

Einzelmolekülspektroskopische
Untersuchungen von konjugierten
Polymerketten und von einer
multichromophoren Modellverbindung
bei tiefen Temperaturen

Dissertation

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

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

Martin F. Zickler

geb. in Offenbach a. M.

Mainz, 2015

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1	Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper	8
2.1.1	Nullphononenlinie und Phononenseitenbande	8
2.1.2	Homogene Linienform	10
2.1.3	Inhomogene Verteilung bzw. Verbreiterung	11
2.1.4	Spektrale Diffusion	12
2.2	Einzelmolekül-Fluoreszenzmikroskopie	13
2.2.1	Konfokales Prinzip	14
2.3	Polarisationsaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie	15
2.3.1	Molekularer Übergangsdipol	15
2.3.2	Polarisationsabhängige Untersuchung isotroper Proben . . .	15
2.3.3	Polarisationsabhängige Untersuchung anisotroper Proben .	16
2.4	Photophysik konjugierter Polymere	19
2.4.1	Beschreibung der elektronischen Struktur von Polyenen . .	20
2.4.2	Elektronische Kopplung von Chromophoren untereinander .	24
2.4.2.1	Schwache Kopplung: Elektronischer Energietransfer	24
2.4.2.2	Starke Kopplung: Aggregate und Exzimer	26
2.4.3	„Rote“ Emission und Phasenübergang bei MEH-PPV	29
3	Experimentelles	35
3.1	Aufbau des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops	35
3.1.1	Anregungsstrahlengang	35
3.1.2	Detektionsstrahlengang	39
3.1.3	Farbstofflaser und Diagnostik	40
3.1.4	Detektion von Anregungsspektren	42
3.1.4.1	Polarisationsaufgelöste Anregungsspektren	43
3.2	Untersuchte Verbindungen	44
3.2.1	MEH-PPV	44
3.2.2	LPPentP	47
3.2.3	HBC-6PMI	48
3.3	Probenpräparation	49

4	Spektroskopie von einzelnen MEH-PPV-Ketten	51
4.1	Proben der Fraktionen Mw1, Mw3 und Mw4 in einer PMMA-Matrix	51
4.1.1	Emissionsspektroskopie	52
4.1.1.1	Diskussion	57
4.1.2	Anregungsspektroskopie	65
4.1.2.1	Untersuchungen von Fraktion Mw1 mit Cumarin 334	65
4.1.2.2	Polarisationsaufgelöste Untersuchungen von Fraktion Mw3 mit Cumarin 334	69
4.1.2.3	Untersuchungen von Fraktion Mw4 mit Rhodamin 6G	82
4.1.2.4	Diskussion	84
4.2	Untersuchungen von Fraktion Mw4 auf einem Glimmersubstrat . .	91
4.2.1	Emissionsspektroskopie	92
4.2.2	Vergleich der Proben anhand von Quasiensemblespektren und Diskussion	98
4.2.3	Anregungsspektroskopie mit Rhodamin 6G	102
4.2.3.1	Polarisationsaufgelöste Anregungsspektroskopie mit Rhodamin 6G	105
4.2.3.2	Diskussion	109
5	Spektroskopie von einzelnen LPPentP-Ketten	111
5.1	Emissionsspektroskopie	112
5.1.1	Hochauflösende Emissionsspektroskopie	114
5.2	Anregungsspektroskopie	117
5.3	Diskussion	121
6	Spektroskopie von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen	129
6.1	Anregung der PMI-Substituenten	131
6.1.1	Emissionsspektroskopie	131
6.1.2	Anregungsspektroskopie	132
6.1.3	Bestimmung von Energietransferzeiten	136
6.1.3.1	Experimentelle Bestimmung von EET-Zeiten	136
6.1.3.2	Abschätzung der EET-Zeit im Rahmen der Förster-Theorie	138
6.1.4	Diskussion	142
6.2	Bestimmung der Triplettlebensdauer von HBC nach Anregung des HBC-Kerns	147
6.2.1	Diskussion	150
7	Zusammenfassung	153
	Anhang: Anregungsmodulationen von Mw4 auf Glimmer	159
	Spincoating aus Toluol-Lösung	159
	Spincoating aus Chloroform-Lösung	163
	Literaturverzeichnis	165

1

Einleitung

Wir befinden uns in einem Zeitalter, in dem immer mehr organische Elektronik Einzug in unseren Alltag hält [1]. In den letzten Jahren haben OLED-Displays (organic light emitting diode) begonnen, den Markt zu erobern. Sie haben es innerhalb der vergangenen 10 Jahre von prototypischen Exemplaren mit einigen Zoll Bildschirmdiagonale bis zur Serienreife von TV-Geräten mit bis zu 2 m Diagonale gebracht [2, 3]. Startschuss für diese Technologie war die Entwicklung der ersten organischen Leuchtdiode im Jahr 1987 von C. W. Tang und S. A. VanSlyke von der Eastman Kodak Company [4].

Im Jahr zuvor war es ebenfalls C. W. Tang, der über die Konstruktion einer organischen Photovoltaikzelle berichtete [5]. Auch diese Technologie hat seither eine rasante Entwicklung von Zellen mit einer Effizienz um 1 % bis hin zu bemerkenswerten Pilotprojekten mit Zell-Effizienzen über der 10 %-Marke erfahren und wird uns in den nächsten Jahren zunehmend häufiger begegnen [6, 7]. Grund ist der wachsende Anspruch nach nachhaltigen Energiequellen mit geringem CO₂-Ausstoß zur Eindämmung des Treibhauseffekts. Neben der Anwendung von organischen Halbleitern in Solarzellen [8, 9] und OLEDs [10, 11] finden sich bis dato zahlreiche weitere Einsatzgebiete, wie in OFETs (organic field effect transistors) [12, 13], (bio)chemischen Sensoren [14] und Lasern [15].

Gegenüber konventionellen anorganischen Halbleitern besitzen organische Halbleiter bestechende Vorteile. So lässt sich die elektronische Übergangsenergie durch Änderung der chemischen Struktur maßschneidern. Weitere technische Vorteile liegen in der kostengünstigen Herstellung großflächiger Filme unter milden Temperaturen, in dem geringen Gewicht sowie der möglichen Aufbringung auf flexible Substrate.

Bei den halbleitenden organischen Verbindungen kann es sich einerseits um kleine organische Moleküle (sog. *small molecules*), wie etwa Perylenfarbstoffe, oder andererseits um Polymere handeln [2]. Die entsprechenden Polymere zeichnet ein konjugiertes π -Elektronensystem aus, weshalb sie als *konjugierte Polymere* bezeichnet werden. Ihre Geburtsstunde liegt im Jahre 1977, als Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa über die Synthese und elektrische Leitfähigkeit von halogendotiertem Polyacetylen berichteten [16, 17]. „Für die Entdeckung und Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere“ wurden sie anno 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [18]. Ein weiterer Durchbruch auf dem Gebiet der konjugierten Polymere gelang 1990 der Gruppe um Richard H. Friend mit dem Bau der ersten OLED auf Basis von Poly(*p*-Phenylenvinyl), PPV [19]. Bei konjugierten Polymeren bietet sich gegenüber der physikalischen Gasphasenabscheidung (*physical vapour deposition*, PVD), die bei kleinen Molekülen angewendet wird, die Prozessierung aus Lösung an. Die Löslichkeit kann durch die Wahl geeigneter Substituenten gesteuert werden. Dies gestattet gegenüber der PVD andere, kostengünstige Verfahren wie Tintenstrahldruck, Siebdruck oder Spincoating [2]. Eine wichtige Rolle für die Effizienz von technischen Anwendungen spielt eine hohe Reinheit des halbleitenden organischen Materials. Da konjugierte Polymere statt einer wohldefinierten Molmasse eine Verteilung dergleichen besitzen, sind bei ihnen hohe Reinheiten prinzipiell schwieriger zu erreichen [2]. Die Aufreinigung erfolgt hier ebenso wie die Fertigung dünner Filme meist lösungsbasiert (per Flüssigchromatographie) und nicht, wie bei kleinen Molekülen, durch Sublimation. Mittlerweile wurde eine Vielzahl der oben erwähnten Anwendungen auf Basis von konjugierten Polymeren veröffentlicht [12, 20–26].

Aus spektroskopischer Sicht kann eine konjugierte Polymerkette als Verknüpfung von Segmenten – den sog. Chromophoren – beschrieben werden [27]. Ein Chromophor ist ein Bereich, in dem eine elektronische Anregung delokalisiert ist und der typischerweise mehrere Wiederholeinheiten umfasst. Die Ausdehnung eines solchen Chromophors wird einerseits durch Unterbrechungen des konjugierten π -Elektronensystems (z. B. aufgrund von gesättigten Kohlenstoffatomen oder

Torsionen) begrenzt. Andererseits ist das Ausmaß der elektronischen Kopplung infolge von Änderungen der lokalen Umgebung entlang einer Kette beschränkt, was zu einer partiellen Lokalisierung der Anregung führt. Mit der Länge eines Chromophors sinkt dessen Übergangsenergie. Letztere wird außerdem durch die individuelle lokale Umgebung des Chromophors beeinflusst, wodurch eine Verteilung von Übergangsenergien der Segmente resultiert. Innerhalb der Verteilung führt elektronischer Energietransfer (EET) zur Migration einer Anregung zu niederenergetischen Segmenten.

Zur Entwicklung und Optimierung von optoelektronischen Anwendungen ist ein umfassendes Verständnis der fundamentalen photophysikalischen Eigenschaften von organischen Halbleitern essentiell. Eine besondere Bedeutung kommt daher dem Studium der spektroskopischen Eigenschaften molekularer Festkörper auf der Ebene einzelner Moleküle zu. Ermöglicht wurde dies durch die Entwicklung der Einzelmolekülspektroskopie. Zu den Pionierarbeiten auf dem Gebiet zählen die Detektion des ersten einzelnen Moleküls anhand seiner Absorption durch William E. Moerner und Lothar Kador 1989 bzw. ein Jahr später, 1990, durch Michel Orrit und Jacky Bernard anhand der Fluoreszenzanregung [28, 29]. Beide Experimente wurden bei tiefen Temperaturen durchgeführt, bei denen rein elektronische Übergänge, aufgrund der Abwesenheit von thermischer Verbreiterung der Spektren, als schmale sog. Nullphononenlinien (*zero phonon line*, ZPL) sichtbar sind. Dieses Vorgehen ermöglicht eine Identifizierung einzelner Moleküle aufgrund geringer Unterschiede ihrer Übergangsenergien (spektrale Selektion), die durch die individuellen lokalen Umgebungen hervorgerufen werden.

Im Gegensatz zu einer spektralen Selektion bei tiefen Temperaturen kann eine Selektion auch rein durch die räumliche Separation von Molekülen in einer Probe erfolgen. Entsprechende Studien können auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, was einen großen apparativen Vorteil darstellt [30]. Allerdings sind die Einblicke, die Einzelmoleküluntersuchungen von multichromophoren Verbindungen (wie z. B. konjugierten Polymeren) bei Raumtemperatur liefern können, begrenzt.

Dennoch konnten Vanden Bout et al. im Jahre 1997 durch eine fluoreszenzmikroskopische Untersuchung einzelner konjugierter Polymerketten bei Raumtemperatur beobachten, dass diskrete Sprünge der Fluoreszenzintensität im zeitlichen Verlauf auftreten, die ihren Ursprung in EET zwischen den einzelnen Segmenten finden [31]. An diese Untersuchungen schlossen sich nach der Jahrtausendwende bald Studien bei tiefen Temperaturen an, die es durch die Ausnutzung der oben bereits erwähnten spektralen Selektion ermöglichten, die Fluoreszenzemission individueller

Chromophore in verschiedenen konjugierten Polymeren zu identifizieren [32–38].

