimenteller Herausforderung, da einzelne auf der Oberfläche vorliegende Fluorophore mit einer AFM-Spitze mechanisch beeinflusst werden sollten, während gleichzeitig spektroskopische Messungen an ihnen durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den Messungen der Höhenstrukturen, die in einem dynamischen *tapping*-Modus des Rasterkraftmikroskops gemessen wurden, wurden hier zur kontrollierten mechanischen Interaktion Kraftversatzkurven auf einzelnen Fluorophoren durchgeführt.

Das erste fluoreszierende System, dessen spektroskopische Eigenschaften in Abhängigkeit einer extern angelegten mechanischen Kraft im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurde, war ein in *bay*-Position vierfach substituierter organischer Fluorophor der Rylenfamilie mit der Bezeichnung TDI-4PDI. Von ähnlichen in *bay*-Position substituierten Rylen-Derivaten wurden bereits in früheren Experimenten beobachtete spektrale Verschiebungen auf Übergänge zwischen molekularen Konformationen zurückgeführt [262, 266, 267, 329, 330]. Wie durch quantenchemische Rechnungen gezeigt wurde, führen die *bay*-Substituenten zu einer Verdrillung des TDI-Kerngerüsts. In Abhängigkeit der Verdrillung des TDI-Kerns und der räumlichen Orientierung der Substituenten wurden fünf Hauptkonformationen mit Hilfe der theoretischen Rechnungen vorhergesagt, die jeweils unterschiedliche elektronische Übergangsenergien aufweisen. In Einzelmolekülexperimenten ohne Druckanwendung durch die AFM-Spitze wurden spektrale Fluktuationen bei frei auf einer Substratoberfläche vorliegenden TDI-4PDI-Molekülen beobachtet, die thermischen oder lichtgetriebenen Übergänge zwischen verschiedenen Konformationen zugeordnet wurden. Dabei wurde festgestellt, dass die Streuung der Übergangsenergien in diesen Einzelmolekülexperimenten in guter Übereinstimmung mit dem Bereich von Übergangsenergien steht, der durch die theoretisch berechneten Konformationen aufgespannt wird.

Mit den in dieser Dissertation vorgestellten experimentellen Resultaten wurde gezeigt, dass mit Hilfe von komprimierenden Kräften eine signifikante Modifizierung der elektronischen Übergangsenergien einzelner TDI-4PDI Moleküle erreicht wurde. Dabei traten bei mechanischer Kraftanlegung mit der AFM-Spitze - wodurch auch eine Herkunft der spektralen Verschiebung durch elektromagnetische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden konnte -

verschiedenartige Veränderungen der Emissionsenergie einzelner TDI-4PDI-Moleküle auf. Hierbei wurden reversible Verschiebungen der Emissionsenergie zu höheren und niedrigeren Energien beobachtet. Die untersuchten TDI-4PDI Moleküle kehrten vorwiegend direkt nach Wegnahme der angelegten Kraft in einen Zustand zurück, bei welchem sie mit ihrer ursprünglichen Emissionsenergie fluoreszierten. Zusätzlich traten auch Fälle ein, bei denen die mechanisch induzierten Verschiebungen der Emissionsenergie metastabil waren und die Moleküle erst zeitverzögert - und anscheinend unabhängig von der Wechselwirkung mit der Spitze - in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehrten. Mitunter waren die spektralen Verschiebungen auch innerhalb des Beobachtungszeitraums gänzlich irreversibel.

Die Stärke der Interaktion zwischen der AFM-Spitze und einzelnen TDI-4PDI-Molekülen konnte quantifiziert werden und mit Hilfe einer groben Abschätzung auf Grundlage eines Kontaktmodells nach Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) [99, 126] in eine mittlere Druckverschiebung von 4.2 meV/GPa umgeformt werden. Diese Druckverschiebung konnte dann mit anderen Experimenten aus der Literatur semiquantitativ verglichen werden, bei welchen die Messung der Druckverschiebung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf der Detektion von sehr schmalen Nullphononlinien bei tiefen Temperaturen beruhte [339–341].

Die Richtung sowie die Stärke der kraftinduzierten spektralen Verschiebungen sind wahrscheinlich von der ursprünglichen Konformation des Moleküls sowie seiner Lage auf der Substratoberfläche abhängig. Die reversiblen und metastabilen spektralen Verschiebungen wurden im Sinne einer Konformationslandschaft diskutiert. Dabei wurden metastabile spektrale Verschiebungen einem konformationellen Übergang in ein temporär stabiles energetisches Minimum zugeordnet, während von den reversiblen Verschiebungen angenommen wurde, dass die Energiebarriere für den konformationellen Übergang nicht überwunden werden konnte oder dass das erreichte lokale Minimum keine stabile Konformation darstellte.

In einer analogen Versuchsreihe wurde an einzelnen CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-Nanokristallen der Einfluss einer komprimierenden Kraft auf die an optischen Übergängen beteiligten elektronischen Zustände untersucht. Dabei traten im repulsiven Interaktionsbereich zwischen AFM-Spitze und Nanokristall ebenfalls reversible hypso- und bathochrome Verschiebungen auf, von denen angenommen wird, dass aufgrund des mechanischen Drucks eine Verzerrung des Kristallgitters des Nanokristalls auftritt, die eine Vergrößerung bzw. Reduzierung der Bandlückenenergie zur Folge hat. Die Richtung der spektralen Verschiebung rührt vermutlich von der Orientierung des Nanokristalls auf der Oberfläche her, wovon abhängt, auf welche Kristallachsen der anisotrope Druck hauptsächlich wirkt [252]. Die beobachteten spektralen Verschiebungen sind kompatibel mit früheren Ensemble-Studien [249, 252] und zeigen darüber hinaus klar, dass bei Anwendung eines anisotropen Drucks auf einzelne Nanokristalle keine Emissionslinienaufspaltung eintritt. Dadurch kann die beobachtete Linienaufspaltung in früheren Ensemblestudien [249] sehr wahrscheinlich auf die Existenz verschiedener Nanokristall-Populationen zurückgeführt werden. Zusätzlich

konnte gezeigt werden, dass die Richtung der spektralen Verschiebung einzelner Nanokristalle trotz mehrfacher mechanischer Belastung in gewissen Maße beständig ist - dies bedeutet, dass im Falle einer mechanisch induzierten hypsochromen Verschiebung eines Nanokristalls eine darauffolgende mechanische Interaktion ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung zur Folge hat.

Teile der in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse wurden bereits durch Vorträge und Poster-Präsentationen im Rahmen von Tagungen und Konferenzen vorgestellt, in Fachzeitschriften publiziert oder befinden sich in der Vorbereitung zur Veröffentlichung. Eine Übersicht hierfür ist am Ende der Arbeit zu finden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "Surface studies by scanning tunneling microscopy". *Physical Review Letters* **49** (1982), 57–61.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "Tunneling through a controllable vacuum gap". *Applied Physics Letters* **40** (1982), 178–180.
- [3] R. P. Feynman: "There's plenty of room at the bottom". *Engineering and Science* **23** (1960), 22–36.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: "Atomic force microscope". *Physical Review Letters* **56** (1986), 930–933.
- [5] F. J. Giessibl: "Atomic-resolution of the silicon (111)-(7X7) surface by atomic-force microscopy". *Science* **267** (1995), 68–71.
- [6] Y. Roiter und S. Minko: "AFM single molecule experiments at the solid-liquid interface: In situ conformation of adsorbed flexible polyelectrolyte chains". *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005), 15688–15689.
- [7] P. J. M. Stals, Y. C. Li, J. Burdynska, R. Nicolay, A. Nese, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, K. Matyjaszewski und S. S. Sheiko: "How far can we push polymer architectures?". *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013), 11421–11424.
- [8] J. Kumaki und T. Hashimoto: "Conformational change in an isolated single synthetic polymer chain on a mica surface observed by atomic force microscopy". *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003), 4907–4917.
- [9] S. S. Sheiko und M. Moller: "Visualization of macromolecules - A first step to manipulation and controlled response". *Chemical Reviews* **101** (2001), 4099–4123.
- [10] K. Sugihara und J. Kumaki: "Visualization of two-dimensional single chain conformations solubilized in a miscible polymer blend monolayer by atomic force microscopy". *Journal of Physical Chemistry B* **116** (2012), 6561–6568.
- [11] M. Ouchi, N. Badi, J. F. Lutz und M. Sawamoto: "Single-chain technology using discrete synthetic macromolecules". *Nature Chemistry* **3** (2011), 917–924.
- [12] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen und F. C. Schryver: "Properties of single dendrimer molecules studied by atomic force microscopy". *Langmuir* **16** (2000), 9009–9014.
- [13] A. Engel und D. J. Müller: "Observing single biomolecules at work with the atomic force microscope". *Nature Structural Biology* **7** (2000), 715–718.

- [14] D. J. Müller, H. Janovjak, T. Lehto, L. Kuerschner und K. Anderson: “Observing structure, function and assembly of single proteins by AFM”. *Progress in Biophysics & Molecular Biology* **79** (2002), 1–43.
- [15] D. M. Czaikowsky und Z. Shao: “Submolecular resolution of single macromolecules with atomic force microscopy”. *FEBS Letters* **430** (1998), 51–54.
- [16] M. B. Viani, L. I. Pietrasanta, J. B. Thompson, A. Chand, I. C. Gebeshuber, J. H. Kindt, M. Richter, H. G. Hansma und P. K. Hansma: “Probing protein-protein interactions in real time”. *Nature Structural Biology* **7** (2000), 644–647.
- [17] A. Pyne, R. Thompson, C. Leung, R. Debdulal und B. W. Hoogenboom: “Single-molecule reconstruction of oligonucleotide secondary structure by atomic force microscopy”. *Small* **10** (2014), 3257–3261.
- [18] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer: “The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy”. *Science* **325** (2009), 1110–1114.
- [19] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Pena, A. Gourdon und G. Meyer: “Bond-order discrimination by atomic force microscopy”. *Science* **337** (2012), 1326–1329.
- [20] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W. M. Abdel-Mageed und M. Jaspars: “Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy”. *Nature Chemistry* **2** (2010), 821–825.
- [21] R. W. Carpick und M. Salmeron: “Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy”. *Chemical Reviews* **97** (1997), 1163–1194.
- [22] S. N. Magonov und D. H. Reneker: “Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy”. *Annual Review of Materials Science* **27** (1997), 175–222.
- [23] L. Bozec und M. Horton: “Topography and mechanical properties of single molecules of type I collagen using atomic force microscopy”. *Biophysical Journal* **88** (2005), 4223–4231.
- [24] K. C. Neuman, T. Lionnet und J. F. Allemand: “Single-molecule micromanipulation techniques”. *Annual Review of Materials Research* **37** (2007), 33–67.
- [25] E.-L. Florin, V. T. Moy und H. E. Gaub: “Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs”. *Science* **264** (1994), 415–417.
- [26] G. U. Lee, D. A. Kidwell und R. J. Colton: “Sensing discrete Streptavidin-Biotin interactions with atomic force microscopy”. *Langmuir* **10** (1994), 354–357.
- [27] T. Hugel und M. Seitz: “The study of molecular interactions by AFM force spectroscopy”. *Macromolecular Rapid Communications* **22** (2001), 989–1016.
- [28] R. Garcia und R. Perez: “Dynamic atomic force microscopy methods”. *Surface Science Reports* **47** (2002), 197–301.
- [29] E. Tranvouez, A. Orioux, E. Boer-Duchemin, C. H. Devillers, V. Huc, G. Comtet und G. Dujardin: “Manipulation of cadmium selenide nanorods with an atomic force microscope”. *Nanotechnology* **20** (2009), 165304.
- [30] M. Baclayon, G. J. L. Wuite und W. H. Roos: “Imaging and manipulation of single viruses by atomic force microscopy”. *Soft Matter* **6** (2010), 5273–5285.

- [31] D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray und X. Q. Li: “Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle”. *Nano Letters* **11** (2011), 1049–1054.
- [32] J. V. Chacko, C. Canale, B. Harke und A. Diaspro: “Sub-diffraction nano manipulation using STED AFM”. *PLoS ONE* **8** (2013), e66608.
- [33] W. E. Moerner und L. Kador: “Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid”. *Physical Review Letters* **21** (1989), 2535–2538.
- [34] T. Basché, S. Kummer und C. Bräuchle: “Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single-molecule”. *Nature* **373** (1995), 132–134.
- [35] E. Betzig und R. J. Chichester: “Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy”. *Science* **262** (1993), 1422–1425.
- [36] S. Nie, D. T. Chiu und R. N. Zare: “Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy”. *Science* **266** (1994), 1018–1021.
- [37] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris und L. E. Brus: “Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface”. *Science* **272** (1996), 255–258.
- [38] W. E. Moerner: “Nobel lecture: Single-molecule spectroscopy, imaging, and photo-control: Foundations for super-resolution microscopy”. *Reviews of Modern Physics* **87** (2015), 1183–1212.
- [39] R. Kassies: *Atomic Force Fluorescence Microscope: Combining the best of two worlds*. Dissertation, University of Twente, 2005.
- [40] S. W. Hell und J. Wichmann: “Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy”. *Optics Letters* **19** (1994), 780–782.
- [41] T. A. Klar und S. W. Hell: “Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy”. *Optics Letters* **24** (1999), 954–956.
- [42] A. Mews, F. Koberling, T. Basché, G. Philipp, G. S. Duesberg, S. Roth und M. Burgard: “Raman imaging of single carbon nanotubes”. *Advanced Materials* **12** (2000), 1210–1214.
- [43] R. Kassies, K. O. van der Werf, A. Lenferink, C. N. Hunter, J. D. Olsen, V. Subramaniam und C. Otto: “Combined AFM and confocal fluorescence microscope for applications in bio-nanotechnology”. *Journal of Microscopy* **217** (2005), 109–116.
- [44] A. Hards, C. Zhou, M. Seitz, C. Bräuchle und A. Zumbusch: “Simultaneous AFM manipulation and fluorescence imaging of single DNA strands”. *ChemPhysChem* **6** (2005), 534–540.
- [45] S. Mangold, K. Harneit, T. Rohwerder, G. Claus und W. Sand: “Novel combination of atomic force microscopy and epifluorescence microscopy for visualization of leaching bacteria on pyrite”. *Applied and Environmental Microbiology* **74** (2008), 410–415.
- [46] G. Rosso, I. Liashkovich, B. Gess, P. Young, A. Kun und V. Shahin: “Unravelling crucial biomechanical resilience of myelinated peripheral nerve fibres provided by the Schwann cell basal lamina and PMP22”. *Scientific Reports* **4** (2014), 7286.

- [47] D. J. Frankel, J. R. Pfeiffer, Z. Surviladze, A. E. Johnson, J. M. Oliver, B. S. Wilson und A. R. Burns: "Revealing the topography of cellular membrane domains by combined atomic force microscopy fluorescence imaging". *Biophysical Journal* **90** (2006), 2404–2413.
- [48] S. Chiantia, N. Kahya, J. Ries und P. Schwille: "Effects of ceramide on liquid-ordered domains investigated by simultaneous AFM and FCS". *Biophysical Journal* **90** (2006), 4500–4508.
- [49] L. A. Kolodny, D. M. Willard, L. L. Carillo, M. W. Nelson und A. Van Orden: "Spatially correlated fluorescence/AFM of individual nanosized particles and biomolecules". *Analytical Chemistry* **73** (2001), 1959–1966.
- [50] Y. Ebenstein, T. Mokari und U. Banin: "Fluorescence quantum yield of CdSe/ZnS nanocrystals investigated by correlated atomic-force and single-particle fluorescence microscopy". *Applied Physics Letters* **80** (2002), 4033–4035.
- [51] R. Eckel, V. Walhorn, C. Pelargus, J. Martini, J. Enderlein, T. Nann, D. Anselmetti und R. Ros: "Fluorescence-emission control of single CdSe nanocrystals using gold-modified AFM tips". *Small* **3** (2007), 44–49.
- [52] D. P. Shepherd, K. J. Whitcomb, K. K. Milligan, P. M. Goodwin, M. P. Gelfand und A. Van Orden: "Fluorescence intermittency and energy transfer in small clusters of semiconductor quantum dots". *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010), 14831–14837.
- [53] K. J. Whitcomb, J. Q. Geisenhoff, D. P. Ryan, M. P. Gelfand und A. Van Orden: "Photon antibunching in small clusters of CdSe/ZnS core/shell quantum dots". *Journal of Physical Chemistry B* **119** (2015), 9020–9028.
- [54] Y. Z. Wang, L. Qiang, W. Y. Rao und W. Lijun: "Correlation between the physical orientation of gold nanoparticles and their emitting dipoles by combining AFM with fluorescence microscope". *Optics Communications* **350** (2015), 56–62.
- [55] Y. Ebenstein, E. Yuskovitz, R. Costi, A. Aharoni und U. Banin: "Interaction of scanning probes with semiconductor nanocrystals; Physical mechanism and basis for near-field optical imaging". *Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006), 8297–8303.
- [56] E. Yuskovitz, I. Hadar, A. Sitt, I. Lieberman und U. Banin: "Interplay of quenching and enhancement effects in apertureless near-field fluorescence imaging of single nanoparticles". *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011), 15834–15844.
- [57] E. Shafran, B. D. Mangum und J. M. Gerton: "Using the near-field coupling of a sharp tip to tune fluorescence-emission fluctuations during quantum-dot blinking". *Physical Review Letters* **107** (2011), 037403.
- [58] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos: "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer". *Nature* **370** (1994), 354–357.
- [59] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel und M. K. Nazeeruddin: "Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process". *Nano Letters* **9** (2009), 4221–4227.