Zu den am umfassendsten untersuchten konjugierten Polymeren zählen das Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) und das ladder-type Poly-*p*-phenylen (LPPP). Bei der Untersuchung unterschiedlicher Molmassen von MEH-PPV mittels Einzelmolekülspektroskopie wurde interessanterweise oberhalb von etwa 150 kg/mol eine bimodale Verteilung der Übergangsenergien der emittierenden Chromophore beobachtet [39–42]. Der hochenergetische Teil der Verteilung („blaue“ Chromophore) entspricht in seiner Übergangsenergie der in Lösung beobachteten und wird auf ungeordnete Kettenabschnitte zurückgeführt. Demgegenüber kann der niederenergetische Teil der Übergangsenergien („rote“ Chromophore) nach aktuellem Stand der Forschung auf die Bildung von geordneten Bereichen mit planarisierten Kettenabschnitten innerhalb einzelner MEH-PPV-Knäuel zurückgeführt werden [43, 44]. Bestätigung erhielt diese Erklärung durch die Entdeckung zweier Phasen – einer geordneten und einer ungeordneten – in Ensembleexperimenten [45].

Wie bereits erwähnt, findet in konjugierten Polymeren strahlungsloser EET zu niederenergetischen emittierenden Chromophoren statt. Letztere können mithilfe der Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie untersucht werden. Im Gegensatz dazu sind mit der Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie auch die nicht-emittierenden Chromophore – sog. Donorchromophore – zugänglich, die im Emissionsspektrum unsichtbar sind. Die ZPLs solcher Donorchromophore sind infolge des schnellen EETs verbreitert, wodurch prinzipiell eine direkte Bestimmung von EET-Zeiten möglich ist, wie Untersuchungen an multichromophoren Rylenefarbstoffen gezeigt haben [46–48].

Auch bei MEH-PPV haben solche anregungsspektroskopischen Untersuchungen kürzlich die Beobachtung von Donorchromophoren ermöglicht [43]. Allerdings gelang dies bei Fraktionen mit größeren Molmassen nur im Spektralbereich der „roten“ Chromophore. Im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore konnten Donoren nur bei einer sehr geringen Molmasse identifiziert werden [44]. Es erscheint höchst erstaunlich, warum bei Fraktionen hoher Molmasse – trotz einer Vielzahl an Chromophoren – keine Donoren im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore beobachtet werden konnten [43, 44].

Bei den Fällen, in denen eine Beobachtung von Donoren möglich war – also bei den „roten“ Chromophoren von Ketten hoher Molmasse und den „blauen“ Chromophoren von Ketten sehr geringer Molmasse – konnten EET-Zeiten bestimmt werden. Während für die „roten“ Chromophore bei Ketten hoher Molmasse eine

Verteilung von EET-Zeiten im Bereich weniger Picosekunden erhalten wurde [43], gelang eine Bestimmung einer EET-Zeit für die „blauen“ Chromophore bei Ketten sehr geringer Molmasse lediglich in einem Fall [44]. Somit war ein Vergleich der EET-Zeiten von „roten“ und „blauen“ Chromophoren bisher nicht möglich. Über einen solchen Vergleich könnten strukturelle Einblicke zugänglich sein, wie etwa ein Unterschied zwischen den räumlichen Abständen der am EET beteiligten „roten“ Chromophore im Gegensatz zu denen der am EET beteiligten „blauen“ Chromophore.

Weiterhin wurden auch polarisationsabhängige Untersuchungen an einzelnen Ketten durchgeführt [33, 49–55]. Diese lieferten Erkenntnisse über die Konformation einzelner konjugierter Polymerknäuel. Die Bestimmung der Polarisationsanisotropie in Form der Anregungsmodulationstiefe – d. h. die Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungspolarisation – gab bei MEH-PPV Aufschluss darüber, dass die Ketten nach der Probenpräparation durch Spincoating häufig in geordneten Konformationen vorliegen [49, 53–59]. Aufgrund der fehlenden gleichzeitigen spektralen Charakterisierung und der hochenergetischen Anregung entsprechen die bestimmten Anisotropien einer Mittelung über alle („blauen“ und „roten“) Chromophore einzelner Ketten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische Untersuchungen an einzelnen MEH-PPV-Ketten bei tiefen Temperaturen (1,2 K) durchgeführt. Die Ketten waren dabei entweder in eine amorphe PMMA-Matrix eingebettet oder auf ein Glimmersubstrat aufgebracht. Die Emissionsspektroskopie erlaubte dabei eine erste Charakterisierung von Proben verschiedener Molmasse. Mithilfe von anregungsspektroskopischen Untersuchungen wurde der Frage nachgegangen, weshalb sich eine Beobachtung von Donorchromophoren im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore so schwierig gestaltet, ob eine Verteilung von EET-Zeiten für „blaue“ Chromophore bestimmt werden kann und wie sich diese mit der von „roten“ Chromophoren vergleicht. Die Detektion von Anregungsspektren in Abhängigkeit der Anregungspolarisation sollte dabei helfen, die komplexen Spektren der „blauen“ Chromophore umfassender zu interpretieren. Mithilfe solcher Experimente kann auch der Ordnungsgrad von Regionen mit „blauen“ Chromophoren und von Regionen mit „roten“ Chromophoren separat untersucht werden. Außerdem können solche Untersuchungen einen Zugang zu den Orientierungen einzelner Chromophore und somit zu der inneren Struktur einzelner MEH-PPV-Ketten gewähren.

Die Proben von einzelnen MEH-PPV-Ketten auf einer Glimmeroberfläche ermöglichen es aufgrund der Abwesenheit einer Matrix, die photophysikalischen Eigen-

schaften von Ketten zu studieren, die – außer mit einer Oberfläche – nur mit sich selbst wechselwirken können. Diese Proben stellen daher in gewisser Weise den Grenzfall eines Films mit minimaler Dicke dar. Die unter diesen Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse über konjugierte Polymere können daher zu einem umfassenderen Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften in dünnen organischen Halbleiterfilmen, die in optoelektronischen Anwendungen zum Einsatz kommen, beitragen.

Neben MEH-PPV wurde ein weiteres konjugiertes Polymer, Poly(ladder-type Pentap-phenylen) (LPPentP), studiert. Die im Vergleich zu MEH-PPV verminderte strukturelle Flexibilität lässt eine geringere lineare Elektron-Phonon-Kopplung vermuten. Ein Vergleich der Häufigkeiten für ZPLs konnte diese Vermutung in einer vorausgegangenen Untersuchung allerdings bisher nicht bestätigen [44]. In derselben Untersuchung wurde (neben der Lebensdauer des angeregten Zustands) ein weiterer Linienverbreiterungsmechanismus bei ZPLs beobachtet. Bei diesem handelt es sich höchstwahrscheinlich entweder um optische Dephasierung oder spektrale Diffusion. Um dieser Frage nachzugehen, wurden in der vorliegenden Arbeit hochaufgelöste Emissionsspektren bei 1,2 K aufgenommen und die Linienbreiten mit denen in Anregungsspektren verglichen. Weiterhin lieferte eine umfassendere Analyse von Anregungsspektren neue Erkenntnisse über einen EET-Beitrag zur Linienbreite.

Neben den 2 erwähnten konjugierten Polymeren wurde auch eine multichromophore Verbindung, bestehend aus einem HBC-Kern (Hexa-*peri*-hexabenzocoronen), der von 6 Perylenmonoimid-Einheiten (PMI) sternförmig dekoriert ist, mithilfe von Emissions- und Anregungsspektroskopie bei 1,2 K untersucht. Es zeigte sich, dass diese Verbindung ein geeignetes Modell darstellt, um auch einige der Eigenschaften von MEH-PPV besser zu verstehen. Dies liegt in der Gemeinsamkeit einer starken linearen Elektron-Phonon-Kopplung bei beiden Verbindungen begründet. Daneben wurde eine Erhöhung der Triplettlebensdauer von HBC in HBC-6PMI aufgrund der thermischen Isolation der aufgespaltenen Triplett-Subniveaus bei tiefen Temperaturen gegenüber dem bei Raumtemperatur bestimmten Wert vermutet [60]. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Einzelmoleküluntersuchungen bei 1,2 K durchgeführt.

2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden einzelne Moleküle oder konjugierte Polymerketten räumlich voneinander isoliert, indem sie in sehr niedriger Konzentration entweder in eine amorphe Matrix eingebettet oder auf eine Oberfläche aufgebracht wurden. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 1,2 K spektroskopisch untersucht.

In diesem Kapitel wird zunächst auf die optische Spektroskopie im Festkörper eingegangen. Anschließend werden die Besonderheiten der in der vorliegenden Arbeit verwendeten kryogenen Bedingungen erläutert. Im weiteren Verlauf werden die Vorteile der Einzelmolekülspektroskopie erklärt und einige polarisationsaufgelöste Methoden kurz vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer Betrachtung der photophysikalischen Eigenschaften von multichromophoren Verbindungen – insbesondere konjugierten Polymeren.

2.1 Optische Spektroskopie von Gastmolekülen im Festkörper

2.1.1 Nullphononenlinie und Phononenseitenbande

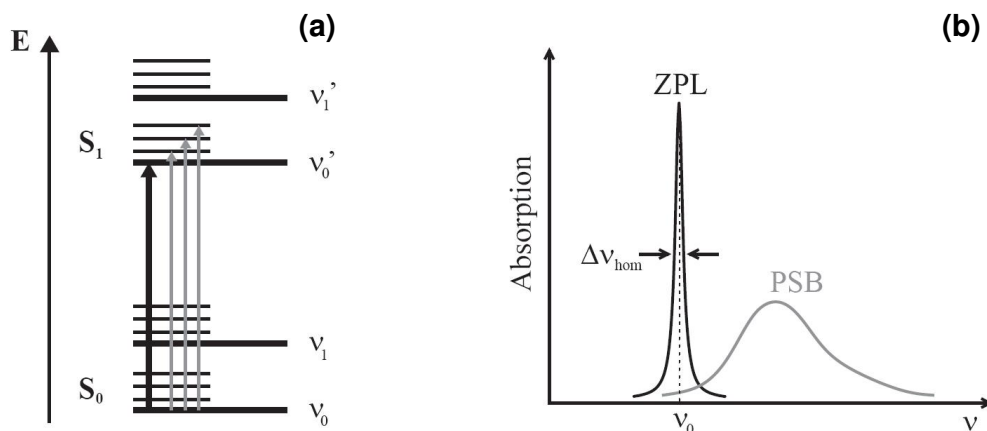


Abbildung 2.1: (a) Energieniveaudiagramm des elektronischen Grundzustands (S_0) und des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1). Den elektronischen Niveaus sind vibratorische (v_0, v_1, v'_0, v'_1) und phononische Zustände überlagert. (b) Schematisches Absorptionsspektrum, bestehend aus ZPL und PSB. Ein Übergang ohne Anregung von Phononen (schwarzer Pfeil in (a)) resultiert in einer ZPL im Spektrum, wohingegen Übergänge unter Anregung von Phononen (graue Pfeile) zur PSB beitragen. | aus [61]

Die folgende Einführung soll zeigen, welche photophysikalischen Prozesse den im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Spektren zugrunde liegen. Obschon bei den hier angestellten Überlegungen von Gastmolekülen *in* einem Festkörper die Rede ist, gelten diese Grundlagen auch für Moleküle *auf* Oberflächen.

Abb. 2.1a zeigt ein vereinfachtes Energieniveauschema eines Gastmoleküls in einem Festkörper. Ein optischer Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 kann von der Anregung von niederenergetischen Gitterschwingungen (Phononen) und/oder Molekülschwingungen begleitet sein. Ein Übergang ohne die Beteiligung von Phononen führt zu einer, wie in Abb. 2.1b schematisch dargestellten, Lorentz-förmigen Nullphononenlinie (zero-phonon line, ZPL), während alle Übergänge mit Beteiligung von Phononen zur Phononenseitenbande (phonon side-band, PSB) beitragen.¹ Da die phononischen Zustände ein Quasikontinuum bilden und ihre spektralen Beiträge zudem durch eine sehr kurze Lebensdauer der Zustände verbreitert sind, kann eine Feinstruktur der PSB in der Regel nicht aufgelöst werden. Bei tiefen Temperaturen ist

¹Neben dem rein elektronischen Übergang korrespondieren auch zu den vibronischen Übergängen jeweils eine ZPL und PSB.

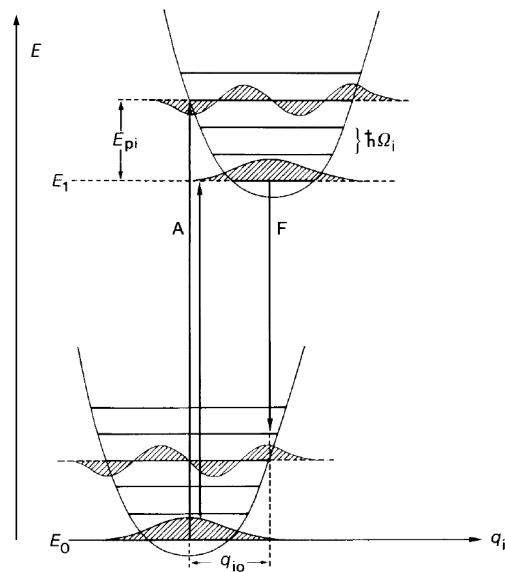


Abbildung 2.2: Potentialdiagramm des elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustands im Rahmen des Konfigurationskoordinatenmodells. Absorption (A) und Fluoreszenz (F) stellen gemäß dem Franck-Condon-Prinzip senkrechte Übergänge dar. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Überlappung der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände. | aus [62]

lediglich die Nullpunktschwingung angeregt², weshalb die PSB in Absorptionsspektren gegenüber der ZPL zu höheren Energien verschoben ist. In Emissionsspektren besitzt die PSB aufgrund schneller Relaxation angeregter phononischer Zustände (Kasha-Regel) eine niedrigere Energie als die ZPL.

Die lineare Kopplung eines vibronischen Übergangs mit Phononen, die zum Auftreten der PSB führt, kann anhand der in Abb. 2.2 dargestellten Potentialdiagramme veranschaulicht werden. Um die Betrachtung zu vereinfachen, wurden harmonische Potentiale (d. h. voneinander unabhängige Gitterschwingungen) sowie ausschließlich lineare Elektron-Phonon-Kopplung (d. h. identische Kraftkonstanten in den elektronischen Zuständen) angenommen [62]. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip erfolgt ein elektronischer Übergang so schnell, dass die Kernkoordinaten sich während des Übergangs nicht verändern. Eine veränderte Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtskoordinate q_i . Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat der Überlappung der Wellenfunktionen (Franck-Condon-Faktor) beider Zustände. Somit besitzen Übergänge unter Anregung von Phononen eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Der relative Intensitätsbeitrag der ZPL zum Gesamtspektrum und damit die Stärke der zugrundeliegenden linearen Elektron-Phonon-Kopplung kann mithilfe des

²Typische Phononenenergien liegen im Bereich von 10 bis 100 cm^{-1} [62], die verfügbare thermische Aktivierungsenergie beträgt aber lediglich $k_B \cdot 1,2 \text{ K} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$.

Debye-Waller-Faktors

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

ausgedrückt werden [63]. Dabei bezeichnen I_{ZPL} und I_{PSB} jeweils integrale Intensitäten. Der Debye-Waller-Faktor kann Werte zwischen 0 (starke) und 1 (schwache Kopplung) annehmen. Seine Abhängigkeit von der Temperatur T ist gegeben durch [62, 64]

$$\alpha_D(T) = \exp\left(-S \sum_i \coth\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)\right). \quad (2.2)$$

Dabei ist ω_i die Frequenz des i -ten Phonons, k_B die Boltzmann-Konstante und S der Huang-Rhys-Faktor, der ein Maß für die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke darstellt. Anschaulich entspricht S der Anzahl der angeregten Phononen im Maximum der PSB bei Kopplung des elektronischen Übergangs an lediglich eine einzelne Gittermode i . Mit steigender Temperatur findet rasch eine Abnahme der Intensität der ZPL zugunsten der der PSB statt.

2.1.2 Homogene Linienform

Als *homogene* Beiträge zur Linienbreite in optischen Spektren werden Beiträge bezeichnet, die jedes einzelne Molekül im zeitlichen Mittel gleichermaßen betreffen. Diese führen zu einem Lorentz-förmigen Linienprofil. Für die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) gilt [62, 64]:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.3)$$

T_1 bezeichnet dabei die longitudinale Relaxationszeit, zu der alle Prozesse beitragen, die zu einer Depopulation des angeregten Zustands führen.³ Der Parameter T_2^* wird als transversale Relaxationszeit (auch Phasenrelaxationszeit oder Dephasierungszeit) bezeichnet. Er trägt einer Verbreiterung durch quasi-elastische Stöße des Moleküls mit Phononen (quadratische Elektron-Phonon-Kopplung) Rechnung. Im Gegensatz zu T_1 ist T_2^* stark temperaturabhängig, weshalb bezüglich der Temperatur 2 Fälle unterschieden werden können:

Für $T \rightarrow 0$ K ist ein unteres Limit für die beobachtbare Linienbreite durch die Energie-Zeit-Unschärfe ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$) gegeben. Bei elektronischen Übergängen vom oder in den stabilen Grundzustand S_0 entspricht die Zeitunschärfe gerade der

³ T_1 darf in diesem Zusammenhang weder mit einer Temperatur, noch mit der Bezeichnung eines Triplettzustands verwechselt werden.

mittleren Lebensdauer T_1 des angeregten Zustands. Der zweite Term in Gl. (2.3) entspricht null ($T_2^* \rightarrow \infty$).

Für $T > 0$ K muss dieser zweite Term prinzipiell berücksichtigt werden. Für sehr tiefe Temperaturen (z. B. 1,2 K) gilt allerdings häufig $T_2^* \gg T_1$, sodass der zweite Term in Gl. (2.3) auch hier oft vernachlässigt werden kann.

In multichromophoren Systemen, bei denen die elektronische Anregungsenergie strahlungslos von einem Energiedonor auf einen Energieakzeptor übertragen werden kann, ist die mittlere Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands des Donors reduziert. Dies äußert sich in einem zusätzlichen Beitrag zur homogenen Linienbreite [43, 46, 47]:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} + \frac{1}{2\pi\tau_{\text{EET}}} \quad (2.4)$$

Die Zeit τ_{EET} ist die inverse Rate des elektronischen Energietransfers (EET). Häufig stellt der EET einen so effizienten Zerfallskanal dar ($\tau_{\text{EET}} \ll T_1$), dass die homogene Linienbreite des Chromophors, welcher als Energiedonor fungiert, durch den Energietransferbeitrag dominiert wird [43, 46, 48]:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi\tau_{\text{EET}}} \quad (2.5)$$

Eine Messung der Linienbreite von Donorchromophoren ermöglicht somit die direkte Bestimmung der EET-Zeit [43, 46–48, 61, 65].

2.1.3 Inhomogene Verteilung bzw. Verbreiterung

Gastmoleküle, die in einen realen Festkörper (amorphe Matrix oder Kristall) eingebettet sind, besitzen unterschiedliche lokale Umgebungen, wie die Illustration in Abb. 2.3a zeigt. Die damit einhergehenden räumlichen Variationen der Wechselwirkungen (elektrostatische Wechselwirkung, Dispersionskräfte und mechanische Spannungen) zwischen Gastmolekül und Umgebung führen zu unterschiedlichen Übergangsfrequenzen (*static disorder*), was in Abb. 2.3b dargestellt ist. In Ensembleexperimenten wird daher eine Verteilung von Übergangsenergien in Form einer inhomogenen Verbreiterung des optischen Übergangs beobachtet.

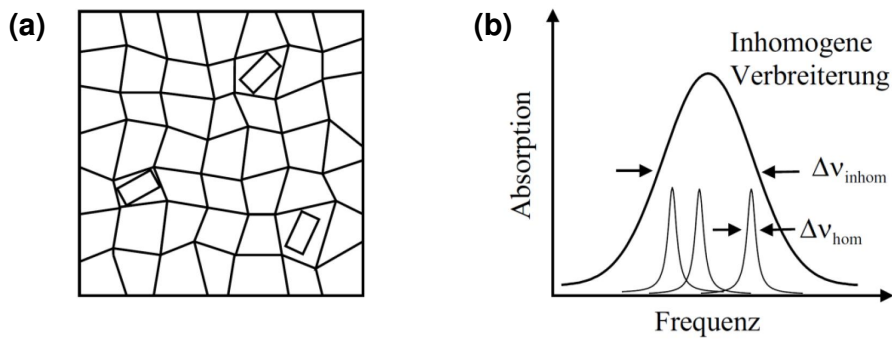


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung der lokalen Umgebung von in einen Festkörper eingebetteten Gastmolekülen. (b) Durch die individuelle, lokale Umgebung erfahren die einzelnen homogen verbreiterten Linien optischer Übergänge eine Frequenzverschiebung, die zur inhomogenen Linienbreite führt. | aus [61]

2.1.4 Spektrale Diffusion

Insbesondere in amorphen Umgebungen, wie z. B. Polymermatrizen, treten neben räumlichen auch zeitliche Variationen der Wirt-Gast-Wechselwirkung auf, da die Atome keine eindeutige Gleichgewichtslage besitzen. Die Potentialhyperfläche eines solchen Festkörpers, die in Abb. 2.4a dargestellt ist, weist viele lokale Energieminima auf. Diese lassen sich paarweise als Zweiniveausysteme (Two-Level-Systems, TLS) zusammenfassen und beschreiben [66, 67]. Abb. 2.4b zeigt die Potentialhyperfläche eines einzelnen TLS mit seinen charakteristischen Größen. Bei tiefen Temperaturen, bei denen keine thermische Aktivierung stattfindet, kann die Energiebarriere durchtunnelt werden. Dadurch können sich die Wechselwirkungen zwischen Wirtsmatrix und Gastmolekül verändern, was einer zeitlichen Änderung der Übergangsenergie entspricht. Wenn Wechselwirkungen des Gastmoleküls mit einer Vielzahl von TLS und mit hoher Häufigkeit auftreten, kommt es zu diffusionsartigen Änderungen der Übergangsenergie (*spektrale Diffusion*).