- [60] A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, Gallardo, S. Dunn, N. L. Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Romanov, C. O'Dwyer, C. M. S. Torres und A. Eychmüller: "Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals". *Angewandte Chemie-International Edition* **47** (2008), 6538–6549.
- [61] J. Kwak, J. Lim, M. Park, S. Lee, K. Char und C. Lee: "High-power genuine ultraviolet light-emitting diodes based on colloidal nanocrystal quantum dots". *Nano Letters* **15** (2015), 3793–3799.
- [62] D. Braun und A. J. Heeger: "Visible light emission from semiconducting polymer diodes". *Applied Physics Letters* **58** (1991), 1982–1984.
- [63] B. J. Schwartz: "Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions". *Annual Review of Physical Chemistry* **54** (2003), 141–172.
- [64] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal und M. G. Bawendi: "Electronic energy transfer in CdSe quantum dot solids". *Physical Review Letters* **76** (1996), 1517.
- [65] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson und J. C. Johnson: "Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells". *Chemical Reviews* **110** (2010), 6873–6890.
- [66] C. B. Murray, C. R. Kagan und M. G. Bawendi: "Self-organization of Cdse nanocrystallites into 3-dimensional quantum-dot superlattices". *Science* **270** (1995), 1335–1338.
- [67] R. Koole, P. Liljeroth, C. D. Donega, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink: "Electronic coupling and exciton energy transfer in CdTe quantum-dot molecules". *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006), 10436–10441.
- [68] A. Tilgner, H. P. Trommsdorff, J. M. Zeigler und R. M. Hochstrasser: "Poly(di-n-hexyl-silane) in solid solutions: Experimental and theoretical studies of electronic excitations of a disordered linear chain". *Journal of Chemical Physics* **96** (1992), 781–796.
- [69] D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky und P. F. Barbara: "Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations". *Nature* **405** (2000), 1030–1033.
- [70] T. Adachi, J. Brazard, P. Chokshi, J. C. Bolinger, V. Ganesan und P. F. Barbara: "Highly ordered single conjugated polymer chain rod morphologies". *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010), 20896–20902.
- [71] J. Vogelsang, J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger und P. F. Barbara: "Watching the annealing process one polymer chain at a time". *Angewandte Chemie-International Edition* **50** (2011), 2257–2261.
- [72] M. C. Traub, G. Lakhwani, J. C. Bolinger, D. A. Vanden Bout und P. F. Barbara: "Electronic energy transfer in highly aligned MEH-PPV single chains". *Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011), 9941–9947.
- [73] D. P. Wang, Y. Yuan, Y. Mardiyati, C. Bubeck und K. Koynov: "From single chains to aggregates, how conjugated polymers behave in dilute solutions". *Macromolecules* **46** (2013), 6217–6224.

- [74] A. V. R. Murthy, M. Goel, S. Patil und M. Jayakannan: "Probing the role of chain length on the diffusion dynamics of π -conjugated polymers by fluorescence correlation spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011), 10779–10788.
- [75] T. Q. Nguyen, V. Doan und B. J. Schwartz: "Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions". *Journal of Chemical Physics* **110** (1999), 4068–4078.
- [76] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake und D. J. Pine: "The effect of intrinsic rigidity on the optical-properties of PPV derivatives". *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **256** (1994), 507–512.
- [77] Y. H. Wen, P. C. Lin, C. C. Hua und S. A. Chen: "Dynamic structure factor for large aggregate clusters with internal motions: A self-consistent light-scattering study on conjugated polymer solutions". *Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011), 14369–14380.
- [78] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle und T. Basché: "Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl". *Nature* **387** (1997), 688–691.
- [79] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai und T. Kawai: "A digital fluorescent molecular photoswitch". *Nature* **420** (2002), 759–760.
- [80] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete und V. Sandoghdar: "Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna". *Physical Review Letters* **97** (2006), 017402.
- [81] J. M. Gerton, L. A. Wade, G. A. Lessard, Z. Ma und S. R. Quake: "Tip-enhanced fluorescence microscopy at 10 nanometer resolution". *Physical Review Letters* **93** (2004), 180801.
- [82] H. Clausen-Schaumann, M. Seitz, R. Krautbauer und H. E. Gaub: "Force spectroscopy with single bio-molecules". *Current Opinion in Chemical Biology* **4** (2000), 524–530.
- [83] A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdorfer und H. Fuchs: "Force spectroscopy of molecular systems - Single molecule spectroscopy of polymers and biomolecules". *Angewandte Chemie-International Edition* **39** (2000), 3213–3237.
- [84] M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J. M. Fernandez und H. E. Gaub: "Reversible unfolding of individual titin immunoglobulin domains by AFM". *Science* **276** (1997), 1109–1112.
- [85] G. Lee, K. Abdi, Y. Jiang, P. Michaely, V. Bennett und P. E. Marszalek: "Nanospring behaviour of ankyrin repeats". *Nature* **440** (2006), 246–249.
- [86] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz und H. E. Gaub: "Single-molecule optomechanical cycle". *Science* **296** (2002), 1103–1106.
- [87] J. Liang und J. M. Fernandez: "Mechanochemistry: One bond at a time". *ACS Nano* **3** (2009), 1628–1645.
- [88] M. Radmacher, R. W. Tillmann, M. Fritz und H. E. Gaub: "From molecules to cells: Imaging soft samples with the atomic force microscope". *Science* **257** (1992), 1900–1905.

- [89] J. Loos: "The art of SPM: Scanning probe microscopy in materials science". *Advanced Materials* **17** (2005), 1821–1833.
- [90] S. Akamine, R. C. Barrett und C. F. Quate: "Improved atomic force microscope images using microcantilevers with sharp tips". *Applied Physics Letters* **57** (1990), 316–318.
- [91] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver und C. F. Quate: "Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope". *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* **8** (1990), 3386.
- [92] G. Meyer und N. M. Amer: "Novel optical approach to atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* **53** (1988), 1045–1047.
- [93] Y. Seo und W. Jhe: "Atomic force microscopy and spectroscopy". *Reports on Progress in Physics* **71** (2008), 016101.
- [94] F. J. Giessibl: "Advances in atomic force microscopy". *Reviews of Modern Physics* **75** (2003), 949–983.
- [95] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. München: Oldenbourg, 14. überarb. und erw. Auflage, 2006.
- [96] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and surface forces*. London: Academic Press, 3rd Edition Auflage, 2011.
- [97] H. C. Hamaker: "The London - van der Waals attraction between spherical particles". *Physica* **4** (1939), 1058–1072.
- [98] R. Garcia: *Amplitude modulation atomic force microscopy*. Berlin: Wiley-VCH, 1. Auflage, 2010.
- [99] B. V. Derjaguin, V. M. Muller und Y. P. Toporov: "Effect of contact deformations on adhesion of particles". *Journal of Colloid and Interface Science* **53** (1975), 314–326.
- [100] R. Garcia und A. San Paulo: "Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy". *Physical Review B* **60** (1999), 4961–4967.
- [101] L. Zitzler, S. Herminghaus und F. Mugele: "Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy". *Physical Review B* **66** (2002), 155436.
- [102] H. J. Butt, B. Cappella und M. Kappl: "Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications". *Surface Science Reports* **59** (2005), 1–152.
- [103] Y. Ebenstein, E. Nahum und U. Banin: "Tapping mode atomic force microscopy for nanoparticle sizing: Tip-sample interaction effects". *Nano Letters* **2** (2002), 945–950.
- [104] V. B. Elings und J. A. Gurley: Tapping atomic force microscopy, US Patent No.5412980, 1995.
- [105] B. Bhushan: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Science+Business Media Inc, 2007.
- [106] R. W. Stark, T. Drobek und W. M. Heckl: "Tapping-mode atomic force microscopy and phase-imaging in higher eigenmodes". *Applied Physics Letters* **74** (1999), 3296–3298.

- [107] C. M. Su, L. Huang und K. Kjoller: “Direct measurement of tapping force with a cantilever deflection force sensor”. *Ultramicroscopy* **100** (2004), 233–239.
- [108] S. N. Magonov, V. B. Elings und M. Wangbo: “Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy”. *Surface Science* **375** (1997), L385–L391.
- [109] J. Tamayo und R. Garcia: “Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy”. *Applied Physics Letters* **73** (1998), 2926–2928.
- [110] A. San Paulo und R. Garcia: “High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes”. *Biophysical Journal* **78** (2000), 1599–1605.
- [111] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar: “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity”. *Journal of Applied Physics* **69** (1991), 668–673.
- [112] S. Rode, R. Hölscher, S. Sanna, S. Klassen, K. Kobayashi, H. Yamada, W. G. Schmidt und Kühnle. A.: “Atomic-resolution imaging of the polar (000 $\bar{1}$) surface of LiNbO₃ in aqueous solution by frequency modulation atomic force microscopy”. *Physical Review B* **86** (2012), 075468.
- [113] D. S. Wastl, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl: “Optimizing atomic resolution of force microscopy in ambient conditions”. *Physical Review B* **87** (2013), 245415.
- [114] M. Rief, F. Oesterhelt, B. Heymann und H. E. Gaub: “Single molecule force spectroscopy on polysaccharides by atomic force microscopy”. *Science* **275** (1997), 1295–1297.
- [115] B. Cappella und G. Dietler: “Force-distance curves by atomic force microscopy”. *Surface Science Reports* **34** (1999), 1–104.
- [116] B. Cappella, P. Baschieri, C. Frediani, P. Miccoli und C. Ascoli: “Force-distance curves by AFM - A powerful technique for studying surface interactions”. *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine* **16** (1997), 58–65.
- [117] H. J. Butt, P. Siedle, K. Seifert, K. Fendler, Y. Teeger, E. Bamberg, A. L. Weisenhorn, K. Goldie und A. Engel: “Scan speed limit in atomic force microscopy”. *Journal of Microscopy* **169** (1993), 75–84.
- [118] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney und L. R. White: “Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers”. *Review of Scientific Instruments* **66** (1995), 3789–3798.
- [119] J. L. Hutter und J. Bechhoefer: “Calibration of atomic-force microscope tips”. *Review of Scientific Instruments* **64** (1993), 1868–1873.
- [120] H. J. Butt und M. Jaschke: “Calculation of thermal noise in atomic force microscopy”. *Nanotechnology* **6** (1995), 1–7.
- [121] N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, E. J. Thoreson, C. J. Roberts, M. C. Davies und S. J. B. Tendler: “Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers”. *Nanotechnology* **14** (2003), 1–6.
- [122] B. Bhushan, H. Fuchs und M. Tomitori (Hrsg.): *Applied scanning probe methods VIII*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.

- [123] H. Hertz: "Über die Berührung fester elastischer Körper". *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **92** (1881), 156–171.
- [124] X. Shi und A. A. Polycarpou: "Adhesive transition from noncontacting to contacting elastic spheres: extension of the Maugis-Dugdale model". *Journal of Colloid and Interface Science* **281** (2005), 449–457.
- [125] D. Silbernagl: *Bestimmung mechanischer Eigenschaften dünner Polymerfilme mittels AFM-Kraft-Abstands-Kurven*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
- [126] V. M. Muller, V. S. Yushchenko und B. V. Derjaguin: "On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane". *Journal of Colloid and Interface Science* **77** (1980), 91–101.
- [127] K. L. Johnson, K. Kendall und A. D. Roberts: "Surface energy and contact of elastic solids". *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **324** (1971), 301–313.
- [128] K. L. Johnson und J. A. Greenwood: "An adhesion map for the contact of elastic spheres". *Journal of Colloid and Interface Science* **192** (1997), 326–333.
- [129] D. Maugis: "Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model". *Journal of Colloid and Interface Science* **150** (1992), 243–269.
- [130] D. S. Dugdale: "Yielding of steel sheets containing slits". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **8** (1960), 100–104.
- [131] F. Moreno-Herrero, J. Colchero und A. M. Baro: "DNA height in scanning force microscopy". *Ultramicroscopy* **96** (2003), 167–174.
- [132] C.-W. Yang, I.-S. Hwang, Y. F. Chen, C.-S. Chang und D. P. Tsai: "Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy". *Nanotechnology* **18** (2007), 084009.
- [133] S. Santos, V. Barcons, H. K. Christenson, J. Font und N. H. Thomson: "The intrinsic resolution limit in the atomic force microscope: Implications for heights of nano-scale features". *PLoS ONE* **6** (2011), e23821.
- [134] S. Santos, A. Verdaguer und M. Chiesa: "The effects of adsorbed water layers on the apparent height of nanostructures in ambient amplitude modulation atomic force microscopy". *Journal of Chemical Physics* **137** (2012), 044201.
- [135] C.-Y. Lai, S. Santos und M. Chiesa: "General interpretation and theory of apparent height in dynamic atomic force microscopy". *RSC Advances* **5** (2015), 80069–80075.
- [136] C. Bustamante und D. Keller: "Scanning force microscopy in biology". *Physics Today* **48** (1995), 32–38.
- [137] M. Born und E. Wolf (Hrsg.): *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 6. Auflage, 1993.
- [138] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit und U. P. Wild: *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*. VCH, 1997.

- [139] F. Kulzer, F. Koberling, T. Christ, A. Mews und T. Basché: “Terrylene in p-terphenyl: single-molecule experiments at room temperature”. *Chemical Physics* **247** (1999), 23–34.
- [140] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis und M. Orrit: “Ten years of single-molecule spectroscopy”. *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000), 1–16.
- [141] S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller und K. Müllen: “Terrylenediimide: A novel fluorophore for single-molecule spectroscopy and microscopy from 1.4 K to room temperature”. *Journal of Physical Chemistry A* **101** (1997), 8435–8440.
- [142] W. E. Moerner: *Physical principles and methods of single-molecule spectroscopy in solids*, S. 1–30. VCH, 1996.
- [143] W. E. Moerner und D. P. Fromm: “Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy”. *Review of Scientific Instruments* **74** (2003), 3597–3619.
- [144] L. Novotny und B. Hecht: *Principles of nano-optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [145] R. H. Webb: “Confocal optical microscopy”. *Reports on Progress in Physics* **59** (1996), 427–471.
- [146] F. Koberling: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [147] Burkhard Fückel: *Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2009.
- [148] E. Hecht: *Optik*. Oldenbourg, 4. Auflage, 2005.
- [149] F. Kulzer: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [150] <http://www.asylumresearch.com/Products/Mfp3DSA/Mfp3DSAProduct.shtml>, 2014.
- [151] Asylum Research: *MFP-3D Manual Version 04_08*.
- [152] S. Stöttinger: “Simultane Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie von einzelnen Nanoteilchen”. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
- [153] R. Proksch: “Multifrequency, repulsive-mode amplitude-modulated atomic force microscopy”. *Applied Physics Letters* **89** (2006), 113121.
- [154] A. Gaiduk: *Steps towards simultaneous atomic-force and fluorescence spectroscopy of single DNA*. Dissertation, Heinrich-Heine University Düsseldorf, 2006.
- [155] N. R. J. Poolton und Y. Cros: “Luminescence excitation and bleaching involving dangling bonds in silicon-nitride”. *Journal De Physique I* **1** (1991), 1335–1345.
- [156] A. Aydinli, A. Serpenguzel und D. Vardar: “Visible photoluminescence from low temperature deposited hydrogenated amorphous silicon nitride”. *Solid State Communications* **98** (1996), 273–277.

- [157] M. Haase: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2010.
- [158] J. R. Lakowicz: *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006.
- [159] <http://www.thorlabs.de/catalogpages/V21/883.PDF>, 2014.
- [160] Princeton Instruments: *Technical Note: Next-generation, performance-enhancing EMC-CD technology*.
- [161] http://probe.olympus-global.com/en/product/omcl_ac240ts_r3/, 2014.
- [162] H. Li, C. Yen und S. Sivasankar: "Fluorescence axial localization with nanometer accuracy and precision". *Nano Letters* **12** (2012), 3731–3735.
- [163] Halcyonics: *Vibration isolation system Mod-1 M instruction manual*.
- [164] Accurion: *Operation instruction: _active vibration isolation desktop unit halcyonics_i4*.
- [165] G. Wedler: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 5. vollst. überarb. und aktualis. Auflage, 2007.
- [166] E. Tranvouez, E. Boer-Duchemin, G. Comtet und G. Dujardin: "Active drift compensation applied to nanorod manipulation with an atomic force microscope". *Review of Scientific Instruments* **78** (2007), 115103.
- [167] Y. F. Sun und J. H. L. Pang: "AFM image reconstruction for deformation measurements by digital image correlation". *Nanotechnology* **17** (2006), 933–939.
- [168] P. Rahe, R. Bechstein und A. Kühnle: "Vertical and lateral drift corrections of scanning probe microscopy images". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **28** (2010), C4E31.
- [169] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance und S. Morita: "Room-temperature reproducible spatial force spectroscopy using atom-tracking technique". *Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process. (Applied Physics Letters)* **87** (2005), 173503.
- [170] R. Pawlak, S. Fremy, S. Kawai, T. Glatzel, H. Fang, L.-A. Fendt, F. Diederich und E. Meyer: "Directed rotations of single porphyrin molecules controlled by localized force spectroscopy". *ACS Nano* **6** (2012), 6318–6324.
- [171] D. S. Ginger, H. Zhang und C. A. Mirkin: "The evolution of dip-pen nanolithography". *Angewandte Chemie-International Edition* **43** (2004), 30–45.
- [172] H. Kobayashi, S. Hirata und M. Vacha: "Mechanical manipulation of photophysical properties of single conjugated polymer nanoparticles". *Journal of Physical Chemistry Letters* **4** (2013), 2591–2596.
- [173] T. Basché, S. Kummer und C. Bräuchle: "Optical spectroscopy of single pentacene molecules in an ordered and a disordered p-terphenyl crystal". *Chemical Physics Letters* **225** (1994), 116–123.
- [174] V. Härdtner: *Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von TDI-Molekülen auf verschiedenen präparierten Glasoberflächen mittels Einzelmolekülspektroskopie*. Modulbericht, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2014.