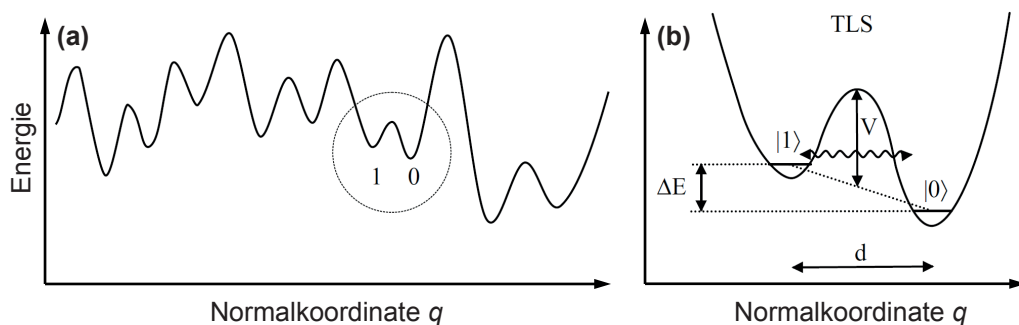


Abbildung 2.4: (a) Schnitt durch die Potentialhyperfläche eines amorphen Festkörpers. Die lokalen Minima (z. B. 0 und 1) können paarweise durch Two-Level-Systeme (TLS) beschrieben werden. (b) Ein individuelles TLS ist durch die Energieasymmetrie ΔE , Barrierehöhe V und den Abstand d entlang der Normalkoordinate definiert. | nach [68]

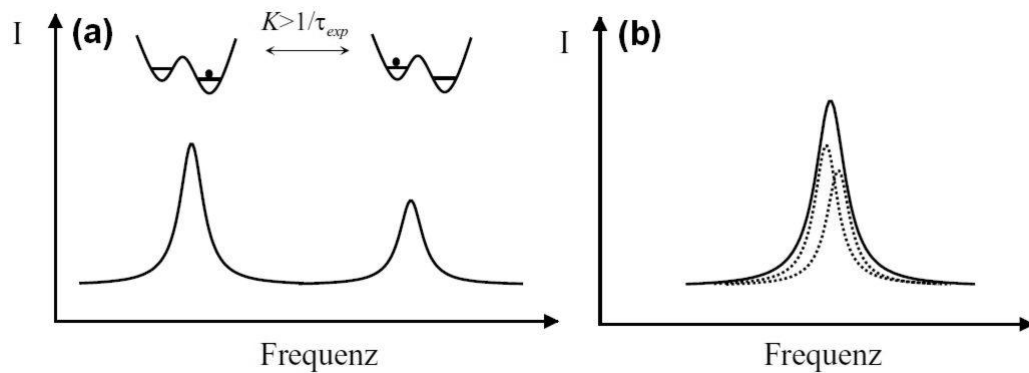


Abbildung 2.5: Auswirkung der spektralen Diffusion auf eine ZPL, wenn die Zeitskala der spektralen Diffusion kleiner ist als die Zeitskala des Experiments. Es kommt zu einer (a) Aufspaltung oder (b) Verbreiterung der ZPL je nachdem, ob der Energieunterschied ΔE groß bzw. klein gegenüber der Breite der ZPL ist. | aus [68]

In Abb. 2.5 sind 2 mögliche Grenzfälle von spektraler Diffusion am Beispiel einer ZPL illustriert. Ist der Energieunterschied ΔE groß gegenüber der Breite der ZPL, kommt es zu einer Aufspaltung, wodurch die ZPL bei 2 diskreten Übergangsenergien beobachtet wird (Abb. 2.5a). Ist hingegen der Energieunterschied ΔE vergleichsweise klein, erscheint die ZPL im Spektrum verbreitert (Abb. 2.5b). In letzterem Fall kann die Linienform von einem Lorentz-Profil abweichen [69, 70].

2.2 Einzelmolekül-Fluoreszenzmikroskopie

Während Ensemblestudien lediglich einen Zugang zu statistischen Mittelwerten physikalischer Größen liefern können, erlauben Einzelmoleküluntersuchungen die Streuung einer Variablen um ihren Mittelwert zu ermitteln sowie zeitliche Fluktuationen zu beobachten. Um die Detektion einzelner Moleküle zu ermöglichen, können grundsätzlich 2 Techniken angewendet werden: die Separierung im Orts- oder Frequenzraum. Diese werden im Folgenden kurz erläutert; eine ausführlichere Diskussion findet sich in der Literatur [71–73]. Für eine Separierung im Ortsraum muss eine Probe mit ausreichend geringer Konzentration präpariert werden, um stets einzelne Probemoleküle im Fokus zu gewährleisten. Für eine Separation im Frequenzraum müssen sich die Probemoleküle in ihren Übergangsenergien unterscheiden. Diese Grundvoraussetzung ist insbesondere in amorphen Matrizen durch die unterschiedlichen lokalen Umgebungen erfüllt. Für eine ausreichende Separation der einzelnen Beiträge ist es jedoch meist erforderlich, die Experimente bei tiefen Temperaturen durchzuführen, bei denen rein elektronische Übergänge als schmale ZPLs zu beobachten sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde

die Separation im Orts- und Frequenzraum kombiniert, was die Beobachtung von individuellen Chromophoren innerhalb einzelner multichromophorer Moleküle ermöglicht [33, 46, 74].

Um zwischen dem geringen Fluoreszenzsignal eines einzelnen Moleküls und dem Signal des Untergrunds samt Rauschen diskriminieren zu können, sind an Probemolekül und Versuchsaufbau gewisse Voraussetzungen zu stellen. Die wünschenswerten Eigenschaften der Probemoleküle umfassen beispielsweise einen großen Absorptionsquerschnitt, eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und Photostabilität sowie eine vernachlässigbare Verweildauer in nicht-fluoreszierenden Dunkelzuständen. Die Methode betreffend ist zu gewährleisten, dass ein empfindlicher, rauscharmer Detektor eingesetzt wird. Um außerdem die Fluoreszenz eines Moleküls möglichst effektiv vom Signaluntergrund der Umgebung abzutrennen, kann das konfokale Prinzip eingesetzt werden.

2.2.1 Konfokales Prinzip

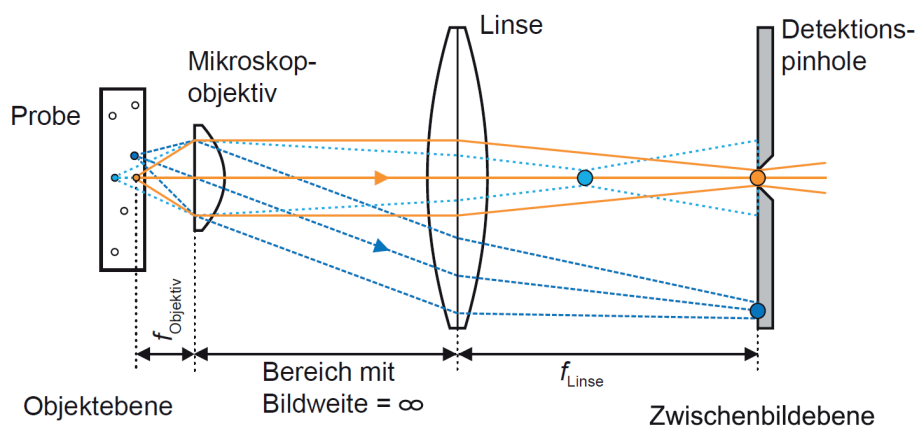


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Konfokalprinzips. Nur Licht, welches aus dem Anregungsfokus (—) in der Probe stammt, kann das Detektionspinhole ungehindert passieren. In der Probe axial verschobene Emissionsursprünge (—) werden in ihrer detektierten Intensität abgeschwächt. Lateral verschobene Emissionsursprünge (—) werden vollständig ausgeblendet. | aus [75]

Durch Einfügen einer Lochblende in der Zwischenbildebene kann die räumliche Auflösung und der Signaluntergrund bei einem Mikroskop verbessert werden. Dazu wird das Anregungslicht, wie in Abb. 2.6 dargestellt, auf einen näherungsweise auflösungsbegrenzten Punkt in der Probe fokussiert. Dieser wird in der Zwischenbildebene auf eine Lochblende (pinhole) abgebildet, wodurch das Signal räumlich gefiltert wird. Dies wird als konfokales Prinzip bezeichnet [76]. Um ein zweidimensionales Bild der Probe aufzunehmen, wird diese Punkt für Punkt abgerastert,

was wahlweise durch Verschieben der Probe gegenüber dem Fokus oder leichtes Verkippen des Anregungsstrahls gegenüber dem Mikroskopobjektiv erfolgen kann.

2.3 Polarisationsaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie

2.3.1 Molekularer Übergangsdipol

Polarisationsabhängige Methoden in der optischen Mikroskopie und Spektroskopie basieren auf der Tatsache, dass die Absorption und Emission von Licht über molekulare Übergangsdipole abläuft, die die Charakteristika eines Hertz'schen Dipols besitzen [77]. Absorptions- und Emissionsübergangsdipol sind häufig gleich und parallel zur langen Achse eines Chromophors ausgerichtet. Dies wurde z. B. für das konjugierte Polymer Poly-*p*-phenylenvinylen und für Rylenfarbstoffe berichtet [78–81].⁴ Durch die Bestimmung der Polarisationsrichtung des emittierten Lichts oder durch die Anregung mit linear polarisiertem Licht lassen sich Orientierungen von Chromophoren ermitteln.

2.3.2 Polarisationsabhängige Untersuchung isotroper Proben

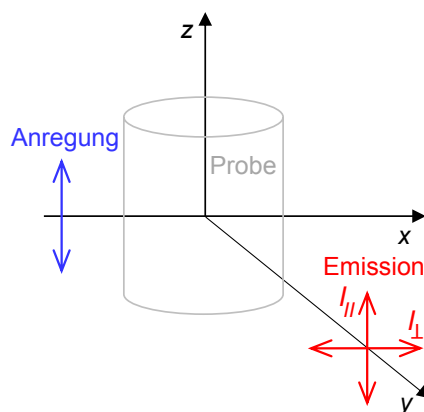


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Anregungs- und Emissionspolarisation bei einer Probe von Fluorophoren. Die detektierte Intensität lässt sich in eine Komponente $I_{||}$ parallel und I_{\perp} senkrecht zur Anregungspolarisation zerlegen.

Abb. 2.7 zeigt schematisch einen experimentellen Aufbau: Strahlt man linear polarisiertes Licht auf ein Ensemble von Fluorophoren ein, so ist das emittierte Licht ebenfalls teilweise polarisiert. Ist die Orientierung der Chromophore isotrop, so

⁴Eine Ausnahme stellt z. B. Pentacen dar.

absorbiert bevorzugt jener Anteil der Chromophore, dessen Absorptionsübergangsdipol parallel zur Polarisation des einfallenden Lichts ausgerichtet ist. Aufgrund dieser sog. PhotoSelektion wird die Fluoreszenzemission ebenfalls teilweise polarisiert ausgestrahlt. Zur Quantifizierung des Polarisationsgrads der Emission dient die Fluoreszenzanisotropie r , welche über die detektierten Intensitäten I parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation definiert ist [82]:

$$r = \frac{I_z - I_x}{I_x + I_y + I_z} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.6)$$

Bei isotrop orientierten, nicht wechselwirkenden Chromophoren ist die höchste erreichbare Fluoreszenzanisotropie 0,4. Schnell (im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer) rotierende (kleine) Moleküle in Lösung liefern einen Wert nahe 0 [82]. Neben Rotation haben auch strahlender (Reabsorption) und strahlungsloser Energietransfer (z. B. fluoreszenzresonanter Energietransfer, FRET) eine Erniedrigung der Fluoreszenzanisotropie zur Folge.

2.3.3 Polarisationsabhängige Untersuchung anisotroper Proben

Einzelne immobilisierte (multichromophore) Moleküle, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, stellen anisotrope Proben dar. In diesem Fall liefert die oben vorgestellte Methode keinen eindeutigen Wert für die Fluoreszenzanisotropie r . Eine Möglichkeit, um dieses Problem zu umgehen, besteht darin, viele Moleküle nacheinander zu untersuchen, um eine Verteilung von r zu erhalten. Diese kann anschließend mit einer theoretisch berechneten Verteilung verglichen werden [83]. Um bei einem individuellen Molekül eindeutige Informationen über das polarisationsabhängige Verhalten zu gewinnen, ist es erforderlich, die Fluoreszenzintensität bei mindestens 3 Polarisationsrichtungen zu messen. Hierdurch wird eine Modulation der Fluoreszenzintensität erhalten (s. Abb. 2.8). Für konjugierte Polymere wurde von solchen Experimenten in der Literatur berichtet [33, 49–55]. Die Fluoreszenzintensität kann dabei entweder als Funktion der detektierten Emissionspolarisation gemessen werden, oder die Fluoreszenzintensität wird polarisationsunabhängig detektiert und stattdessen die Anregungspolarisation variiert. Im Falle von multichromophoren Systemen unterscheiden sich die beiden Varianten dadurch, dass im Falle von EET die emittierenden Chromophore nicht notwendigerweise den absorbierenden entsprechen.

Bei Detektion der Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungspolarisation

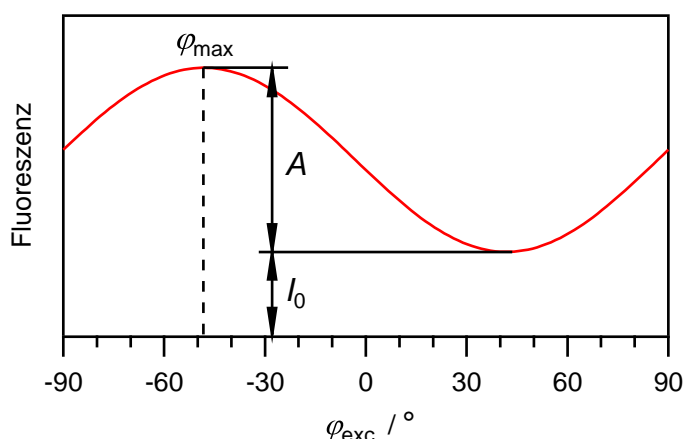


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Anregungspolarisation φ_{exc} . Eine Anpassung der Modulation mit Gl. (2.7) liefert die Orientierung φ_{max} und die Parameter A und I_0 , die zur Bestimmung der Modulationstiefe benötigt werden.

resultiert eine Modulation, die in Abb. 2.8 exemplarisch dargestellt ist. Die Modulation lässt sich durch Gl. (2.7) beschreiben und liefert durch eine entsprechende Anpassung die Orientierung des Absorptionsdipols φ_{max} [49].

$$I(\varphi_{\text{exc}}) = I_0 + A \cdot \cos^2(\varphi_{\text{exc}} - \varphi_{\text{max}}) \quad (2.7)$$

Da hauptsächlich Licht zur Detektion gelangt, das senkrecht zur Probenebene emittiert wird, eine elektromagnetische Welle aber keine Polarisationskomponente parallel zu ihrer Ausbreitungsrichtung besitzt, stellt die so ermittelte Orientierung eine Projektion des Übergangsdipols in die Probenebene dar.

Mirzov et al. schlugen für einzelne immobilisierte Multichromophore darüber hinaus eine Methode vor, bei der simultan die Polarisationsrichtung in der Anregung gedreht und in der Emission analysiert wird [83]. Mithilfe dieser Methode ist es möglich, Informationen über den intramolekularen EET zu gewinnen. Dazu müssen die erhaltenen Doppelmodulationen mit einem theoretischen Modell von Übergangsdipolen angepasst werden. Die darin enthaltenen Parameter (z. B. Anzahl der Dipole, Orientierung, Intensitätsgewichtung sowie EET zwischen den Dipolen) werden dabei teilweise vorgegeben [83, 84]. Für die exakte Beschreibung von nicht definierten, komplexen Systemen wie konjugierten Polymeren ist diese Methode daher nur bedingt geeignet.

Anregungsmodulationstiefe als Maß für die Fluoreszenzanisotropie Die Parameter A und I_0 aus Gl. (2.7) erlauben eine Quantifizierung der Anregungsmodulationstiefe M_{exc} gemäß Gl. (2.8), die ein Maß für die Anisotropie der Anregbarkeit ist [49, 56, 83].

$$M_{\text{exc}} = \frac{A}{A + 2I_0} \quad (2.8)$$

Da es sich bei der ermittelten Orientierung, wie bereits erwähnt, um eine Projektion des Übergangsdipols handelt, wird die Modulationstiefe reduziert, wenn der Übergangsdipol eine Orientierungskomponente senkrecht zur Projektionsebene aufweist. Aus diesem Grund ist nur eine Statistik der Modulationstiefen vieler Moleküle aussagekräftig.

Die experimentellen Verteilungen der Modulationstiefen lassen sich mit simulierten Verteilungen vergleichen. Hu et al. führten solche Simulationen für verschiedene Knäuelkonformationen von einzelnen konjugierten Polymerketten mithilfe der Monte Carlo-Methode durch [49]. Hierbei modellierten sie eine Polymerkette mit 250 Wiederholeinheiten durch 100 Segmente (*beads on a chain*). In Abhängigkeit von der Berücksichtigung verschiedener Simulationsparameter (intramolekulares Wechselwirkungspotential, Biegepotential und chemische Defekte) erhielten sie unterschiedliche Konformationen, die Sie in 6 Klassen unterteilten. Exemplarische Konformationen aus diesen 6 Klassen sind in Abb. 2.9a dargestellt. Abb. 2.9b zeigt die entsprechenden Histogramme der Anregungsmodulationstiefen.

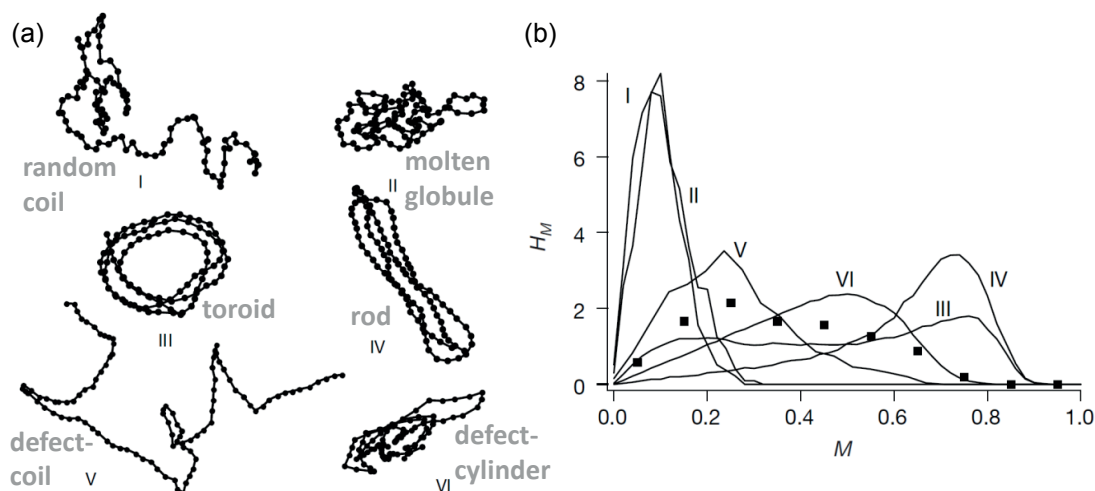


Abbildung 2.9: (a) Monte-Carlo-Simulationen (100 beads on a chain) von Knäuelkonformationen (I–VI) basierend auf verschiedenen Simulationsparametern. (b) Für die Konformationen (I–VI) wurde die Häufigkeit (H_M) der Anregungsmodulationstiefen (M) simuliert (—). Die Simulationen können mit experimentellen Anregungsmodulationstiefen aus polarisationsabhängigen Einzelmolekülexperimenten (\blacksquare) verglichen werden. | nach [49]

Neben den bisher erwähnten Methoden, die nur eine Bestimmung der Orientierung in der Probenebene zulassen, wurden mittlerweile zahlreiche Möglichkeiten ausgearbeitet, wie die Orientierung von Übergangsdipolen in allen 3 Raumrichtungen abgebildet werden kann. Einige dieser Methoden, auf die hier allerdings nicht näher eingegangen werden soll, sind: defokussierte Abbildung (*defocused imaging*) [85, 86] – auch mit mehreren Anregungsstrahlen [87], räumliche Separation der kollimierten Emission [88] sowie Kombination von Weit- und Nahfeldmikroskopie [89, 90].

2.4 Photophysik konjugierter Polymere

Polymere, bei denen alle Atome entlang der Hauptkette mindestens ein einfach besetztes und untereinander parallel ausgerichtetes *p*-Atomorbital besitzen, können ein vollständig konjugiertes π -Elektronensystem ausbilden. Solche Polymere werden als konjugierte Polymere bezeichnet. Formal lassen sie sich durch konjugierte Doppel- oder Dreifachbindungen beschreiben. Das große naturwissenschaftliche Interesse an dieser Verbindungsklasse beruht darauf, dass es sich um organische Halbleiter – vielfach mit der Befähigung zur Photo- und Elektrolumineszenz – handelt, die strukturelle Eigenschaften von elektrisch nicht-leitfähigen Kunststoffen besitzen. So können konjugierte Polymere durch Veränderung ihrer Wiederholeinheiten (oder Substituenten) auf spezielle Anforderungen maßgeschneidert und durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln großflächig in Form von Filmen verarbeitet werden. Eine Übersicht über die chemischen Strukturen häufiger Klassen von konjugierten Polymeren ist in Abb. 2.10 dargestellt. Eine nähere Beschreibung der verschiedenen Klassen befindet sich z. B. in [91].

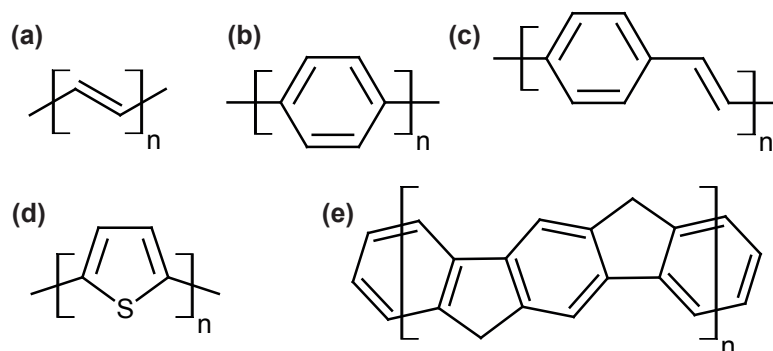


Abbildung 2.10: Beispiele der Wiederholeinheiten einiger konjugierter Polymere. (a) Polyacetylen, (b) Poly(*p*-phenylen) (PPP), (c) Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV), (d) Polythiophen (PT), (e) Poly(ladder-type *p*-phenylen) (LPPP).

2.4.1 Beschreibung der elektronischen Struktur von Polyenen

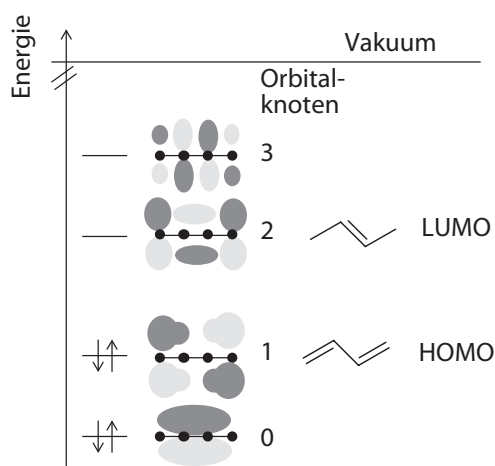


Abbildung 2.11: Energetische Lage der Molekülorbitale (MOs) am Beispiel von Butadien. Die 4 einfach besetzten p-Orbitale der Kohlenstoffatome bilden 4 MOs, deren Energie mit der Anzahl der Knoten zwischen den Orbitalen ansteigt. Das für die Beschreibung der elektronischen Zustände besonders relevante HOMO und LUMO sind hervorgehoben. | aus [91]

Für die grundlegende Beschreibung der elektronischen Struktur von konjugierten Polymeren kann die Molekül-Orbital-Theorie (MO-Theorie) herangezogen werden. Für den einfachsten Fall eines Polyens, das Butadien, zeigt Abb. 2.11 eine veranschaulichende Darstellung der MOs. Die MOs werden durch Linearkombinationen der einfach besetzten p-Atomorbitale konstruiert. Die Anzahl der Orbitalknoten bestimmt die Reihenfolge der energetischen Lage der MOs. Insbesondere sind das höchste besetzte MO (highest occupied molecular orbital, HOMO) und das niedrigste unbesetzte MO (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) von Bedeutung, wenn es um die Beschreibung der elektronischen Zustände⁵ eines Moleküls geht. Die elektronischen Zustände können durch die Kombination verschiedener Elektronenkonfigurationen theoretisch beschrieben werden. Die entsprechende Methode wird als *configuration interaction* (CI) bezeichnet. Dabei wird die Wellenfunktion eines elektronischen Zustands als Summe von Wellenfunktionen des HOMOs und verschiedenen Einfach-, Zweifachanregungen usw. konstruiert. Es genügt, die dominanten Konfigurationen, die zu einem gegebenen Zustand beitragen, zu berücksichtigen.