- [175] T. Fischer: *Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften einzelner Halbleiternanokristalle als Funktion einer lokalisierten kompressiven Kraft*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2012.
- [176] S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse und S. K. Buratto: "Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers". *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 12137–12142.
- [177] F. Ostendorf, C. Schmitz, S. Hirth, A. Kühnle, J. J. Kolodziej und M. Reichling: "How flat is an air-cleaved mica surface?". *Nanotechnology* **19** (2008), 305705.
- [178] H. J. Butt, D. N. Wang, P. K. Hansma und W. Kuhlbrandt: "Effect of surface-roughness of carbon support films on high-resolution electron-diffraction of 2-dimensional protein crystals". *Ultramicroscopy* **36** (1991), 307–318.
- [179] M. E. Essington: *Soil and water chemistry: an integrative approach*. Taylor & Francis, 2004.
- [180] L. A. Nagahara, K. Hashimoto, A. Fujishima, D. Snowden-lfft und P. B. Price: "Mica etch pits as a height calibration source for atomic-force microscopy". *Journal of Vacuum Science & Technology B* **12** (1994), 1694–1697.
- [181] S. Stöttinger, G. Hinze, G. Diezemann, I. Oesterling, K. Müllen und T. Basché: "Impact of local compressive stress on the optical transitions of single organic dye molecules". *Nature Nanotechnology* **9** (2014), 182–186.
- [182] A. San Paulo und R. Garcia: "Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy". *Physical Review B* **66** (2002), 041406(R).
- [183] R. Rossetti, S. Nakahara und L. E. Brus: "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution". *Journal of Physical Chemistry* **79** (1983), 1086–1088.
- [184] A. L. Efros und M. Rosen: "The electronic structure of semiconductor nanocrystals". *Annual Review of Materials Science* **30** (2000), 475–521.
- [185] V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. Y. Egorov und N. A. Maleev: *Quantum dot lasers*. Oxford University Press, 2003.
- [186] P. V. Kamat: "Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters". *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 18737–18753.
- [187] K. Bourzac: "Quantum dots go on display". *Nature* **493** (2013), 283–283.
- [188] Z. A. Peng und X. G. Peng: "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor". *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001), 183–184.
- [189] K. Momma und F. Izumi: "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric und morphology data". *J. App. Crystallogr.* **44** (2011), 1272–1276.
- [190] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. Berlin: De Gruyter, 6. Auflage, 2004.
- [191] O. Madelung, M. Schultz und H. Weiss: *Landolt Börnstein: Semiconductors*, Band 17 der Reihe *Neue Serie*. Springer Verlag Berlin - Heidelberg - New York, 1982.
- [192] A. L. Edwards und H. G. Drickamer: "Effect of pressure on the absorption edges of some III-V, II-VI, and I-VII compounds". *Physical Review* **122** (1961), 1149–1157.

- [193] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi: "Synthesis and characterization of nearly monodisperse Cde (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites". *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993), 8706–8715.
- [194] J. Lim, W. K. Bae, K. U. Park, L. zur Borg, R. Zentel, S. Lee und K. Char: "Controlled synthesis of CdSe tetrapods with high morphological uniformity by the persistent kinetic growth and the halide-mediated phase transformation". *Chemistry of Materials* **25** (2013), 1443–1449.
- [195] R. G. Xie, U. Kolb, J. X. Li, T. Basché und A. Mews: "Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals". *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005), 7480–7488.
- [196] T. Trindade: "Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties and perspectives". *Chemistry of Materials* **13** (2001), 3843–3858.
- [197] A. P. Alivisatos: "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots". *Science* **271** (1996), 933–937.
- [198] H. Haugh und S. W. Koch: *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1990.
- [199] D. E. Gomez, M. Califano und P. Mulvaney: "Optical properties of single semiconductor nanocrystals". *Physical Chemis* **8** (2006), 4989–5011.
- [200] L. Wang und A. Zunger: "Local-density-derived semiempirical pseudopotentials". *Physical Review B* **51** (1995), 17398.
- [201] N. A. Hill und K. B. Whaley: "Two-particle calculation of excitonic effects in semiconductor nanocrystals". *Chemical Physics* **210** (1996), 117–133.
- [202] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko: "Quantum size effect in 3-dimensional microscopic semiconductor crystals". *JETP LETTERS* **34** (1981), 345–349.
- [203] A. L. Efros und A. L. Efros: "Interband absorption of light in a semiconductor sphere". *Soviet Physics Semiconductors* **16** (1982), 772–775.
- [204] L. E. Brus: "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites - The size dependence of the lowest excited electronic state". *Journal of Chemical Physics* **80** (1984), 4403–4409.
- [205] U. Woggon: *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
- [206] D. J. Norris und M. G. Bawendi: "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots". *Physical Review B* **53** (1996), 16338–16346.
- [207] P. Reiss, M. Protiere und L. Li: "Core/shell semiconductor nanocrystals". *Small* **5** (2009), 154–168.
- [208] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel und N. Peyghambarian: "Ultrafast energy relaxation in quantum dots". *Physical Review B* **54** (1996), 17681–17690.
- [209] A. L. Efros, V. A. Kharchenko und M. Rosen: "Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of Auger-like processes". *Solid* **93** (1995), 281–284.

- [210] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson und L. E. Brus: "Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states". *Journal of Chemical Physics* **96** (1992), 946–954.
- [211] K. H. Hellwege: *Landolt-Bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology*. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [212] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno und M. G. Bawendi: "Observation of the „dark exciton“ in CdSe quantum dots". *Physical Review Letters* **75** (1995), 3728–3731.
- [213] O. Labeau, P. Tamarat und Lounis: "Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots". *Physical Review Letters* **90** (2003), 257404.
- [214] M. Dahan, T. Laurence, A. Schumacher, D. S. Chemla, A. P. Alivisatos, M. Sauer und S. Weiss: "Fluorescence lifetime study of single qdots.". *Biophysical Journal* **78** (2000), 385A.
- [215] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova und A. Mews: "Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals". *Physical Review Letters* **88** (2002), 137401.
- [216] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Stott und M. G. Bawendi: "Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes". *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004), 143–148.
- [217] M. A. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya und A. I. Ekimov: "Enhancement of electron-hole exchange interaction in cdse nanocrystals: A quantum confinement effect". *Physical Review B* **53** (1996), 1336–1342.
- [218] P. H. Sher, J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, X. Chen, P. J. Dobson, S. M. Daniels, N. L. Pickett und P. O'Brien: "Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales". *Applied Physics Letters* **92** (2008), 101111.
- [219] M. Tachiya und K. Seki: "Unified explanation of the fluorescence decay and blinking characteristics of semiconductor nanocrystals". *Applied Physics Letters* **94** (2009), 081104.
- [220] G. Kalyuzhny und R. W. Murray: "Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals". *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 7012–7021.
- [221] M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest: "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals". *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), 468–471.
- [222] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos: "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility". *Journal of the American Chemical Society* **119** (1997), 7019–7029.
- [223] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson und X. G. Peng: "Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction". *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003), 12567–12575.

- [224] X. G. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos und P. G. Schultz: "Synthesis and isolation of a homodimer of cadmium selenide nanocrystals". *Angewandte Chemie-International Edition* **36** (1997), 145–147.
- [225] X. X. Xu, S. Stöttinger, G. Battaglini, G. Hinze, E. Mugnaioli, C. Li, K. Müllen und T. Basché: "Assembly and separation of semiconductor quantum dot dimers and trimers". *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011), 18062–18065.
- [226] Y. D. Fernandez, L. L. Sun, T. Gschneidner und K. Moth-Poulsen: "Research Update: Progress in synthesis of nanoparticle dimers by self-assembly". *APL Materials* **2** (2014), 010702.
- [227] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez und P. G. Schultz: "Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA". *Nature* **382** (1996), 609–611.
- [228] M. C. Beard, G. M. Turner, J. E. Murphy, O. I. Micic, M. C. Hanna, A. J. Nozik und C. A. Schmuttenmaer: "Electronic coupling in InP nanoparticle arrays". *Nano Letters* **3** (2003), 1695–1699.
- [229] C. R. Kagan, C. B. Murray und M. G. Bawendi: "Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids". *Physical Review B* **54** (1996), 8633–8643.
- [230] M. Yu und A. Van Orden: "Enhanced fluorescence intermittency of CdSe-ZnS quantum-dot clusters". *Physical Review Letters* **97** (2006), 237402.
- [231] T. Franzl, A. Shavel, A. Rogach, N. Gaponik, T. A. Klar, A. Eychmüller und J. Feldmann: "High-rate unidirectional energy transfer in directly assembled CdTe nanocrystal bilayers". *Small* **1** (2005), 392–395.
- [232] I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher und J. M. Mauro: "Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors". *Nature Materials* **2** (2003), 630–638.
- [233] L. Dworak, V. V. Matyilitsky, T. Ren, T. Basché und J. Wachtveitl: "Acceptor concentration dependence of Förster resonance energy transfer dynamics in dye-quantum dot complexes". *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014), 4396–4402.
- [234] Y. M. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, R. Koole, C. D. Donega und A. Meijerink: "High-temperature luminescence quenching of colloidal quantum dots". *ACS Nano* **6** (2012), 9058–9067.
- [235] D. Kowerko, J. Schuster, N. Amecke, M. Abdel-Mottaleb, R. Dobrawa, F. Würthner und C. von Borczyskowski: "FRET and ligand related NON-FRET processes in single quantum dot-perylene bisimide assemblies". *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010), 4112–4123.
- [236] A. R. Clapp, I. L. Medintz und H. Mattoussi: "Förster resonance energy transfer investigations using quantum-dot fluorophores". *ChemPhysChem* **7** (2006), 47–57.
- [237] S. H. Wei und A. Zunger: "Predicted band-gap pressure coefficients of all diamond and zinc-blende semiconductors: Chemical trends". *Physical Review B* **60** (1999), 5404–5411.

- [238] M. C. Tamargo: *II-VI Semiconductor materials and their applications*. CRC Press, 2002.
- [239] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, K. M. Yu, J. Wu und E. E. Haller: "Pressure dependence of the fundamental band-gap energy of CdSe". *Applied Physics Letters* **84** (2004), 67–69.
- [240] Y. H. Li, X. G. Gong und S. H. Wei: "Ab initio all-electron calculation of absolute volume deformation potentials of IV-IV, III-V, and II-VI semiconductors: The chemical trends". *Physical Review B* **73** (2006), 245206.
- [241] B. S. Kim, M. A. Islam, L. E. Brus und I. P. Herman: "Interdot interactions and band gap changes in CdSe nanocrystal arrays at elevated pressure". *Journal of Applied Physics* **89** (2001), 8127–8140.
- [242] A. M. Smith, A. M. Mohs und S. Nie: "Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain". *Nature Nanotechnology* **4** (2009), 56–63.
- [243] V. Veilleux, D. Lachance-Quirion, K. Dore, D. B. Landry, P. G. Charette und C. N. Allen: "Strain-induced effects in colloidal quantum dots: lifetime measurements and blinking statistics". *Nanotechnology* **21** (2010), 134024.
- [244] S. H. Tolbert und A. P. Alivisatos: "The wurtzite to rock-salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high-pressure". *Journal of Chemical Physics* **102** (1995), 4642–4656.
- [245] H. M. Fan, Z. H. Ni, Y. P. Feng, X. F. Fan, J. L. Kuo, Z. X. Shen und B. S. Zou: "High pressure photoluminescence and raman investigations of CdSe/ZnS core/shell quantum dots". *Applied Physics Letters* **90** (2007), 021921.
- [246] S. Adachi: *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [247] J. Li, G. Li, J. Xia, J. Zhang, Y. Lin und X. Xiao: "Optical spectra of CdSe nanocrystals under hydrostatic pressure". *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001), 2033–2043.
- [248] R. W. Meulenbergh und G. F. Strouse: "Pressure-induced electronic coupling in CdSe semiconductor quantum dots". *Physical Review B* **66** (2002), 035317.
- [249] C. L. Choi, K. J. Koski, S. Sivasankar und A. P. Alivisatos: "Strain-dependent photoluminescence behavior of CdSe/CdS nanocrystals with spherical, linear, and branched topologies". *Nano Letters* **9** (2009), 3544–3549.
- [250] C. T. Yuan, Y. C. Lin, Y. N. Chen, Q. L. Chiu, W. C. Chou, D. S. Chuu, W. H. Chang, H. S. Lin, R. C. Ruaan und C. M. Lin: "Studies on the electronic and vibrational states of colloidal CdSe/ZnS quantum dots under high pressures". *Nanotechnology* **18** (2007), 185402.
- [251] Z. P. Li, L. Wang, B. B. Liu, J. H. Wang, B. Liu, Q. J. Li, B. Zou, T. Cui, Y. Meng, H. K. Mao, Z. X. Liu und J. Liu: "The structural transition behavior of CdSe/ZnS core/shell quantum dots under high pressure". *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics* **248** (2011), 1149–1153.

- [252] C. D. Grant, J. C. Crowhurst, S. Hamel, A. J. Williamson und N. Zaitseva: "Anomalous photoluminescence in CdSe quantum-dot solids at high pressure due to nonuniform stress". *Small* **4** (2008), 788–794.
- [253] A. Bottin: Persönliche Mitteilung.
- [254] N. Hu: Persönliche Mitteilung.
- [255] J. Schütte, R. Bechstein, P. Rahe, M. Rohlfing, A. Kühnle und H. Langhals: "Imaging perylene derivatives on rutile TiO₂(110) by noncontact atomic force microscopy". *Physical Review B* **79** (2009), 045428.
- [256] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva und K. Müllen: "The rylene colorant family - Tailored nanoemitters for photonics research and applications". *Angewandte Chemie International Edition* **49** (2010), 9068–9093.
- [257] A. Herrmann und K. Müllen: "From industrial colorants to single photon sources and biolabels: The fascination and function of rylene dyes". *Chemistry Letters* **35** (2006), 978–985.
- [258] C. Kohl, T. Weil, J. Qu und K. Müllen: "Towards highly fluorescent and water-soluble perylene dyes". *Chemistry - A European Journal* **10** (2004), 5297–5310.
- [259] K. Müllen: "Evolution of graphene molecules: Structural and functional complexity as driving forces behind nanoscience". *ACS Nano* **8** (2014), 6531–6541.
- [260] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. De Schryver und K. Müllen: "Polyphenylene dendrimers with perylene diimide as a luminescent core". *Chemistry - A European Journal* **7** (2001), 4844–4853.
- [261] I. Oesterling: *Multichromophore Systeme auf Basis von Rylencarbonsäureimiden*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [262] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Kohn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen und F. C. Schryver: "Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule". *Chemical Physics Letters* **333** (2001), 255–263.
- [263] P. Osswald und F. Würthner: "Conformational effects of bay substituents on optical, electrochemical and dynamic properties of perylene bisimides: Macrocyclic derivatives as effective probes". *Chemistry - A European Journal* **13** (2007), 7395–7409.
- [264] P. Osswald und F. Würthner: "Effects of bay substituents on the racemization barriers of perylene bisimides: Resolution of atropo-enantiomers". *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007), 14319–14326.
- [265] E. Fron, G. Schweitzer, P. Osswald, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, K. Müllen, F. C. De Schryver und M. Van der Auweraer: "Photophysical study of bay substituted perylenediimides". *Photochemical & Photobiological Sciences* **7** (2008), 1509–1521.
- [266] D. Kowerko, J. Schuster und C. von Borczyskowski: "Restricted conformation dynamics of single functionalized perylene bisimide molecules on SiO₂ surfaces and in thin polymer films". *Molecular Physics* **107** (2009), 1911–1921.
- [267] S. Krause, D. Kowerko, R. Borner, C. G. Hubner und C. von Borczyskowski: "Spectral diffusion of single molecules in a hierarchical energy landscape". *ChemPhysChem* **12** (2011), 303–312.