In Abb. 2.12a sind 4 Konfigurationen dargestellt, aus denen sich für das Beispiel des Octaens die 3 energetisch niedrigsten Singulettzustände konstruieren lassen. Der elektronische Grundzustand S_0 kann ohne die Berücksichtigung von Anregungen beschrieben werden. Interessanterweise trägt die Konfiguration einer Einfachanregung vom HOMO zum LUMO unwesentlich zum niedrigsten elektronisch angeregten Zustand S_1 bei, sondern dominiert den Zustand S_2 . S_1 muss hingegen, wie eben-

⁵Die Besetzung des LUMOs darf nicht mit dem elektronisch angeregten Zustand gleichgesetzt werden.

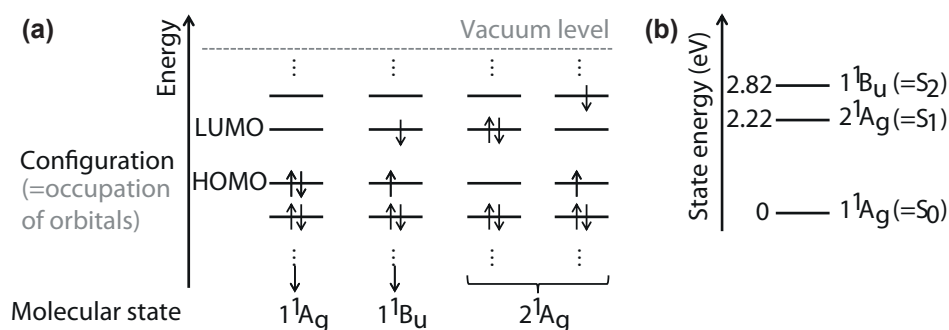


Abbildung 2.12: Methode des *configuration interaction* am Beispiel von Octaen. **(a)** Für Octaen lassen sich mithilfe von 4 Elektronenkonfigurationen die 3 niedrigsten elektronischen Singulettzustände beschreiben. **(b)** Die energetische Reihenfolge der elektronischen Zustände bedingt ein Verbot des optischen Übergangs zwischen S_1 und S_0 . | aus [91]

falls illustriert, aus einer Linearkombination zweier Konfigurationen konstruiert werden. Bei dem zugrundeliegenden Effekt handelt es sich um eine Wechselwirkung der Elektronen untereinander (*Elektronenkorrelation*). Da die Zustände S_0 und S_1 (siehe Abb. 2.12b) die gleiche Parität besitzen, ist ein optischer Übergang zwischen ihnen verboten. Dies ist der Grund dafür, weshalb Polyene, einschließlich dem konjugierten Polymer Polyacetylen nicht zur Lumineszenz befähigt sind. Bei anderen konjugierten Polymeren, wie z. B. PPV (Poly-*p*-phenylen), sind die beiden Zustände mit 2^1A_g - bzw. 1^1B_u -Symmetrie energetisch vertauscht, weshalb diese Verbindungen lumineszieren können [19, 92].

Für die Höhe der elektronischen Übergangsenergie einer konjugierten Polyenkette ist die Ausdehnung des konjugierten π -Systems entscheidend. Mit steigender Kettenlänge ist experimentell eine Rotverschiebung der optischen Spektren zu beobachten. Dies ist für eine Serie von Oligo(phenylenvinylene) in Abb. 2.13 dargestellt. Die Übergangsenergie strebt mit wachsender Kettenlänge einem Grenzwert entgegen, der als *Polymerlimit* bezeichnet wird.

Zur theoretischen Beschreibung des beobachteten Verhaltens können verschiedene Modelle verwendet werden [93–95]. Eine einfache Näherung stellt in diesem Zusammenhang das *Teilchen im Kasten*-Modell dar, das die Beziehung $\Delta E \propto 1/N$ zwischen Übergangsenergie und Anzahl der Kohlenstoffatome herstellt. Für langkettige Oligomere und Polymere ist dieses allerdings nicht geeignet, da die Übergangsenergie mit steigender Kettenlänge gegen null strebt, wenn Elektronenkorrelation und Bindungslängenalternanz nicht gesondert berücksichtigt werden.

Ein Ansatz, der breite Anwendung findet, wurde von W. Kuhn entwickelt [91, 94, 96]. Das Modell basiert darauf, N C=C-Doppelbindungen einer konjugierten

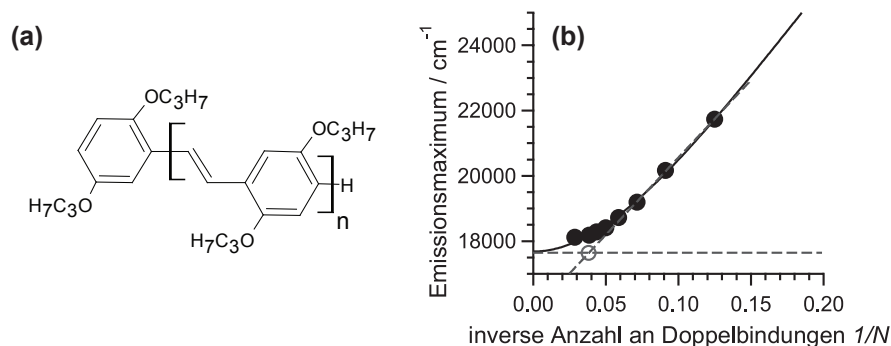


Abbildung 2.13: Entwicklung der Übergangsenergie bei Dialkoxy-Phenylvinylens-Oligomeren der in (a) dargestellten Struktur in Abhängigkeit ihrer Größe. (b) Die Entwicklung der Übergangsenergie ist als Funktion der inversen Anzahl an Doppelbindungen dargestellt. Die durchgezogene Kurve entspricht einer Anpassung nach W. Kuhn entsprechend Gl. (2.9). Der Schnittpunkt der Anpassung mit der y-Achse, der dem Polymerlimit entspricht, ist als gestrichelte horizontale Linie dargestellt. Der offene Kreis markiert N_{MCC} (siehe Text), das durch Extrapolation des annähernd linearen Abschnitts der Kurve bis zum Polymerlimit bestimmt wurde. | aus [44]

Kette als ebenso viele gekoppelte Oszillatoren mit der Energie $E_0 = \hbar \sqrt{k_0/\mu_0}$ zu beschreiben. Darin entsprechen k_0 und μ_0 der Kraftkonstante und der reduzierten Masse einer C=C-Doppelbindung. Die Kopplung der Oszillatoren untereinander wird durch eine weitere Kraftkonstante k' vermittelt. Die niedrigste Energie des Gesamtsystems ist gegeben durch [91]:

$$\Delta E_N = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}} \quad (2.9)$$

Für die Abschätzung der Größe eines Chromophors im Polymer wurde von Meier et al. vorgeschlagen, die Anzahl der Wiederholeinheiten desjenigen Oligomers heranzuziehen, dessen Übergangswellenlänge sich um 1 nm oder weniger von dem des Polymers unterscheidet [93]. Eine Verlängerung der Kette über diese Größe hinaus bewirkt näherungsweise keine weitere Vergrößerung des Bereichs, innerhalb dem eine elektronische Anregung delokalisiert ist. Für die Oligomerserie aus Abb. 2.13 ergibt sich eine effektive Konjugationslänge von $n=11$ Wiederholeinheiten. Infolge der Diversität chemischer Strukturen variiert dieser Wert jedoch deutlich unter verschiedenen konjugierten Polymeren.

Eine alternative Abschätzung für die Größe eines Chromophors im Polymer schlugen daher Gierschner et al. vor [94]. Dazu trugen sie, wie in Abb. 2.13b demonstriert, die Übergangsenergie gegen die inverse Anzahl an Doppelbindungen des kürzesten Weges entlang der Hauptkette auf. Den näherungsweise linearen Teil der Kurve extrapolierten sie bis zum Schnittpunkt mit dem y-Achsenabschnitt der Anpassung

nach W. Kuhn. Anschließend bestimmten sie die dem Schnittpunkt entsprechende Anzahl an Doppelbindungen und bezeichneten diese als maximal beitragende Kettenlänge N_{MCC} (MCC = *maximum conducive chain length*). Der Vorteil dieser Methode liegt in der geringen Abhängigkeit von N_{MCC} von der chemischen Struktur der Hauptkette. Für das zuvor diskutierte Beispiel ist $N_{\text{MCC}} = 26$, was einem Oligomer mit 8 Wiederholeinheiten entspricht [44].

Eine Ursache für die nicht unbegrenzte Delokalisierung einer Anregung entlang einer konjugierten Polymerkette ist die Variation der elektronischen Energie entlang der Kette (siehe Abb. 2.14a). Innerhalb bestimmter Bereiche sind die energetischen Unterschiede gering gegenüber der elektronischen Kopplung, sodass eine kohärente Kopplung der Wiederholeinheiten auftritt. Dies wird auch als *kohärenter Energietransfer* bezeichnet. Die energetischen Unterschiede werden durch verschiedene Einflüsse auf das π -Elektronensystem hervorgerufen. Hierzu zählen einerseits Effekte, die die π -Konjugation entlang der Hauptkette stören, wie chemische Defekte (sp^3 -hybridisierte C-Atome) oder Torsionen (ungünstige Diederwinkel). Andererseits spielen Unterschiede in der Polarisierbarkeit der lokalen Umgebung eine Rolle. Wenn die Chromophore untereinander schwacher elektronischer Kopplung unterliegen, können sie näherungsweise als individuelle Segmente aufgefasst werden. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich eine konjugierte Polymerkette nach dem in Abb. 2.14b illustrierten *Broken-Rod-Modell* darstellen. Die unterschiedliche Ausdehnung der Chromophore führt zu einer statistischen Verteilung ihrer Übergangsenergien.

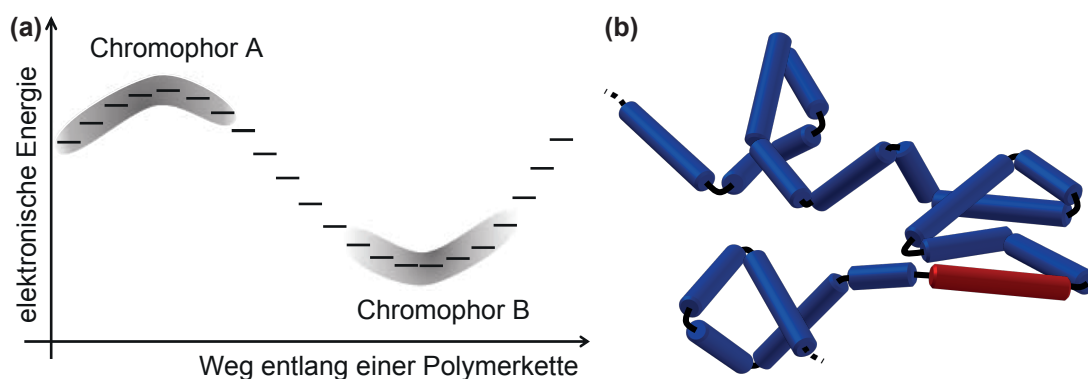


Abbildung 2.14: (a) Schematische Darstellung der elektronischen Energie entlang einer konjugierten Polymerkette. In Bereichen mit geringen Energieunterschieden kann eine elektronische Anregung delokalisiert werden, was der Ausdehnung eines Chromophors entspricht. aus [91]. (b) Illustration einer konjugierten Polymerkette nach dem *broken rod* Modell. Die Kette besteht aus Segmenten (Chromophoren) mit konjugiertem π -System (dargestellt als Zylinder), in denen eine elektronische Anregung delokalisiert ist. Die Segmente unterscheiden sich in ihrer Ausdehnung (und in einer realen Probe durch ihre lokale Umgebung) und damit in der Übergangsenergie. Der längste und damit niederenergetischste Chromophor ist farblich hervorgehoben.