- [268] F. Feist: *Spektroskopische Charakterisierung von bi- und multichromophoren Rylenfarbstoffen - Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten*. Modulbericht, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2005.
- [269] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
- [270] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund und W. R. Salaneck: "Electroluminescence in conjugated polymers". *Nature* **397** (1999), 121–128.
- [271] W. U. Huynh, J. J. Dittmer und A. P. Alivisatos: "Hybrid nanorod-polymer solar cells". *Science* **295** (2002), 2425–2427.
- [272] H. G. Glich und W. L. Wheelwright: "Polymerization of α -halogenated p-xylenes with base". *Journal of Polymer Science Part A-1* **4** (1966), 1337–1349.
- [273] G. Padmanaban und S. Ramakrishnan: "Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylvinylene](MEHPPV): Synthesis, optical properties, and energy transfer". *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000), 2244–2251.
- [274] R. Kersting, B. Mollay, M. Rusch, J. Wenisch, G. Leising und H. F. Kauffmann: "Femto-second site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): Luminescence dynamics and lifetime spectra". *Journal of Chemical Physics* **106** (1997), 2850–2864.
- [275] C. De Leener, E. Hennebicq, J. C. Sancho-Garcia und D. Beljonne: "Modeling the dynamics of chromophores in conjugated polymers: The case of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylvinylene)(MEH-PPV)". *Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009), 1311–1322.
- [276] Feist: *Untersuchungen zur Photophysik einzelner konjugierter Polymerketten bei tiefen Temperaturen*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2010.
- [277] M. Vacha und S. Habuchi: "Conformation and physics of polymer chains: a single-molecule perspective". *NPG Asia Materials* **2** (2010), 134–142.
- [278] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn: "Effective conjugation length and UV/VIS spectra of oligomers". *Acta Polymerica* **48** (1997), 379–384.
- [279] J. Gierschner, J. Cornil und H. J. Egelhaaf: "Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory". *Advanced Materials* **19** (2007), 173–191.
- [280] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Bredas, R. Schenk und K. Müllen: "Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers". *Synthetic Metals* **59** (1993), 13 – 28.
- [281] D. Hu, J. Yu und P. F. Barbara: "Single-molecule spectroscopy of the conjugated polymer MEH-PPV". *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999), 6936–6937.
- [282] E. Hennebicq, G. Pourtois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. Silva, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. L. Bréda und D. Beljonne: "Exciton migration in

- rigid-rod conjugated polymers: An improved Förster model". *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005), 4744–4762.
- [283] T. Q. Nguyen, J. Wu, S. H. Tolbert und B. J. Schwartz: "Control of energy transport in conjugated polymers using an ordered mesoporous silica matrix". *Advanced Materials* **13** (2001), 609–611.
- [284] F. Laquai, Y. S. Park, J. J. Kim und T. Basché: "Excitation energy transfer in organic materials: From fundamentals to optoelectronic devices". *Macromolecular Rapid Communications* **30** (2009), 1203–1231.
- [285] D. A. Vanden Bout, W. Yip, D. Hu, D. Fu, T. M. Swager und P. F. Barbara: "Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules". *Science* **277** (1997), 1074–1077.
- [286] T. Huser, M. Yan und L. J. Rothberg: "Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97** (2000), 11187–11191.
- [287] Y. Ebihara und M. Vacha: "Relating conformation and photophysics in single MEH-PPV chains". *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 12575–12578.
- [288] H. Kobayashi, S. Onda, S. Furumaki, S. Habuchi und M. Vacha: "A single-molecule approach to conformation and photophysics of conjugated polymers". *Chemical Physics Letters* **528** (2012), 1–6.
- [289] C. W. Hollars, M. S. Lane und T. Huser: "Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules". *Chemical Physics Letters* **370** (2003), 393–398.
- [290] S. S. Sartori, S. De Feyter, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, F. De Schryver, K. Brunner und J. W. Hofstraat: "Host matrix dependence on the photophysical properties of individual conjugated polymer chains". *Macromolecules* **36** (2003), 500–507.
- [291] S. Habuchi, S. Onda und M. Vacha: "Mapping the emitting sites within a single conjugated polymer molecule". *Chemical Communications* (2009), 4868–4870.
- [292] S. Habuchi, S. Onda und M. Vacha: "Molecular weight dependence of emission intensity and emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules". *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011), 1743–1753.
- [293] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer und U. Scherf: "Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy". *Applied Physics Letters* **84** (2004), 1183–1185.
- [294] T. Fischer: Persönliche Mitteilung.
- [295] X. Xu: Persönliche Mitteilung.
- [296] B. K. Hughes, J. L. Blackburn, D. Kroupa, A. Shabaev, S. C. Erwin, A. L. Efros, A. J. Nozik, J. M. Luther und M. C. Beard: "Synthesis and spectroscopy of PbSe dimers/quantum dot dimers". *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014), 4670–4679.
- [297] D. E. Gomez, J. van Embden, P. Mulvaney, M. J. Fernee und H. Rubinsztein-Dunlop: "Exciton-trion transitions in single CdSe-CdS core-shell nanocrystals". *ACS Nano* **3** (2009), 2281–2287.

- [298] J. Cui, A. P. Beyler, T. S. Bischof, M. W. B. Wilson und M. G. Bawendi: “Deconstructing the photon stream from single nanocrystals: from binning to correlation”. *Chemical Society Reviews* **43** (2014), 1287–1310.
- [299] B. Fisher, J. Caruge, Y. Chan, J. Halpert und M. G. Bawendi: “Multiexciton fluorescence from semiconductor nanocrystals”. *Chemical Physics* **318** (2005), 71–81.
- [300] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke und T. Nann: “Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels”. *Nature Methods* **5** (2008), 763–775.
- [301] S. F. Wuister, C. Donega und A. Meijerink: “Local-field effects on the spontaneous emission rate of CdTe and CdSe quantum dots in dielectric media”. *Journal of Chemical Physics* **121** (2004), 4310–4315.
- [302] R. A. L. Vallee, M. Baruah, J. Hofkens, F. C. De Schryver, N. Boens, M. Van der Auweraer und D. Beljonne: “Fluorescence lifetime fluctuations of single molecules probe the local environment of oligomers around the glass transition temperature”. *Journal of Chemical Physics* **126** (2007), 184902.
- [303] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak und V. I. Klimov: “Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies: Towards engineered energy flows in artificial materials”. *Physical Review Letters* **89** (2002), 186802.
- [304] A. L. Rogach, T. A. Klar, J. M. Lupton, A. Meijerink und J. Feldmann: “Energy transfer with semiconductor nanocrystals”. *Journal of Materials Chemistry* **19** (2009), 1208–1221.
- [305] C. Curutchet, A. Franceschetti, A. Zunger und G. D. Scholes: “Examining Förster energy transfer for semiconductor nanocrystalline quantum dot donors and acceptors”. *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 13336–13341.
- [306] M. Achermann, M. A. Petruska, S. A. Crooker und V. I. Klimov: “Picosecond energy transfer in quantum dot Langmuir-Blodgett nanoassemblies”. *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003), 13782–13787.
- [307] K. Zheng, K. Zidek, M. Abdellah, N. Zhu, P. Chabera, N. Lenngren, Q. Chi und T. Pullerits: “Directed energy transfer in films of CdSe quantum dots: Beyond the point dipole approximation”. *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014), 6259–6268.
- [308] A. L. Rogach: *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, Kapitel 10, S. 277–310. Springer, 2008.
- [309] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. Han, D. Fukumura, R. K. Jain und M. G. Bawendi: “Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking”. *Nature Materials* **12** (2013), 445–451.
- [310] J. Cui, A. P. Beyer, I. Coropceanu, L. Cleary, T. R. Avila, Y. Chen, J. M. Cordero, S. L. Heathcote, D. K. Harris, O. Chen, J. Cao und M. G. Bawendi: “Evolution of the single-nanocrystal photoluminescence linewidth with size and shell”. *Nano Letters* **16** (2015), 289–296.
- [311] P. Kumar, A. Mehta, S. M. Mahurin, S. Dai, M. D. Dadmun, B. G. Sumpter und M. D. Barnes: “Formation of oriented nanostructures from single molecules of conjugated

- polymers in microdroplets of solution: The role of solvent”. *Macromolecules* **37** (2004), 6132–6140.
- [312] C. Szymanski, C. Wu, J. Hooper, M. A. Salazar, A. Perdomo, A. Dukes und J. McNeill: “Single molecule nanoparticles of the conjugated polymer MEH-PPV, preparation and characterization by near-field scanning optical microscopy”. *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 8543–8546.
- [313] A. Gromer, M. Rawiso und M. Maaloum: “Visualization of hydrophobic polyelectrolytes using atomic force microscopy in solution”. *Langmuir* **24** (2008), 8950–8953.
- [314] C. K. Lee, C. C. Hua und S. A. Chen: “Single-chain and aggregation properties of semiconducting polymer solutions investigated by coarse-grained Langevin dynamics simulation”. *Journal of Physical Chemistry B* **112** (2008), 11479–11489.
- [315] Y. Tian, M. V. Kuzimenkova, J. Halle, M. Wojdyr, A. D. de Zorio Mendaza, P.-O. Larsson, C. Müller und I. G. Scheblykin: “Molecular weight determination by counting molecules”. *Journal of Physical Chemistry Letters* **6** (2015), 923–927.
- [316] M. F. Zickler: *Einzelmolekülspektroskopie von konjugierten Polymerketten und einer multichromophoren Modellverbindung bei tiefen Temperaturen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2015. S. 57-60.
- [317] P. Bevington und D. Robinson: *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York: McGraw-Hill, 3. Auflage, 2003.
- [318] J. K. Grey, D. Y. Kim, B. C. Norris, W. L. Miller und P. F. Barbara: “Size-dependent spectroscopic properties of conjugated polymer nanoparticles”. *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006), 25568–25572.
- [319] D. H. Hu, J. Yu, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan und P. F. Barbara: “Spatial confinement of exciton transfer and the role of conformational order in organic nanoparticles”. *Nano Letters* **2** (2002), 1121–1124.
- [320] I. M. Craig, C. J. Tassone, S. H. Tolbert und B. J. Schwartz: “Second-harmonic generation in conjugated polymer films: A sensitive probe of how bulk polymer crystallinity changes with spin speed”. *Journal of Chemical Physics* **133** (2010), 044901.
- [321] A. Kohler, S. T. Hoffmann und H. Bassler: “An order-disorder transition in the conjugated polymer MEH-PPV”. *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012), 11594–11601.
- [322] M. Rubinstein und R. H. Colby: *Polymer physics*. Oxford University Press, 2003.
- [323] J. L. Brédas und R. Silbey: *Conjugated polymers: The novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials*. Springer Netherlands, 2012.
- [324] W. Burchard, M. Schmid und W. H. Stockmayer: “Information on polydispersity and branching from combined quasi-elastic and integrated scattering”. *Macromolecules* **13** (1980), 1265–1272.
- [325] M. Chiu, T. W. Kee und D. M. Huang: “Coarse-grained simulations of the effects of chain length, solvent quality, and chemical defects on the solution-phase morphology

- of MEH-PPV conjugated polymers". *Australian Journal of Chemistry* **66** (2012), 505–505.
- [326] J. Yu, D. Hu und P. F. Barbara: "Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O₂ quenching". *Science* **289** (2000), 1327–1330.
- [327] H. Lin, Y. Tian, K. Zapadka, G. Persson, D. Thomsson, O. Mirzov, P.-O. Larsson, J. Widengren und I. G. Scheblykin: "Fate of excitations in conjugated polymers: Single-molecule spectroscopy reveals nonemissive "dark" regions in MEH-PPV individual chains". *Nano Letters* **9** (2009), 4456–4461.
- [328] H. Park, D. T. Hoang, K. Paeng, J. Yang und L. J. Kaufman: "Conformation-dependent photostability among and within single conjugated polymers". *Nano Letters* **15** (2015), 7604–7609.
- [329] G. Schweitzer, R. Gronheid, S. Jordens, M. Lor, G. De Belder, T. Weil, E. Reuther, M. Müllen und F. C. De Schryver: "Intramolecular directional energy transfer processes in dendrimers containing perylene and terrylene chromophores". *Journal of Physical Chemistry A* **107** (2003), 3199–3207.
- [330] S. Krause, P. F. Aramendia, D. Tauber und C. von Borczyskowski: "Freezing single molecule dynamics on interfaces and in polymers". *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011), 1754–1761.
- [331] M. Haase, C. G. Hubner, F. Nolde, K. Müllen und T. Basché: "Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes". *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011), 1776–1785.
- [332] C. Jung, C. Hellriegel, B. Platschek, D. Wöhrle, T. Bein, J. Michaelis und C. Bräuchle: "Simultaneous measurement of orientational and spectral dynamics of single molecules in nanostructured host-guest materials.". *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007), 5570–5579.
- [333] A. Kramer, W. Trabesinger, B. Hecht und U. P. Wild: "Optical near-field enhancement at a metal tip probed by a single fluorophore". *Applied Physics Letters* **80** (2002), 1652–1654.
- [334] P. Anger, P. Bharadwaj und L. Novotny: "Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence". *Physical Review Letters* **96** (2006), 113002.
- [335] E. Yskovitz, D. Oron, I. Shweky und U. Banin: "Apertureless near-field distance-dependent lifetime imaging and spectroscopy of semiconductor nanocrystals". *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008), 16306–16311.
- [336] A. Gaiduk, R. Kühnemuth, M. Antonik und C. A. M. Seidel: "Optical characteristics of atomic force microscopy tips for single-molecule fluorescence applications". *ChemPhysChem* **6** (2005), 976–983.
- [337] U. F. Röhrig, U. Troppmann und F. Irmgard: "Organic chromophores under tensile stress". *Chemical Physics* **289** (2003), 381–388.
- [338] S. Marawske, D. Dörr, D. Schmitz, A. Koslowski, Y. Lu, H. Ritter, W. Thiel, C. A. M. Seidel und R. Kühnemuth: "Fluorophores as optical sensors for local forces.". *ChemPhysChem* **10** (2009), 2041–2048.

- [339] M. Croci, H. J. Muschenborn, F. Guttler, A. Renn und U. P. Wild: "Single-molecule spectroscopy - Pressure effect on pentacene in p-terphenyl". *Chemical Physics Letters* **212** (1993), 71–77.
- [340] A. Müller, W. Richter und L. Kador: "Pressure effects on single molecules of terrylene in p-terphenyl". *Chemical Physics Letters* **241** (1995), 547–554.
- [341] T. Iwamoto, A. Kurita und T. Kushida: "Pressure effects on single-molecule spectra of terrylene in hexadecane". *Chemical Physics Letters* **284** (1998), 147–152.
- [342] B. J. Baer und E. L. Chronister: "Inhomogeneous spectral broadening in pentacene doped paraterphenyl crystals at high pressure and low temperature". *Chemical Physics* **185** (1994), 385–391.
- [343] G. Zhang, Z. Wei und R. E. Ferrell: "Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation". *Applied Clay Science* **43** (2009), 271–281.
- [344] G. Mavko, T. Mukerji und J. Dvorkin: *The rock physics handbook: tools for seismic analysis of porous media*. Cambridge University Press, 2 Auflage, 2009.
- [345] C. A. M. Seidel und R. Kühnemuth: "Molecules under pressure". *Nature Nanotechnology* **9** (2014), 164–165.
- [346] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry und S. R. Wilson: "Biasing reaction pathways with mechanical force". *Nature* **446** (2007), 423–427.
- [347] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore und N. R. Sottos: "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials". *Nature* **459** (2009), 68–72.
- [348] J. M. Pietryga, K. K. Zhuravlev, M. Whitehead, V. I. Klimov und R. D. Schaller: "Evidence for barrierless Auger recombination in PbSe nanocrystals: A pressure-dependent study of transient optical absorption". *Physical Review Letters* **101** (2008), 217401.
- [349] Z. Zeng, C. S. Garoufalis, S. Baskoutas und G. Bester: "Electronic and optical properties of ZnO quantum dots under hydrostatic pressure". *Physical Review B* **87** (2013), 125302.
- [350] J. Luo, S. Li, J. Xia und L. Wang: "Photoluminescence pressure coefficients of InAs/GaAs quantum dots". *Physical Review B* **71** (2005), 245315.
- [351] H. Vass, S. L. Black, C. Flors, L. Diarmuid, F. B. Ward und R. J. Allen: "Single-molecule imaging at high hydrostatic pressure". *Applied Physics Letters* **102** (2013), 154103.
- [352] C. F. Cline, H. L. Dunegan und G. W. Henderson: "Elastic Constants of Hexagonal BeO, ZnS, and CdSe". *Journal of Applied Physics* **38** (1967), 1944–1948.
- [353] Y. He, M. Lu, J. Cao und H. P. Lu: "Manipulating protein conformations by single-molecule AFM-FRET nanoscopy". *ACS Nano* **6** (2012), 1221–1229.
- [354] TURBOMOLE 6.4: <http://www.turbomole.com>, 2012.
- [355] A. D. Becke: "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Physical Review A* **38** (1988), 3098–3100.

- [356] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs: “Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr”. *Journal of Chemical Physics* **97** (1992), 2571–2577.
- [357] A. D. Becke: “A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories”. *Journal of Chemical Physics* **98** (1993), 1372–1377.

A | Anhang

A.1 Sensitivitätstest des Rasterkraftmikroskops

Im Verlauf der Untersuchungen von einzelnen MEH-PPV-Molekülen wurde die Sensitivität des verwendeten Rasterkraftmikroskops gegenüber Polymeren getestet. Hierbei wurde überprüft, ob das Rasterkraftmikroskop sensitiv genug ist, um steife Polymerbrushes abzubilden. Der Arbeitskreis von Prof. Manfred Schmidt hat hierfür eine Lösung dicht gepropfte Polymerbürsten für Testzwecke zur Verfügung gestellt. Die Polymerbürste ist ein Copolymer mit der Bezeichnung Poly(2-isopropoxyloxazolin), dessen chemische Formel in Abbildung A.1 gezeigt wird.

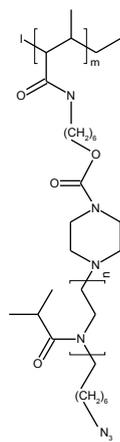


Abbildung A.1: Chemische Struktur der Polymerbürste Poly(2-isopropoxyloxazolin).

Das Polymer besitzt eine Molekülmasse (Gewichtsmittel) M_W von 1360 kDa bei einer Polydispersität von 2.2. Für die Probenpräparation wurde eine stark verdünnte Lösung (0.003 g/L in Milli-Q-Wasser) des Bürstenpolymers verwendet. 20 μ L dieser Lösung wurden mittels *spin coating* (3000 Umdrehung pro Minute, 120 s) auf eine frisch gespaltene Mica-Oberfläche überführt. Wie in Abbildung A.2 klar zu sehen ist, kann das Rasterkraftmikroskop unter ähnlichen Messbedingungen, wie auch das MEH-PPV gemessen wurde, die Polymerbürsten abbilden. Die Polymere liegen anscheinend in einer gestreckten Form vor, was durch die hohe Dichte der langen Bürstenketten mit $n=40$ Wiederholeinheiten (siehe Abb. A.1) verursacht wird. Bei vergrößerter Darstellung ist im Höhen- und auch im Phasenbild sogar das Polymerrückgrat von den Seitenketten unterscheidbar. Im Höhenbild

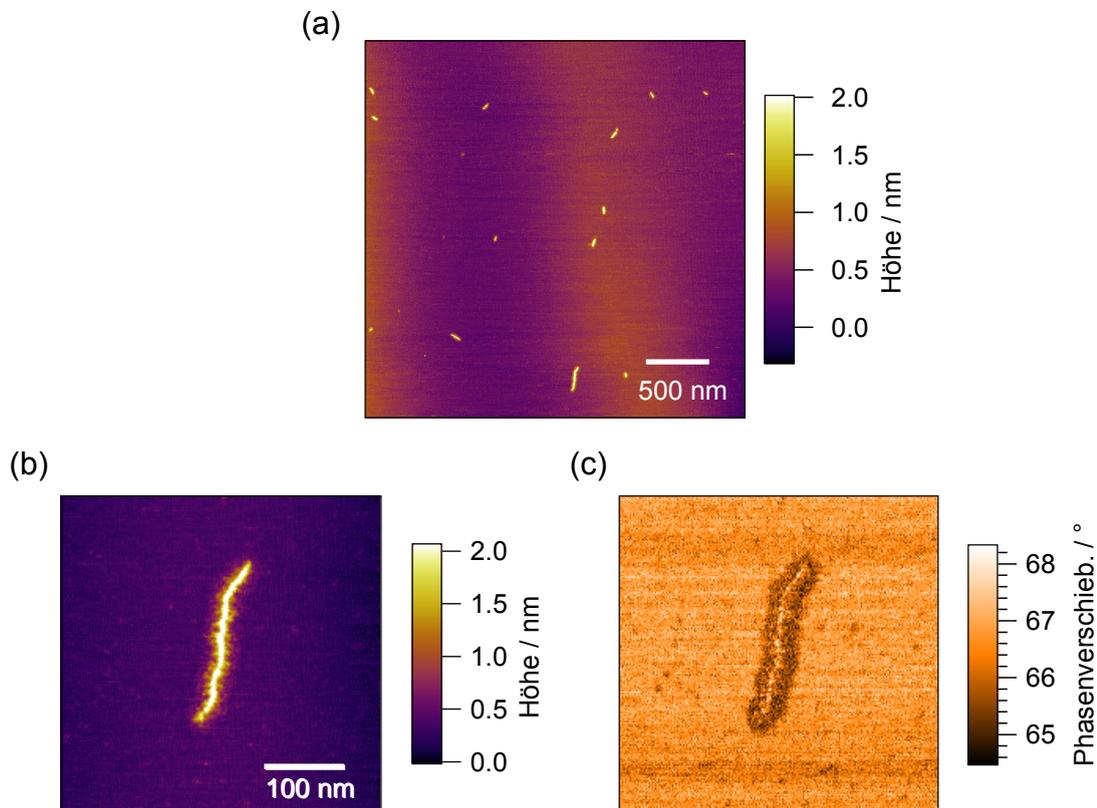


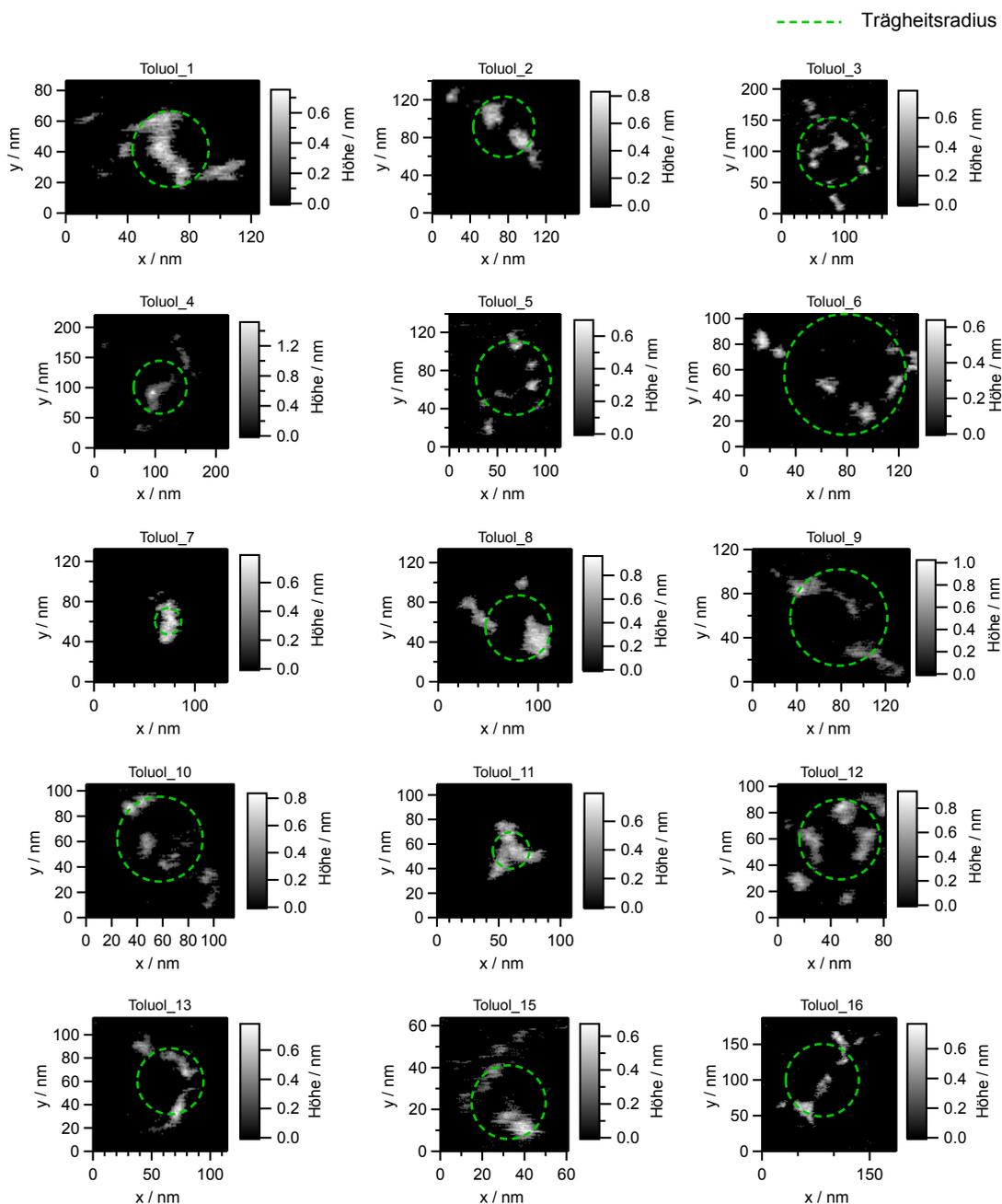
Abbildung A.2: Höhenbilder von einzelnen Poly(2-isopropylloxazolin)-Polymerbürsten. (a) zeigt ein Höhenbild eines größeren Bereichs mit mehreren identifizierbaren Polymersträngen. In (b) und (c) ist das Höhen- und Phasenbild (Ausschnitte) eines einzelnen Polymerstrangs mit größerer Auflösung zu sehen ((a): $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, 512×512 Pixel, 1 Hz Scanrate; (b,c): $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 1 Hz Scanrate).

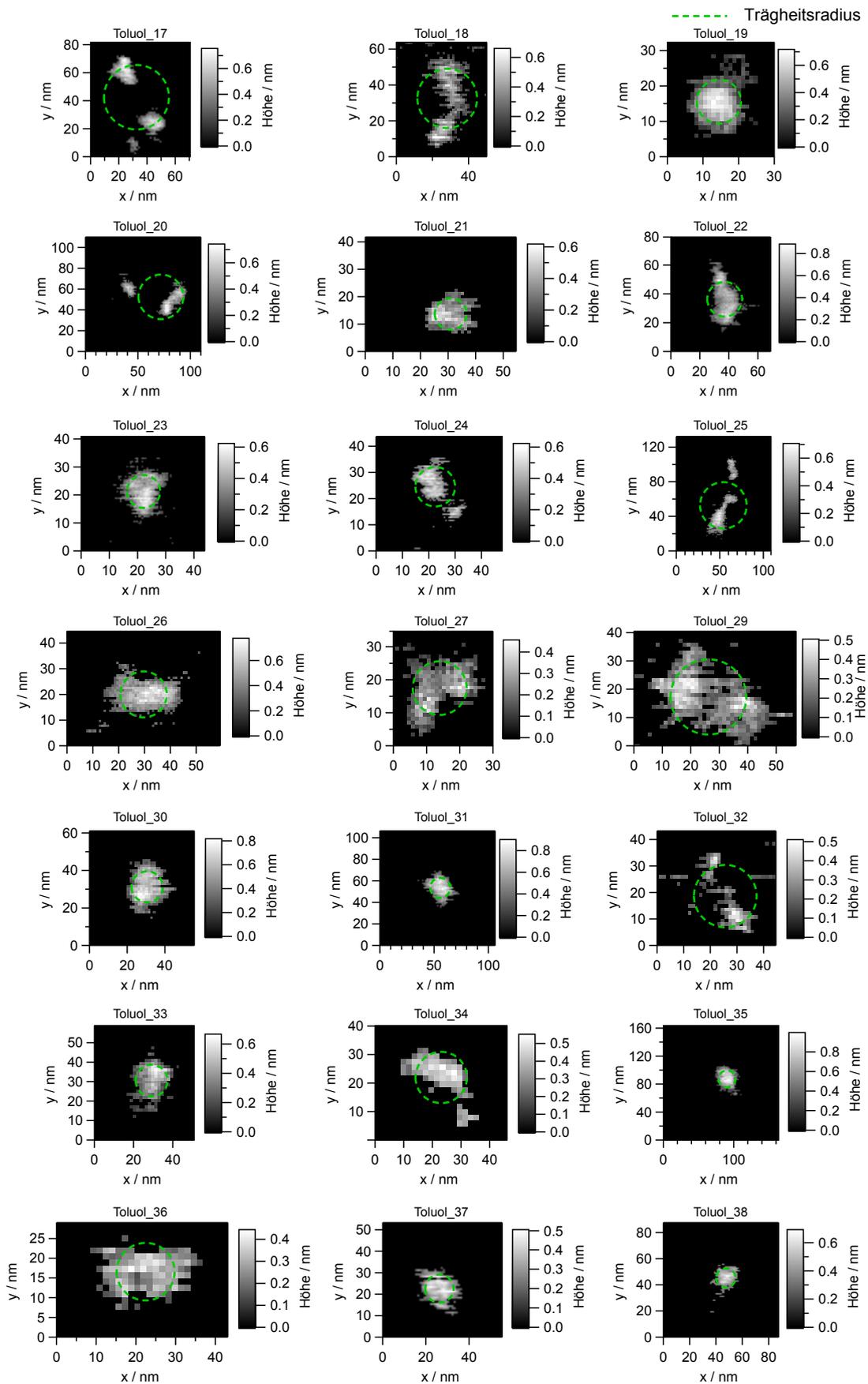
erscheinen die Bürsten als „ausgefranst“ Bereich, der den gestreckten Polymerstrang umschließt, während im Phasenbild der Bürstenbereich als dunklere Region mit einer niedrigen Phasenverschiebung erkennbar ist.

Diese Testmessungen haben bestätigt, dass das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskop eine genügend hohe Sensitivität besitzt, um zumindest mechanisch steife synthetische Makromoleküle abbilden zu können. Die Messbedingungen hierbei waren mit denen der MEH-PPV-Messungen vergleichbar.

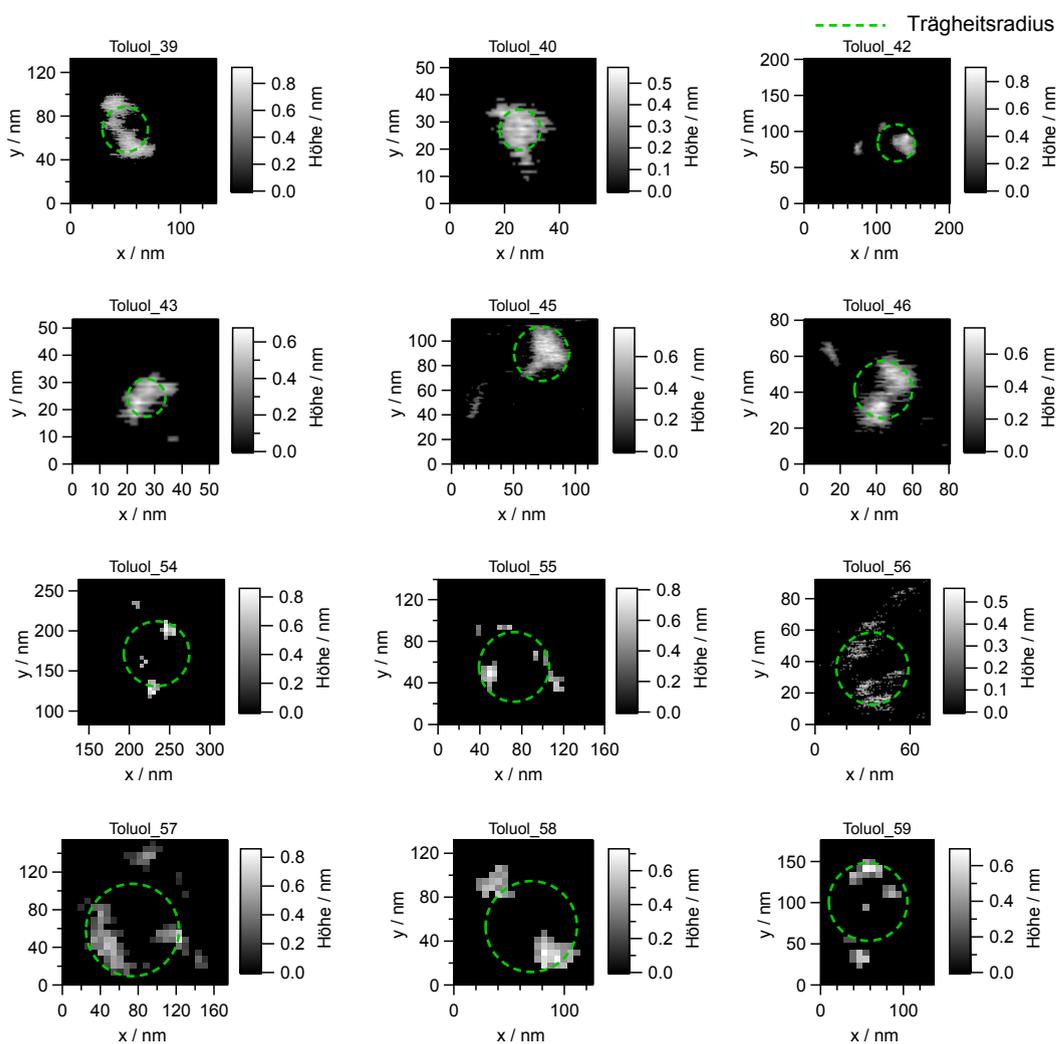
A.2 Höhenbilder für strukturelle Auswertung von MEH-PPV