2.4.2 Elektronische Kopplung von Chromophoren untereinander

Bisher wurde eine konjugierte Polymerkette als Aneinanderreihung voneinander unabhängiger Chromophore betrachtet. Die Chromophore können allerdings in elektronische Wechselwirkung miteinander treten. Im Folgenden werden kurz die Grenzfälle von schwacher und starker elektronischer Kopplung zwischen effektiven Chromophoren vorgestellt. Dabei wird auf die Begriffe des bereits erwähnten elektronischen Energietransfers (EET) im Rahmen von lokalisierten Anregungszuständen sowie auf die Begriffe *Aggregat* und *Exzimer* eingegangen, bei denen es sich um delokalisierte Anregungszustände handelt.

2.4.2.1 Schwache Kopplung: Elektronischer Energietransfer

Bei einer schwachen elektronischen Kopplung eines Systems aus mehreren Chromophoren, ist eine elektronische Anregung auf einen der Chromophore lokalisiert, kann aber durch EET an die anderen Chromophore weitergegeben werden. Dabei fungiert ein erster Chromophor als Energiedonor und ein zweiter als Energieakzeptor. Diesbezüglich kann zwischen 2 Grenzfällen unterschieden werden, wobei es sich bei beiden um einen *inkohärenten Energietransfer* handelt:

- Im Grenzfall eines relativ großen Abstands von 2–6 nm zwischen Donor und Akzeptor wird die elektronische Kopplung zwischen den Chromophoren häufig durch elektromagnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nach dem Förster-Mechanismus angenähert [82, 91, 97]. Experimente an einzelnen multichromophoren Molekülen sowie quantenchemische Rechnungen haben allerdings gezeigt, dass eine nur auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beruhende Beschreibung des EETs die Transfargeschwindigkeit deutlich unter- [47, 48, 98] oder überschätzen kann [98] und stattdessen die volle Coulomb-Kopplung in Verbindung mit der Polarisierbarkeit der molekularen Brücke zwischen den Chromophoren zu berücksichtigen ist.
- Für Subnanometerabstände, die eine Überlappung der Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor ermöglichen, sind darüber hinaus Austauschwechselwirkungen von Bedeutung und eine Beschreibung kann nach dem Dexter-Mechanismus erfolgen [82, 91, 99].

Während der Förster-Mechanismus wegen der geringeren Abstandsabhängigkeit selbst in verdünnten Lösungen auftritt, ist der Dexter-Mechanismus vor allem bei der Exzitonendiffusion in organischen Festkörpern (wie in OLEDs und organischen

Solarzellen) von entscheidender Bedeutung [10, 91]. Auf den Dexter-Mechanismus wird daher an dieser Stelle nicht näher eingegangen und stattdessen der in der vorliegenden Arbeit relevante Förster-Mechanismus diskutiert.

Elektronischer Energietransfer nach Förster Dem von Theodor Förster 1948 publizierten Modell zufolge wird die Wechselwirkung zwischen Chromophoren im Wesentlichen durch Dipol-Dipol-Kopplung vermittelt [82, 91, 97]. Diese ist verglichen mit anderen interchromophoren Wechselwirkungen (s. u.) relativ langreichweitig. Wenn der Abstand zwischen den Dipolen groß gegenüber ihrer individuellen Ausdehnung ist, kann die Punkt-Dipol-Näherung (*point dipole approximation*) zur Beschreibung verwendet werden, bei der die Dipol-Dipol-Wechselwirkung proportional zur Größe der Übergangsdipolmomente ist. Deren relative Orientierung wird durch den Orientierungsfaktor κ^2 beschrieben [82]:

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (2.10)$$

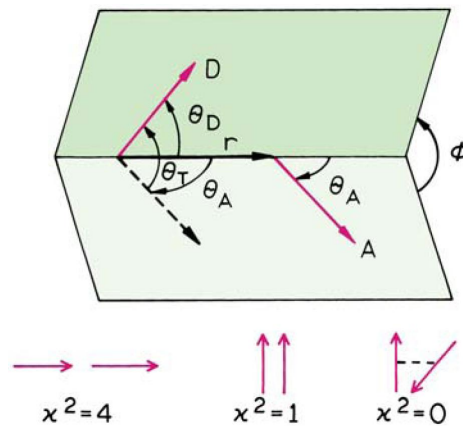


Abbildung 2.15: Illustration der zur Berechnung des Orientierungsfaktors κ^2 benötigten Winkel zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) mit dem Abstand r . Unten sind die Orientierungsgrenzfälle mit entsprechenden Werten von κ^2 dargestellt. | aus [82]

Die 3 Grenzfälle der kollinearen, parallelen und senkrechten Orientierung der Übergangsdipole zueinander sind in Abb. 2.15 veranschaulicht. Die Rate des EETs $k_{\text{EET}}^{\text{Förster}}$ kann über einen Ansatz gemäß Fermis Goldener Regel (Störungstheorie 1. Ordnung) ausgedrückt werden [91]:

$$k_{\text{EET}}^{\text{Förster}} = \frac{\phi_D \kappa^2}{\tau_D (R_{\text{DA}})^6} \left(\frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 N_A n_D^4} \right) \underbrace{\int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}_{J_{\text{Förster}}} \quad (2.11)$$

Darin ist ϕ_D die Quantenausbeute des Donors, κ^2 der Orientierungsfaktor (s. o.), τ_D die Fluoreszenzlebensdauer des Donors, R_{DA} der Donor-Akzeptor-Abstand, N_A die Avogadro-Konstante und n_D der Brechungsindex des Lösungsmittels. Das Integral $J_{\text{Förster}}$ wird als spektrales Überlappungsintegral bezeichnet. Es trägt der Zustandsdichte Rechnung und enthält das auf 1 flächennormierte Fluoreszenz-emissionsspektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors. Zweckmäßigerweise ist $J_{\text{Förster}}$ in der Einheit $\text{L nm}^4 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ einzusetzen.

2.4.2.2 Starke Kopplung: Aggregate und Exzimer

Bei starker elektronischer Kopplung zweier Chromophore kann eine Wechselwirkung sowohl im Grundzustand und angeregten Zustand als auch ausschließlich im angeregten Zustand stattfinden. Diese beiden Fälle werden als *Aggregat*⁶ oder *Exzimer* bezeichnet. Zunächst sollen die Eigenschaften eines Aggregats am einfachsten Beispiel – 2 Chromophore mit identischen Übergangsenergien – im Rahmen des Modells von Kasha diskutiert werden [91, 100]. In Abb. 2.16a (links) ist ein Energieniveaudiagramm für die beiden zunächst nicht-wechselwirkenden Chromophore M_1 und M_2 dargestellt. Um die Übergangsenergie des gekoppelten Systems zu erhalten, ist die Schrödinger-Gleichung für den Grundzustand und den angeregten Zustand des Gesamtsystems zu lösen.

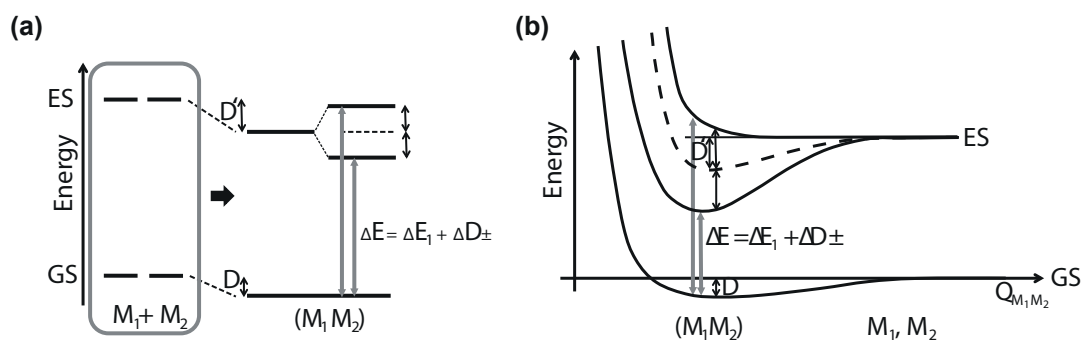


Abbildung 2.16: (a) Energieniveauschema von Grundzustand (GS) und angeregtem Zustand (ES) für ein System aus 2 Chromophoren M_1 und M_2 . Die Zustände auf der linken Seite entsprechen dem Fall nicht-wechselwirkender Chromophore mit Energie $E_1=E_2$, in der Mitte entsprechen sie dem einer Van der Waals-Wechselwirkung D bzw. D' und rechts dem einer zusätzlich Resonanzwechselwirkung β . (b) Im Falle, dass die Resonanzwechselwirkung im angeregten Zustand nur zu einer vernachlässigbaren Anziehung der beiden Chromophore führt, besitzen die Potentialkurven des Aggregats in GS und ES näherungsweise dieselben Kernkoordinaten. | aus [91]

⁶Der Begriff Aggregat wird in der Literatur in Verbindung mit konjugierten Polymeren teilweise als Synonym für ein Agglomerat von Ketten oder Chromophoren verwendet, bei dem nicht notwendigerweise elektronische Wechselwirkungen auftreten.

Für die Wellenfunktion des Grundzustands gilt

$$\Psi_g = \Psi_1 \Psi_2. \quad (2.12)$$

Der Hamilton-Operator ergibt sich aus den Beiträgen der nicht-wechselwirkenden Chromophore und einer Kopplung in Form eines Störpotentials \hat{V}_{12} :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12} \quad (2.13)$$

Damit ist die Energie im Grundzustand

$$E_g^\pm = E_1 + E_2 + D. \quad (2.14)$$

Der Parameter D entspricht, wie in Abb. 2.16a dargestellt, einer Energieerniedrigung des Gesamtsystems aufgrund der Van der Waals-Wechselwirkung. Ein analoges Vorgehen ist zur Bestimmung der Energie des angeregten Zustand notwendig. Für die Wellenfunktion des angeregten Zustands gilt bei identischen Chromophoren

$$\Psi_{\text{exc}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^* \right). \quad (2.15)$$

Mit dem Hamilton-Operator aus Gl. (2.13) ergibt sich die Energie im angeregten Zustand des Systems zu

$$E_{\text{exc}}^\pm = E_1^* + E_2 + D' \pm \beta. \quad (2.16)$$

D' entspricht in diesem Falle der Van der Waals-Wechselwirkung im angeregten Zustand, während β die sog. Resonanzwechselwirkung⁷ ist. Letztere bewirkt eine energetische Aufspaltung des angeregten Zustands. Zunächst soll allerdings vernachlässigt werden, dass die Resonanzwechselwirkung zu einer Anziehung beider Chromophore führt. Das heißt, die Kernkoordinaten, die anhand der Potentialkurven in Abb. 2.16b veranschaulicht sind, bleiben bei einem elektronischen Übergang näherungsweise gleich. Die Differenz von Gl. (2.16) und Gl. (2.14) liefert die in Abb. 2.16 eingezeichneten Übergangsenergien.

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_1 + \Delta D \pm \beta \quad (2.17)$$

Es existieren somit 2 Übergänge, die im Vergleich mit den beiden nicht-gekoppelten Chromophoren eine Rot- bzw. Blauverschiebung aufweisen. In Abhängigkeit der

⁷ β kann als Wechselwirkung der Überlappungsladungsdichte mit Molekül 1 oder 2 verstanden werden. Die Überlappungsladungsdichte ist bezogen auf den Grundzustand von Molekül 2 und den angeregten Zustand von Molekül 1.

geometrischen Anordnung der Chromophore zueinander existieren 2 Grenzfälle bei denen jeweils nur einer der Übergänge optisch erlaubt ist [91]:

- Bei einer kofacialen Anordnung ist nur der höherenergetische Übergang erlaubt; die Absorption ist blauverschoben. Da der angeregte Zustand in das untere Niveau relaxiert, ist die Emission verboten, kann aber durch leichte Missorientierung und/oder vibronische Kopplung im angeregten Zustand dennoch schwach sichtbar sein. Diese Situation wird als **H-Aggregat** bezeichnet. Eine entsprechende Anordnung ist außerdem dafür prädestiniert, Exzimer zu bilden (s. u.).
- Bei einer sequentiellen kollinearen und parallelen Anordnung ist nur der niederenergetische Übergang erlaubt; Absorption und Emission sind rotverschoben. Die Situation wird als **J-Aggregat** bezeichnet.