A.2.1 MEH-PPV-Moleküle der Toluol-Fraktion

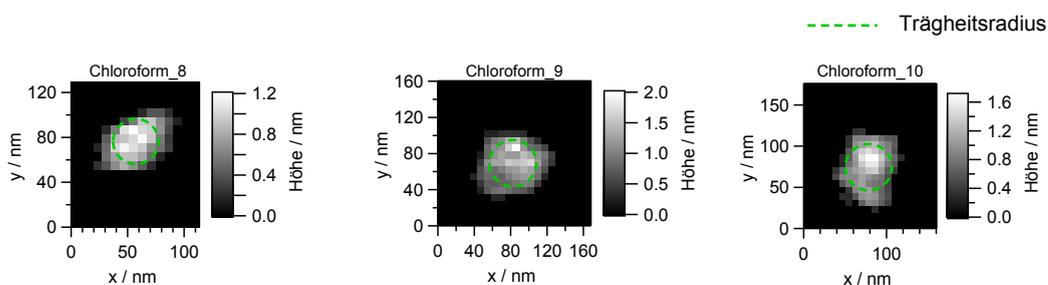


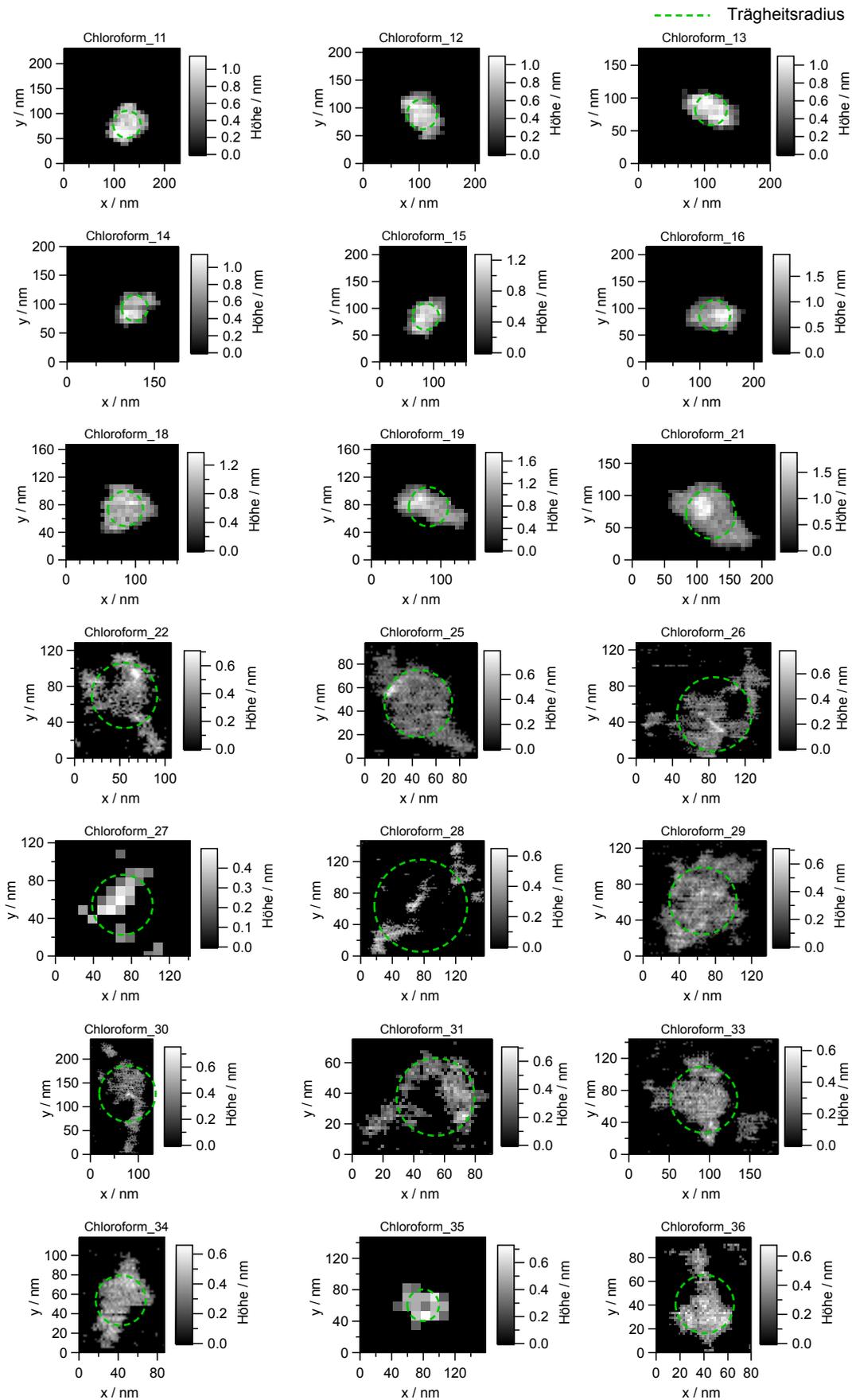


A.2 Höhenbilder für strukturelle Auswertung von MEH-PPV



A.2.2 MEH-PPV-Moleküle der Chloroform-Fraktion





A.3 Quantenmechanische Simulationen möglicher Molekülkonformationen von TDI-4PDI

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen von TDI-4PDI in Kap.6.1 wurden von Dr. Gregor Diezemann quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die Herkunft der spektralen Fluktuationen und der durch mechanische Wechselwirkung induzierten spektralen Verschiebungen zu klären. Diese quantenchemischen Rechnungen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren, wurden mit Hilfe des TURBOMOLE Programmpakets [354] mit dem BP86-Funktional [355] und dem SV(P)-Basissatz [356] nach der RI-Methode zur Optimierung der Molekülgeometrie durchgeführt. Anschließend wurde die Energie des elektronischen Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$ für die entsprechenden Molekülgeometrien unter Verwendung des BHLyp Funktionals mit SV(P) Basis [357] bestimmt¹. Mithilfe dieser quantenchemischen Methoden wurden die Molekülgeometrien und elektronischen Übergangsenergien verschiedener TDI-Derivate berechnet. Für reines TDI ohne *bay*-Substitutionen wurde eine planare Struktur des TDI-Kerns mit einer Übergangswellenlänge von 587.6 nm und einem Übergangsdipol von 13.6 D berechnet.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von sukzessiv größer werdenden *bay*-Substituenten auf die Molekülstruktur und deren vertikaler Übergangsenergie bestimmt. Als einfachstes *bay*-substituiertes TDI-Derivat wurde TDI-4OH (siehe Abbildung A.3(a)) für die quantenchemischen Rechnungen gewählt, welches vier Hydroxy-Gruppen an den *bay*-Positionen trägt. Für dieses TDI-Derivat wurden zwei Konformere mit unterschiedlichen Kernverdrillungen gefunden. In einer der beiden Konfigurationen sind die beiden äußeren Hydroxyfunktionalisierten Naphthalin-Bausteine um ca. 10° gegenüber der zentralen Naphthalin-Einheit gekippt, weshalb diese Geometrie als „Zick-Zack“-Konformation bezeichnet wird. In der zweiten Konformation sind die aufeinanderfolgenden Naphthalin-Bausteine wie in

¹Als Raster für die Bestimmung des exact exchange-Teils in BHLyp wurde grid size 3 in TURBOMOLE gewählt und die Energie auf 10^{-6} Hartree auskonvergiert.

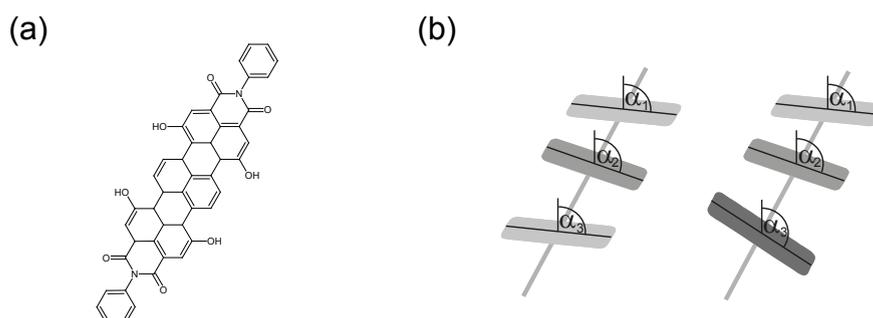


Abbildung A.3: Chemische Struktur von Hydroxy-substituierten TDI-4OH (a) und vereinfachte Skizze für zwei mögliche Konformationen von TDI-OH mit unterschiedlicher Verdrillung des TDI-Kerns (b), links: die „Zickzack“-Konformation, rechts: die schraubenartige Konformation. Für die „Zickzack“-Konformation wurden die Winkel $\alpha_1 = \alpha_3 = 0^\circ$ und $\alpha_2 = 10^\circ$ und für die schraubenartige Konformation die Winkel $\alpha_1 = 0^\circ$, $\alpha_2 = 17.2^\circ$ und $\alpha_3 = 26.4^\circ$ bestimmt. Teile der Abbildung wurden von [181] adaptiert.

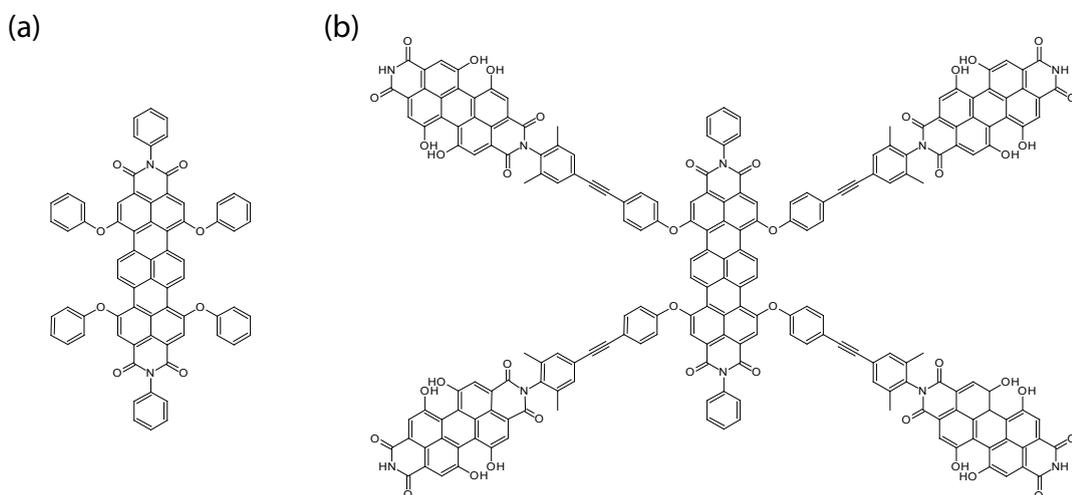


Abbildung A.4: Chemische Strukturen von (a) Phenoxy-substituierten TDI-4Ph und (b) PDI-substituierten TDI-4PDI_{red} (leicht vereinfachte Version des im Experiment verwendeten TDI-4PDI).

einer Schraube relativ zueinander verdreht. Beide Konformationen sind in Abbildung A.3 schematisch dargestellt.

Die relativen Grundzustandsenergien E_{GZ} und die vertikalen Übergangsenergien ΔE_{vert} sind in Tabelle A.1 gegeben. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass allein durch die Anwesenheit eines *bay*-Substituenten zwei Konformationen resultieren, die sich in ihren Grundzustands- und Übergangsenergien unterscheiden.

Als nächster Schritt wurde der Einfluss von größeren Liganden auf die Grundzustands- und Übergangsenergien von *bay*-substituierten TDI-Derivaten untersucht. Dafür wurden zwei verschiedene Verbindungen verwendet (TDI-4Ph und TDI-4PDI_{red}), deren chemische Strukturen in Abbildung A.4 dargestellt sind. TDI-4Ph ist das vierfach phenoxylierte TDI-Derivat und TDI-4PDI_{red} ist eine leicht vereinfachte Variante des in dieser Arbeit untersuchten TDI-4PDI. Der größte Unterschied zwischen TDI-4PDI und seiner vereinfachten Variante ist der Austausch der Phenylreste der PDI-Liganden mit Wasserstoffatomen. In Abhängigkeit der Orientierung bzw. räumlichen Lage der vier sterisch anspruchsvollen Liganden relativ zum TDI-Kern ist eine Vielzahl an möglichen Konformeren möglich, wobei der wichtige Freiheitsgrad dabei die Rotation um die TDI-OR-Bindung darstellt. Daher konzentrierten sich die DFT-Rechnungen auf fünf nicht deckungsgleiche Hauptkonformere, die in Kapitel 6.1 in Abbildung 6.11 skizziert sind.

Tabelle A.1: Relative Grundzustandsenergien E_{GZ} , vertikale Übergangsenergien ΔE_{vert} und Übergangswellenlängen λ_{trans} zweier Konformere von TDI-4OH nach [181].

Konformer	E_{GZ} / meV	ΔE_{vert} / eV	λ_{trans} / nm
Zick-Zack	4.394	1.961	632.1
Schraubenartig	0	2.001	619.5

Die DFT-Rechnungen von TDI-4Ph ergaben, dass nur die als C₅ bezeichnete Konformation eine schraubenartige Verdrillung des TDI-Kerns zeigt, die restlichen vier Konformationen weisen eine „Zick-Zack“-Verdrillung des Kerns auf. In Tabelle A.2 befinden sich die Grundzustandsenergien sowie Übergangsenergien für die fünf Hauptkonformationen von TDI-4Ph. Ähnlich zu dem Fall von TDI-OH besitzt die Konformation C₅ mit der schraubenartigen Verdrillung des TDI-Kerns die niedrigste Grundzustandsenergie. Darüber hinaus weist diese Konformation auch die höchste Übergangsenergie auf. Anhand der Tabelle A.2 ist erkennbar, dass die Energieunterschiede der Grundzustandsenergien bei Raumtemperaturbedingungen in der Größenordnung der thermischen Energie ($k_B T = 25.7$ meV) liegen. Die Nicht-Planarität des TDI-Kerns und die Rotation um die TDI-OR-Bindungen, sodass keine Koplanarität der Reste mit dem TDI-Kern entsteht, sind deutliche Hinweise dafür, dass repulsive sterische Interaktionen zwischen den Aryl-Wasserstoffatomen und den Liganden in der *bay*-Position vorliegen.

Tabelle A.2: Relative Grundzustandsenergien E_{GZ} , vertikale Übergangsenergien ΔE_{vert} und Übergangswellenlängen λ_{trans} der fünf Hauptkonformationen von TDI-4Ph nach [181].

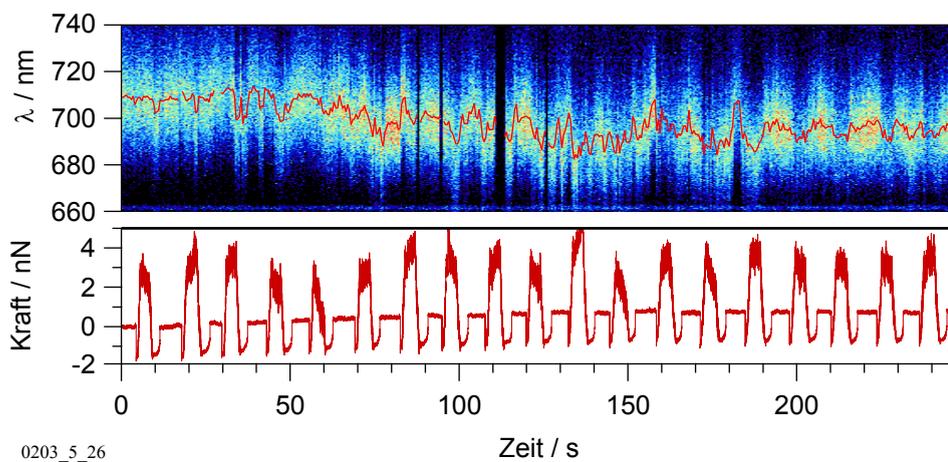
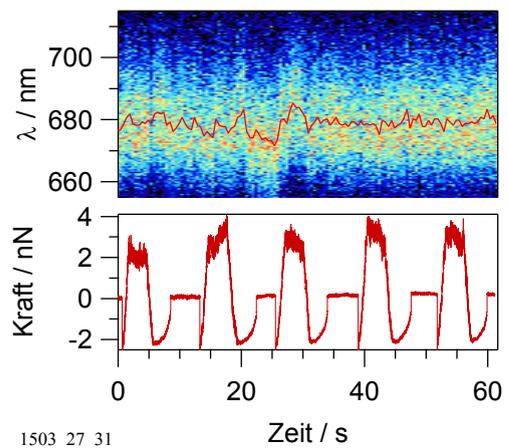
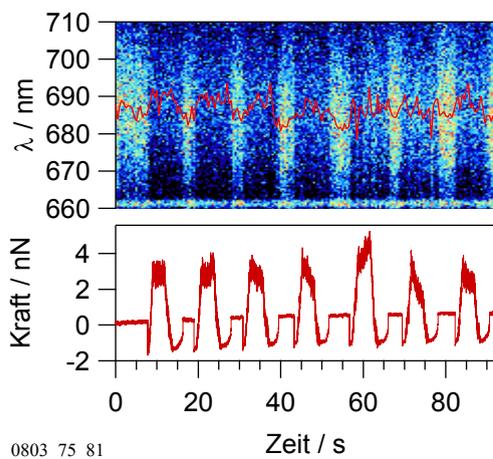
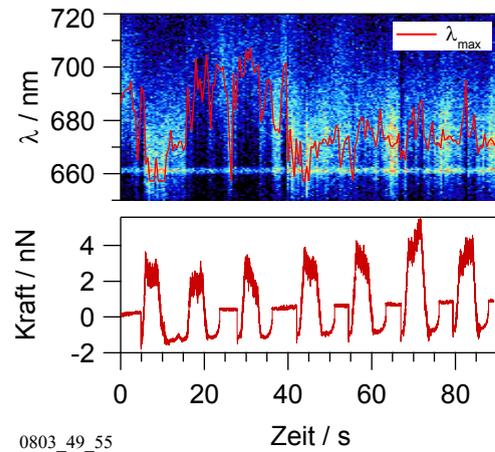
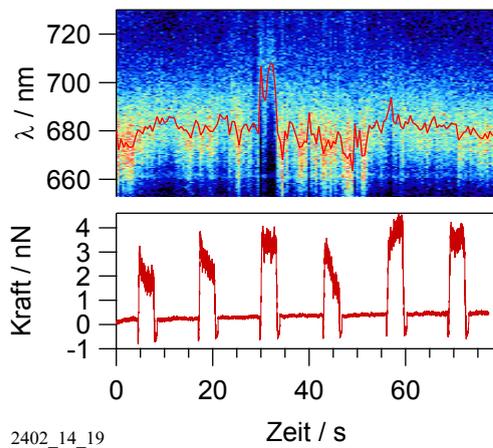
Konformer	E_{GZ} / meV	$\Delta E_{\text{vert}} / \text{eV}$	$\lambda_{\text{trans}} / \text{nm}$
C1	31.505	2.006	618.0
C2	14.42	2.031	610.5
C3	0.863	2.045	606.2
C4	29.963	2.002	619.4
C5	0	2.057	602.7

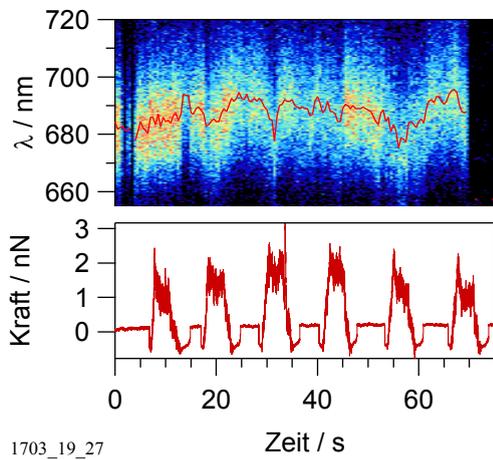
Im Fall von TDI-4PDI_{red} ist ein ähnlicher Trend im Vergleich zu den Ergebnissen der Rechnungen von TDI-4Ph sichtbar: die Energieunterschiede der Grundzustände der fünf Hauptkonformere liegen in der Größenordnung der thermischen Energie. Die Konformation C₅, welche als einzige eine schraubenartige Verdrillung des TDI-Kerns aufweist, besitzt die geringste Grundzustandsenergie und größte Übergangsenergie (siehe Tabelle A.3). Die Übergangsenergien von TDI-4PDI_{red} sind gegenüber denen von TDI-4Ph nur leicht bathochrom verschoben. Die größere Polarisierbarkeit der PDI-Liganden in TDI-4PDI_{red} im Vergleich zu den Phenyl-Resten in TDI-4Ph scheint nur einen kleinen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften des *bay*-substituierten TDI auszuüben.

Tabelle A.3: Relative Grundzustandsenergien E_{GZ} , vertikale Übergangsenergien ΔE_{vert} und Übergangswellenlängen λ_{trans} der fünf Hauptkonformationen von TDI-4PDI_{red} nach [181].

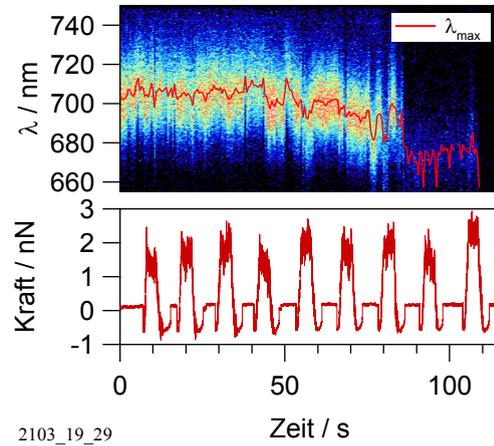
Konformer	E_{GZ} / meV	$\Delta E_{\text{vert}} / \text{eV}$	$\lambda_{\text{trans}} / \text{nm}$
C1	41.724	1.977	627.2
C2	97.853	1.966	630.7
C3	20.300	2.027	611.7
C4	78.625	1.981	625.8
C5	0	2.033	609.9

A.4 Weitere Beispiele für Kraftexperimente an TDI-4PDI-Molekülen

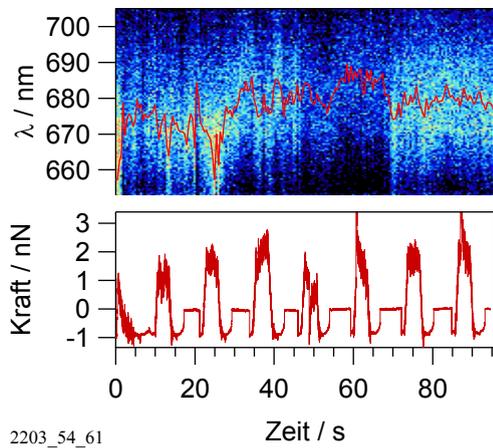




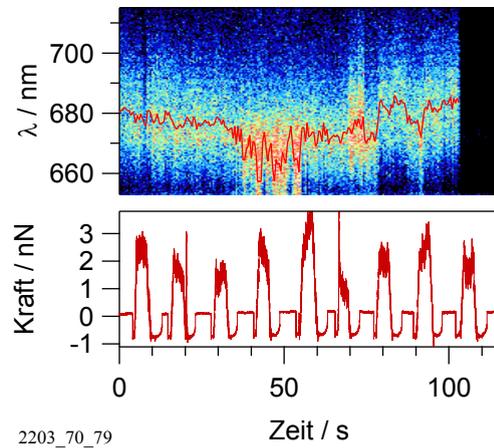
1703_19_27



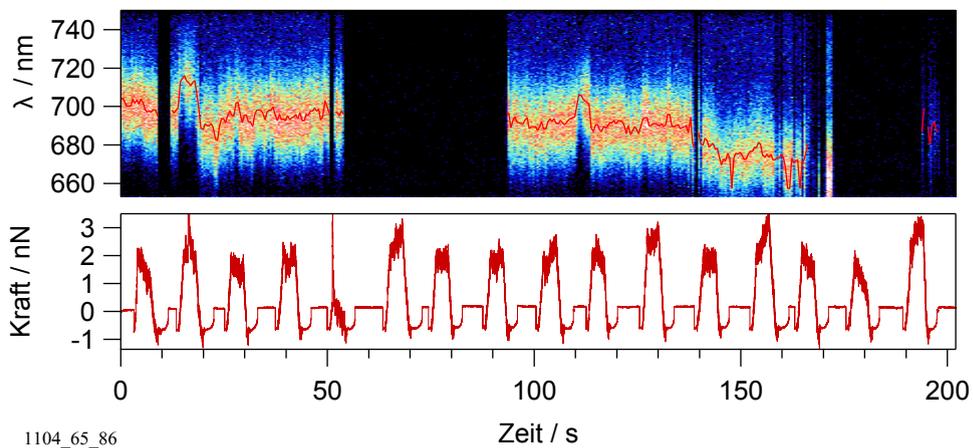
2103_19_29



2203_54_61

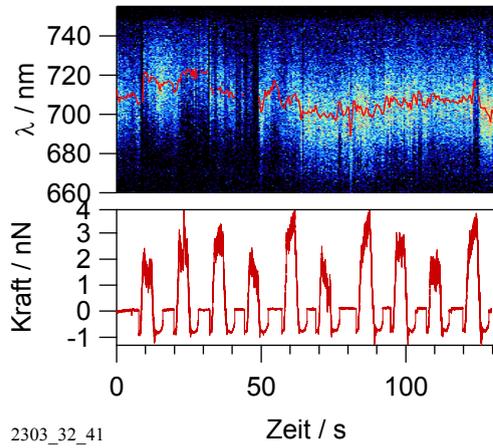


2203_70_79

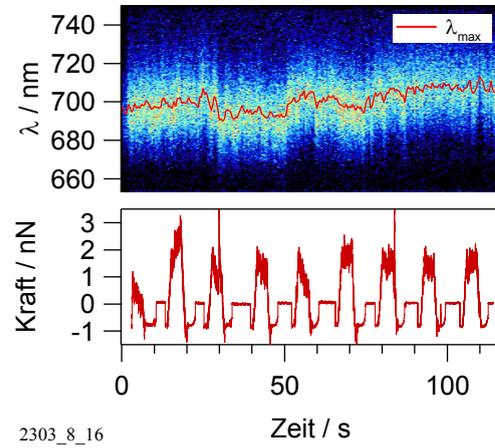


1104_65_86

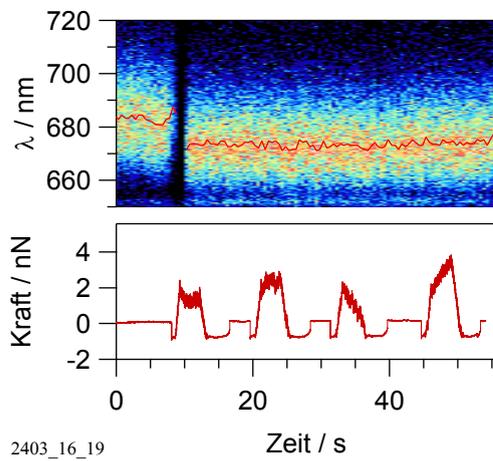
A.4 Weitere Beispiele für Kraftexperimente an TDI-4PDI-Molekülen



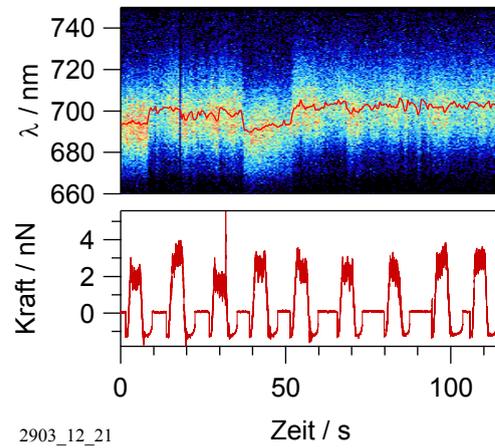
2303_32_41



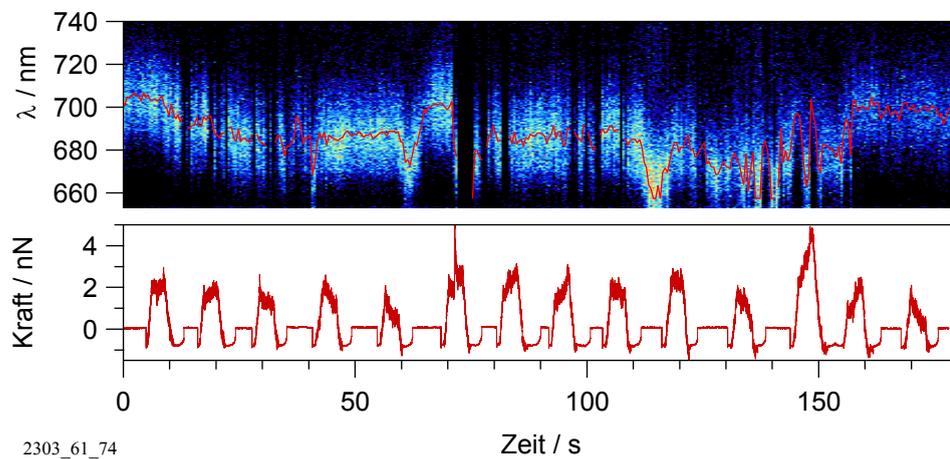
2303_8_16



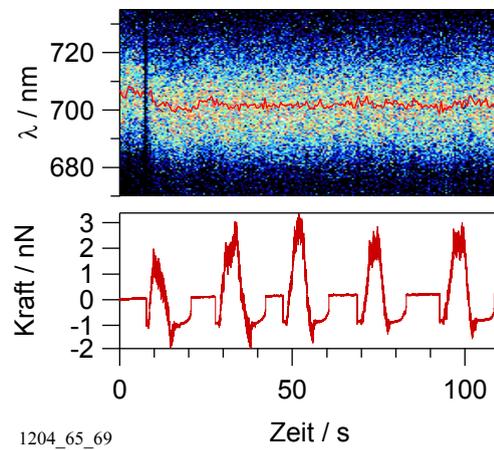
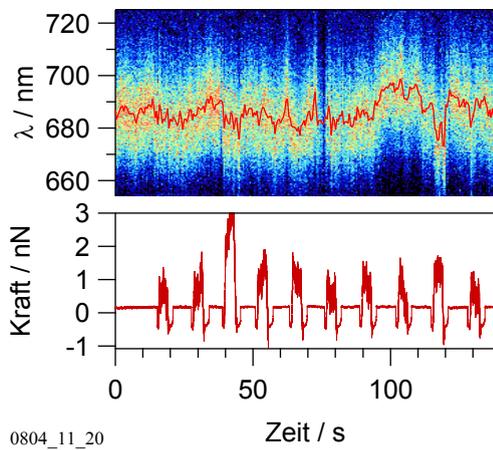
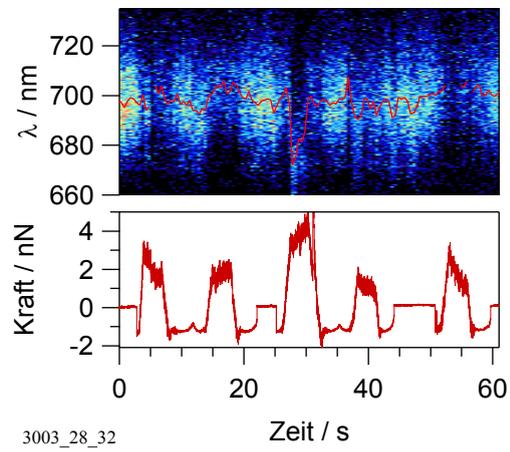
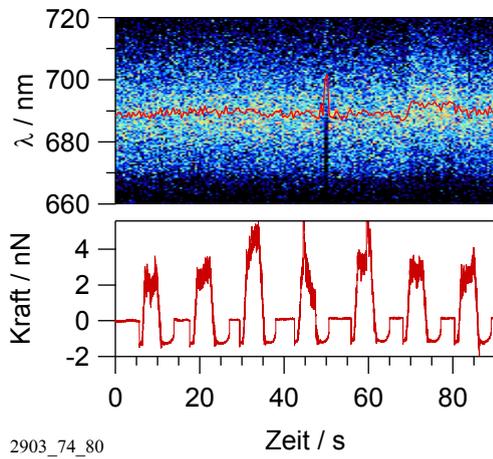
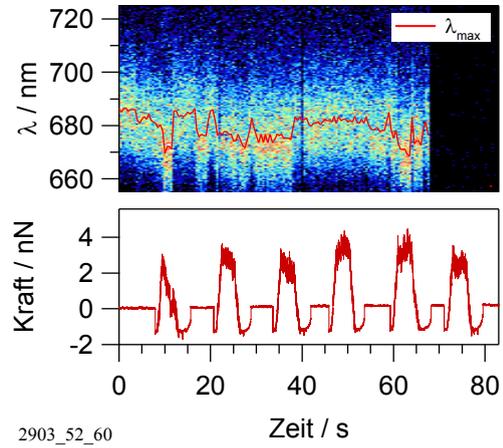
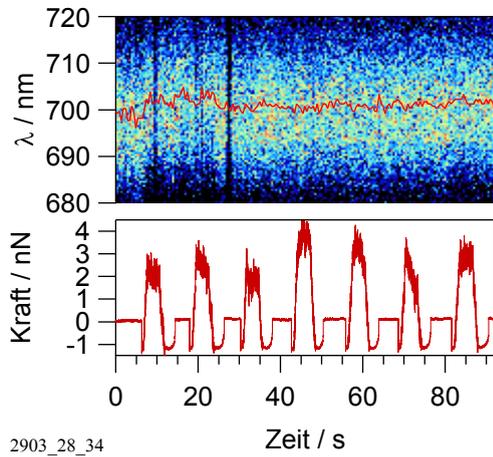
2403_16_19



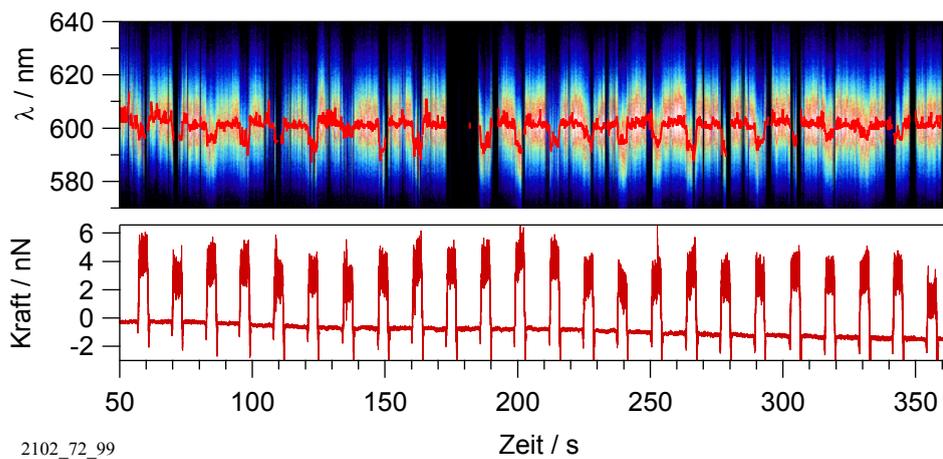
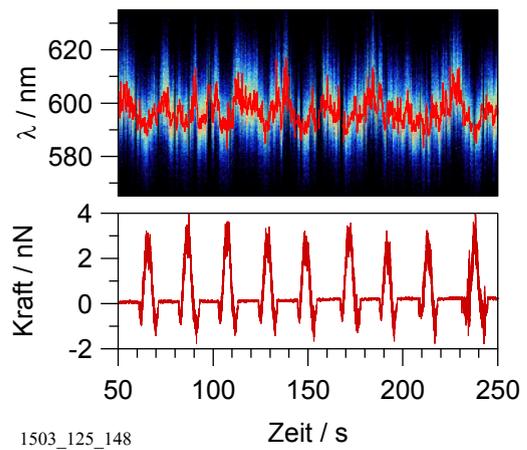
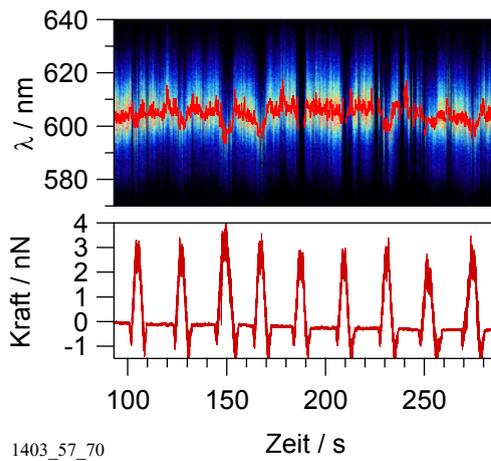
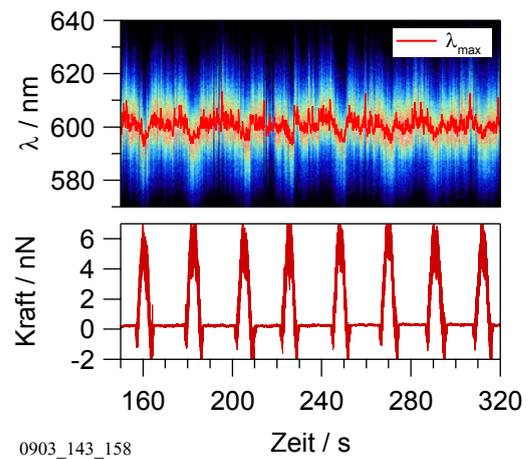
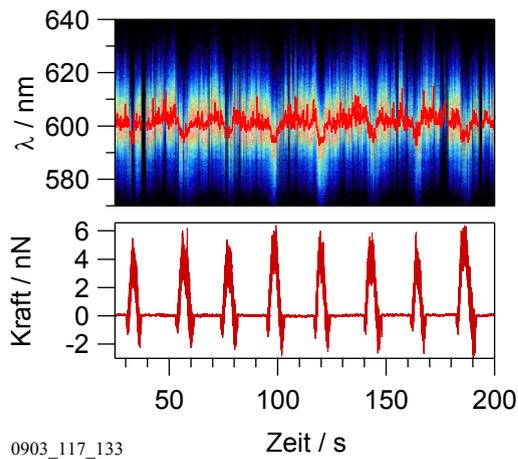
2903_12_21

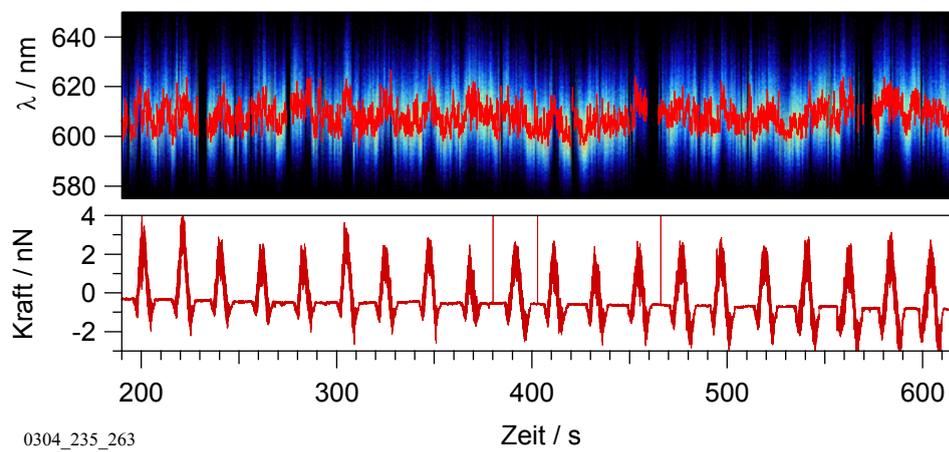
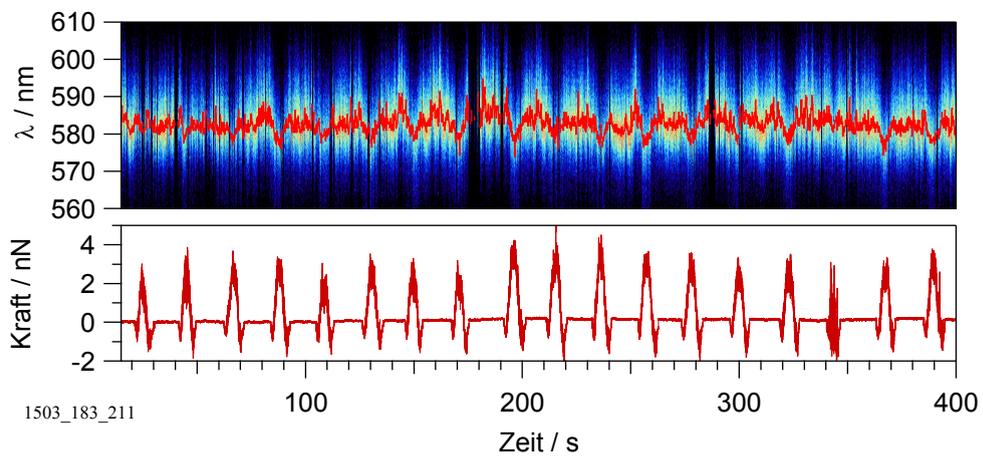
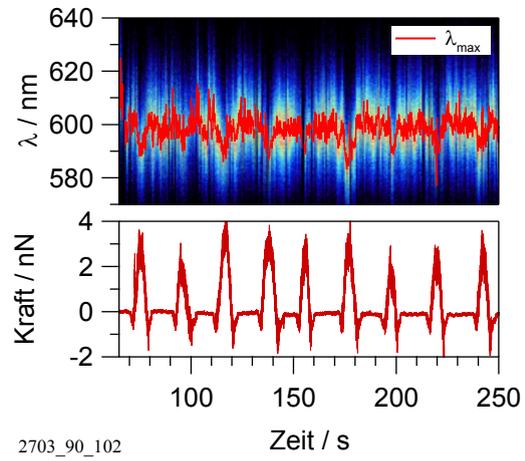
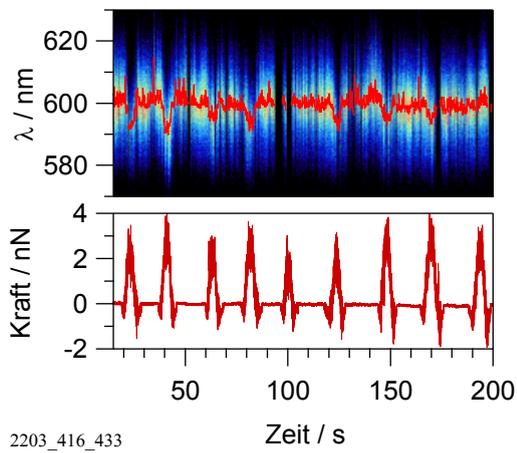


2303_61_74

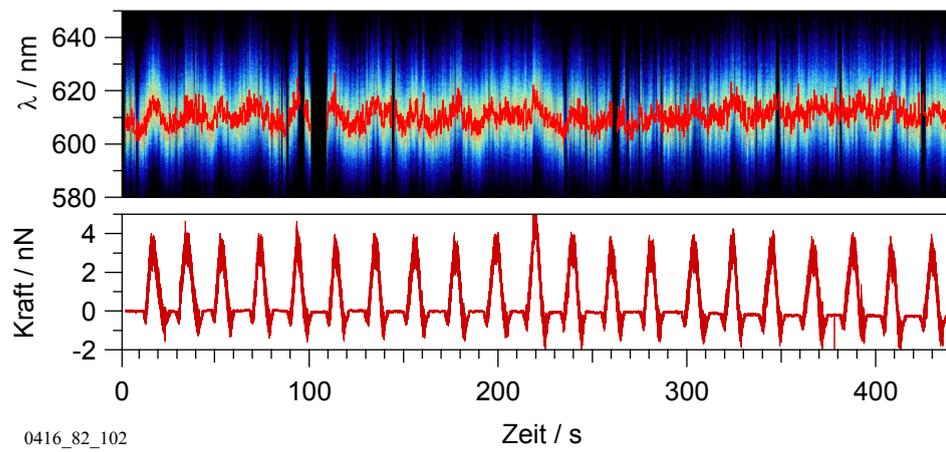
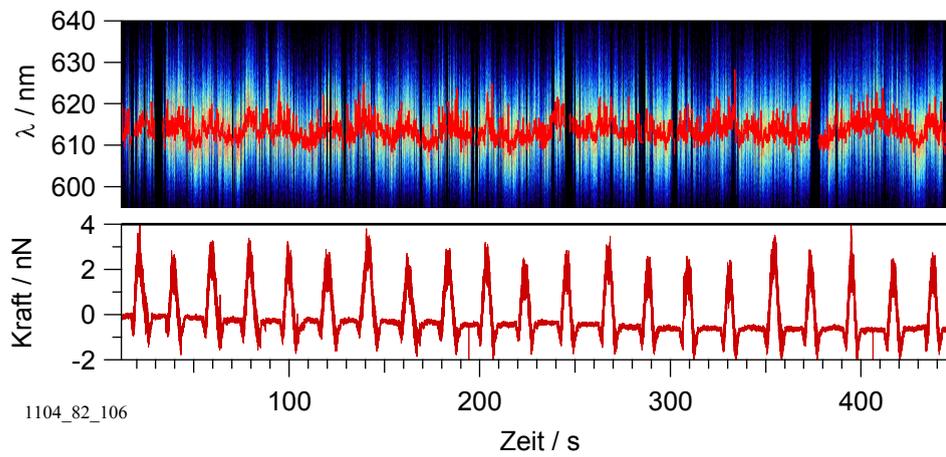
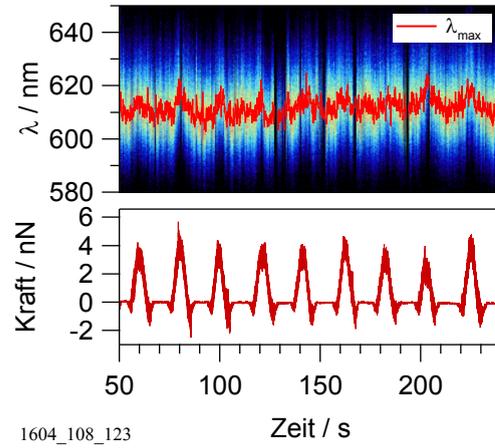
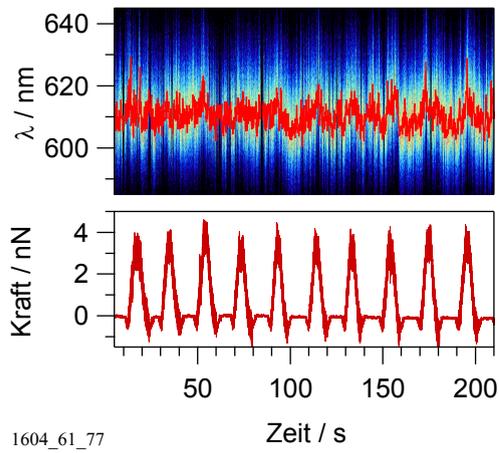


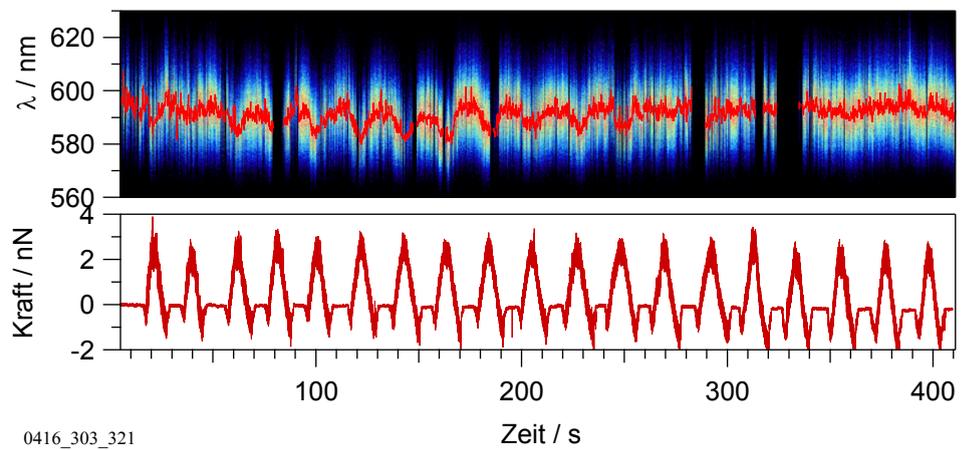
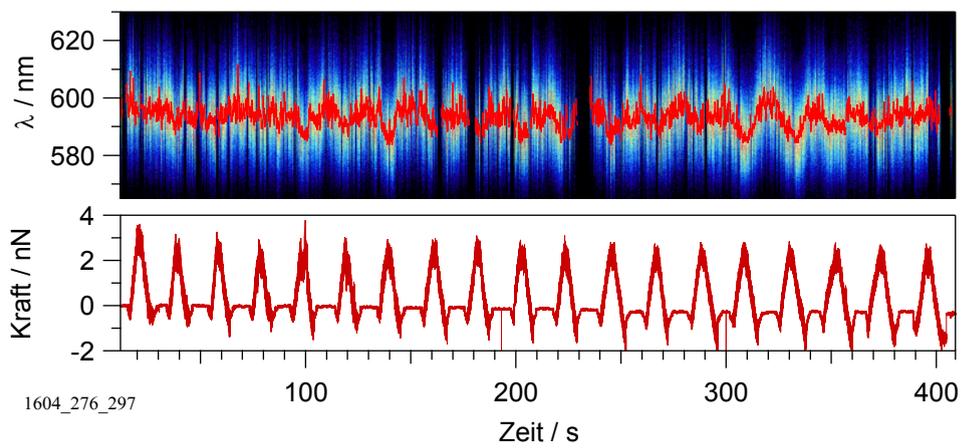
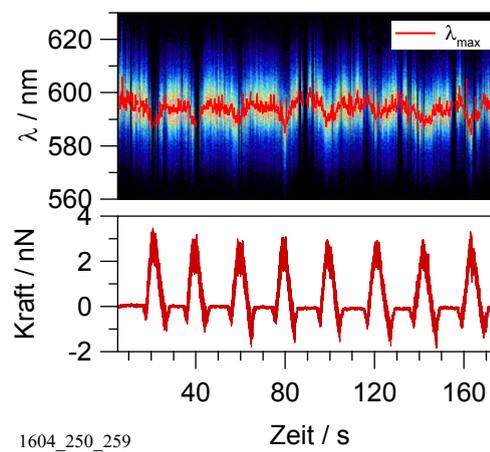
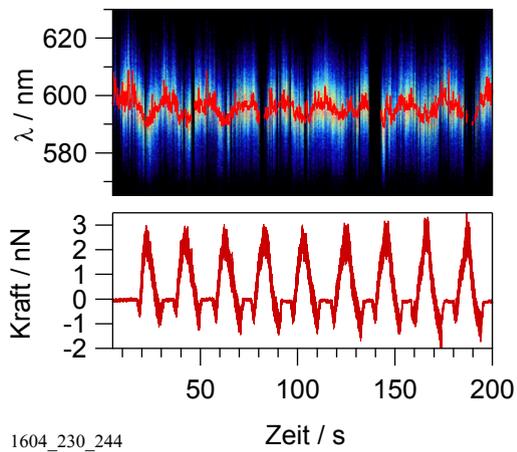
A.5 Weitere Beispiele für Kraftexperimente an Halbleiternanokristallen





A.5 Weitere Beispiele für Kraftexperimente an Halbleiternanokristallen





Veröffentlichungen

1. X. Xu, S. Stöttinger, G. Battagliarin, G. Hinze, E. Mugnaioli, C. Li, K. Müllen und T. Basché: „Assembly and separation of semiconductor Quantum Dot dimers and trimers.“ *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 18062-18065.
2. S. Stöttinger, G. Hinze, G. Diezemann, I. Oesterling, K. Müllen und T. Basché: „Impact of local compressive stress on the optical transitions of single organic dye molecules.“ *Nature Nanotechnology* **9** (2014) 182-186.
3. T. Fischer, S. Stöttinger, G. Hinze, A. Bottin, N. Hu und T. Basché: „Single semiconductor nanocrystals under compressive stress: Reversible tuning of the emission energy.“ *Nano Letters* (2017) zur Publikation angenommen.

Tagungsbeiträge

1. S. Stöttinger, G. Hinze, M. Haase, T. Ren, P. Roth, Z. Liu, P. Theato, R. Zentel, K. Müllen, T. Basché:
Optical properties and structure of dye and quantum dot oligomers
Poster auf der Sommertagung der International Research Training Group „Self-organized Materials for Optoelectronics“, Juni 2010 in Mainz
2. S. Stöttinger, X. Xu, G. Hinze, C. Li, K. Müllen, T. Basché:
Assembly of quantum dot dimers and characterization by combined scanning force and fluorescence microscopy
Vortrag auf der 10. Konferenz der International Research Training Group „Self-organized Materials for Optoelectronics“, Juli 2011 in Mainz
3. S. Stöttinger, G. Hinze, X. Xu, K. Müllen, T. Basché:
Combining scanning force and confocal fluorescence microscopy: A versatile nano-manipulation tool
Poster auf der Konferenz „The 12th Pacific Polymer Conference“, Nov. 2011 auf Jeju-do, Süd-Korea
4. S. Stöttinger, X. Xu, T. Fischer, N. Hu, G. Hinze, C. Li, K. Müllen, T. Basché:
Assembly of Quantum Dot dimers and their investigation by simultaneous scanning force and fluorescence microscopy
Vortrag auf der Konferenz „International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T)“, Juli 2012 in Paris, Frankreich
5. S. Stöttinger, G. Hinze, C. Li, K. Müllen, T. Basché:
Mechanical manipulation of single molecule electronic states by scanning force microscopy
Poster auf der Konferenz „International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T)“, Juli 2012 in Paris, Frankreich

Danksagungen

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

An erster Stelle möchte ich mich bei _____ bedanken, der es mir ermöglichte, in seiner sehr gut ausgestatteten Arbeitsgruppe die vorliegende Arbeit in einem für mich faszinierenden Forschungsfeld anfertigen zu können. Zusätzlich möchte ich mich für sein reges Interesse für die Experimente und seine zahlreichen Hilfestellungen bedanken. Der Graduiertenschule _____ danke ich für die finanzielle Förderung sowie für die Möglichkeit des interdisziplinären Austauschs.

Bei _____ möchte ich mich für seinen unermüdlichen Optimismus, seine ständige Hilfsbereitschaft bei experimentellen Fragestellungen und Problemen sowie seine Unterstützung bei der Analyse bedanken.

Die erfolgreiche Durchführung der Experimente ist natürlich ohne die Synthese der zu untersuchenden Materialien nicht möglich. Deshalb danke ich _____, _____ und _____ für die Synthese der Halbleiternanokristalle. _____ und seiner Arbeitsgruppe bin ich für die Synthese des TDI-4PDI dankbar. Außerdem möchte ich _____ für die Fraktionierung des MEH-PPV danken. Bei Soft- und Hardware-Problemen standen _____ und _____ immer zur Verfügung.

In äußerst guter Erinnerung sind mir meine Arbeitsgruppenkollegen geblieben. Mit vielen von ihnen entwickelten sich über den Lauf der Jahre Freundschaften. In diesem Sinne sind Großmeister _____, meine Serienjunker-Kollegen _____ und _____, meine ersten Bürokollegen _____ und _____, und insbesondere auch mein Diplomand, Brettspiel- und langjähriger Bürokollege _____, dessen fachliche und nicht-fachliche Gespräche stets eine Bereicherung und ein Vergnügen waren, sowie _____, _____, _____ und _____ zu nennen. Allen weiteren und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die schöne Zeit und sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Für die schnelle und genaue Durchsicht meiner Arbeit möchte ich _____, _____ und _____ danken. Ebenso danke ich _____, _____ und _____ für ihre Hilfe bei der Fehlersuche.

Besonders möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die während meines Studiums und Promotionsvorhabens stets hinter mir standen und mich unterstützten. Hervorzuheben sind dabei meine Eltern, die mir mein Studium ermöglichten und mir in jeglicher Situation den Rücken stärkten.

Zu guter Letzt geht ein großer Dank an meine Verlobte _____, die mir zu jedem Zeitpunkt in dieser Arbeit zur Seite stand und mich mit ihrer Liebe und Energie durch viele schwierige Situationen lotste.