Es wird darauf hingewiesen, dass insbesondere in amorphen organischen Festkörpern beide Arten der Wechselwirkung in Konkurrenz zueinander stehen, wodurch sich Mischformen ergeben können [101, 102].

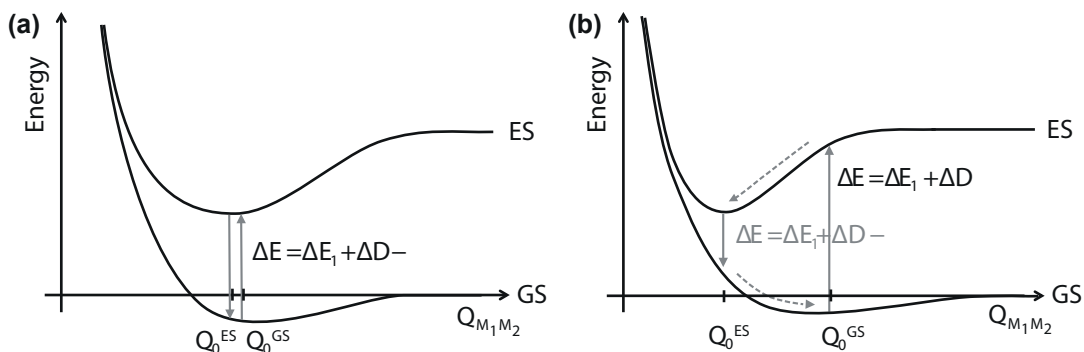


Abbildung 2.17: Potentialkurven zur Veranschaulichung der Gleichgewichtsgeometrie bei Aggregaten und Exzimeren. **(a)** Aggregat: Bei moderater Resonanzwechselwirkung β findet eine näherungsweise vernachlässigbare Verschiebung der Gleichgewichts-Kernkoordinaten Q_0 nach einem elektronischen Übergang statt. **(b)** Exzimer: Nach der Absorption findet aufgrund einer deutlichen Zunahme von β eine Anziehung der beiden Chromophore statt, d. h. die Kernkoordinaten Q verschieben sich zu kleineren Werten; der angeregte Zustand ist stabil. Nach der Emission findet eine Repulsion der beiden Chromophore statt; der Grundzustand ist nicht stabil. | Aus [91]

Die bisherigen Betrachtungen basieren darauf, dass die Resonanzwechselwirkung, wie bereits erwähnt, zu keiner deutlichen Veränderung der Kernkoordinate Q_0 des Aggregats im Grundzustand gegenüber der im angeregten Zustand führt. Eine Illustration der Potentialkurven für diese Annahme zeigt Abb. 2.17a. Konsequenterweise sind Absorptions- und Emissionsenergie näherungsweise gleich. Im Vergleich dazu zeigt Abb. 2.17b den Fall, bei dem die beiden Chromophore im Grundzustand

schwach miteinander wechselwirken und nach der Anregung eine deutliche Verschiebung der Koordinaten (Reorientierung der beiden Chromophore) aufgrund von starker Resonanzwechselwirkung auftritt. In diesem Fall wird das System aus beiden Chromophoren als **Exzimer** (von: excited dimer) bezeichnet. Während die Absorption näherungsweise der eines einzelnen Chromophors mit vibronischer Struktur entspricht, besitzt die Emission typischerweise keine vibronische Struktur. Es wird allerdings betont, dass es sich bei Aggregat und Exzimer erneut um Grenzfälle handelt, die die realen Wechselwirkungen möglicherweise nicht zutreffend zu beschreiben vermögen.

2.4.3 „Rote“ Emission und Phasenübergang bei MEH-PPV

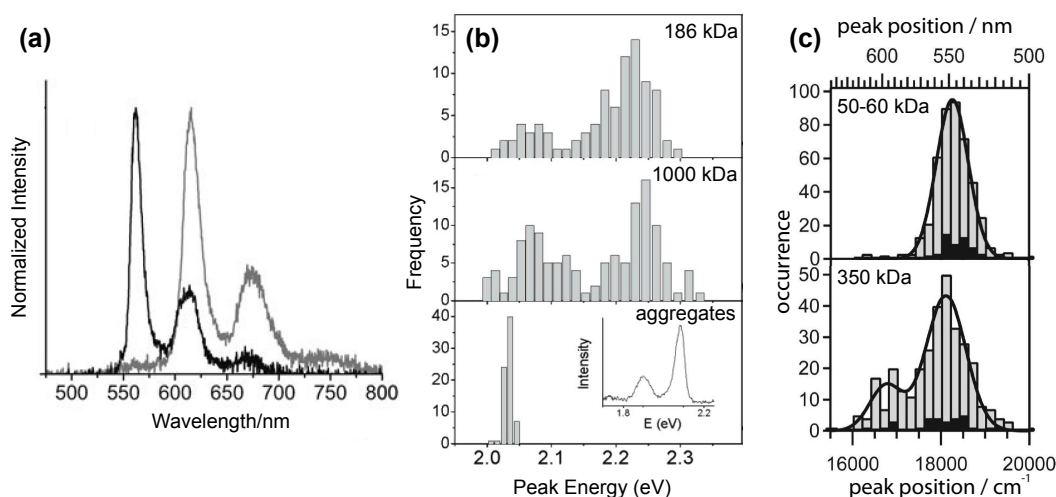


Abbildung 2.18: (a) Emissionsspektren mit „blauer“ und „roter“ Fluoreszenz von einzelnen MEH-PPV-Molekülen bei 20 K (aus [103]). (b) Verteilungen von Emissionsmaxima einzelner MEH-PPV-Moleküle (PMMA/Toluol) der angegebenen Molekülmassen sowie von „Aggregaten“ (PVA/Wasser) bei 20 K. Die eingesetzte Graphik zeigt ein Emissionsspektrum eines einzelnen Aggregats (aus [104]). (c) Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner MEH-PPV-Moleküle (PMMA/Toluol) der angegebenen Molekülmassen bei 1,2 K. | aus [41]).

Das konjugierte Polymer MEH-PPV wurde in der Vergangenheit umfassend mithilfe von Einzelmolekülspektroskopie bei Raum- [31, 49, 105] und Tieftemperatur [33, 35, 37, 38, 40–43, 103, 106] untersucht. Dabei wurde bei hohen Molmassen (M_w größer ~ 150 kDa) ⁸ eine bimodale Verteilung der Übergangsenergien mit einer „blauen“ und einer „roten“ Population beobachtet [40–42]. Exemplarische Spektren einzelner Ketten bei 20 K mit „blauer“ bzw. „roter“ Emission sind in

⁸Hierzu ist anzumerken, dass insbesondere, aber nicht ausschließlich, frühen Untersuchungen oft unfraktionierte MEH-PPV-Proben mit hohen Polydispersitätsindizes um 5–7 [42, 105, 107] zugrunde lagen.

Abb. 2.18a dargestellt. Für verschiedene Molekulargewichte sind Verteilungen der Emissionsmaxima in Abb. 2.18b,c gegenübergestellt, die die tendenzielle Zunahme der „roten“ Population mit der mittleren Molekülmasse nahelegen. Als Erklärung für diese „rote“ Emission wurde wiederholt das Vorliegen von irgendwie gearteten „Aggregaten“ vorgeschlagen [41, 107, 108]. Unklar war dabei, ob und in welcher Form die Aggregation mit einer elektronischen Wechselwirkung einhergeht. Zur Abgrenzung des Begriffs eines Aggregats, welches sich durch Agglomeration von Ketten(-abschnitten) bildet, vom Begriff des in Abschnitt 2.4.2.2 diskutierten Aggregats, das mit einer Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen einhergeht, wird für ersteres im Folgenden die Bezeichnung Agglomerat gewählt. Solche Agglomerate aus MEH-PPV-Ketten, die aus wässriger Lösung präpariert wurden, zeigten stark bevorzugt „rote“ Emission [109] genauso wie Proben, die durch Spincoating konzentrierter MEH-PPV-Lösungen präpariert wurden. Die Gruppe um I. Scheblykin schloss daraus, dass Agglomerate mehrerer Ketten eine notwendige Bedingung für „rote“ Emission sind [107, 110]. Demgegenüber wurde von M. Vacha und Mitarbeitern eine konträre These aufgestellt, nach der sich die „roten“ Chromophore in gestreckten Kettenabschnitten von elongierten Konformationen bilden [42]. Parallel zu der Untersuchung von spektralen Eigenschaften wurden auch polarisationsabhängige Experimente und Simulationen durchgeführt, die auf die Kettenkonformationen schließen ließen. Die vorliegenden Kettenkonformationen wurden als ungeordnete Defektknäuel und teilweise geordnete Defektzylinder charakterisiert [49, 90]. Neuere Untersuchungen deuteten sogar eher auf eine Stäbchenkonformation als einen Defektzylinder hin [53, 54].

Komplementäre Hinweise auf den Ursprung der „roten“ Subpopulation brachte die Aufnahme von Anregungsspektren der „roten“ Chromophore. Aufgrund der direkten Anregbarkeit der „roten“ Spezies konnte ein starker Exzimercharakter (vgl. Abschnitt 2.4.2.2) ausgeschlossen werden [43]. In polarisationsaufgelösten Anregungsspektren fand sich darüber hinaus eine ähnliche Orientierung aller „roten“ Chromophore in einzelnen Ketten [43, 111]. Daneben wurden für „rote“ und „blaue“ Chromophore ähnliche Fluoreszenzabklingzeiten sowie eine äußerst ähnliche vibronische Struktur der Emissionsspektren gefunden, was Exzimer ausschloss, aber auch Aggregate mit starker elektronischer Wechselwirkung im Grundzustand unwahrscheinlich erscheinen ließ. Die Beobachtungen deuteten somit eher auf längere Chromophore im Falle der „roten“ Population hin [43]. In Übereinstimmung mit dieser These wurde in einer quantenchemischen Studie beobachtet, dass eine hohe lokale Chromophordichte bei MEH-PPV nicht zu einer Delokalisierung des angeregten Zustands über mehrere Chromophore führt. Interessanterweise konnte

vielmehr eine Vergrößerung der mittleren Konjugationslänge gefunden werden, aus der eine Planarisierung von Kettenabschnitten resultiert [112]. Durch die Kombination dieser Befunde wurde ein Modell aufgestellt, nach dem in dicht gepackten Regionen der Kette – vereinbar mit der Konformation eines Defektzylinders – Packungseffekte auftreten, die zu einer Planarisierung von Kettenabschnitten führen. Somit werden Unterbrechungen der Konjugation aufgrund von Torsionen verringert. Das Resultat sind längere Chromophore, die einen erhöhten Ordnungsgrad aufweisen [43].

In ensemblespektroskopischen Untersuchungen von MEH-PPV wurden in Abhängigkeit des Lösungsmittels diskrete Emissionsmaxima beobachtet [113–115], die ähnlich zu denen der „blauen“ bzw. „roten“ Emission in Einzelmolekülstudien sind. Die Emissionsmaxima in Lösungen und Filmen sind allerdings durch die inhomogene (und bei Raumtemperatur zusätzlich thermische) Verbreiterung überlagert. Als Erklärung für die niederenergetische Emission war die Bildung von Agglomeraten vorgeschlagen worden, in denen die Ketten Einschränkungen der Torsionsfreiheitsgrade unterliegen [114].

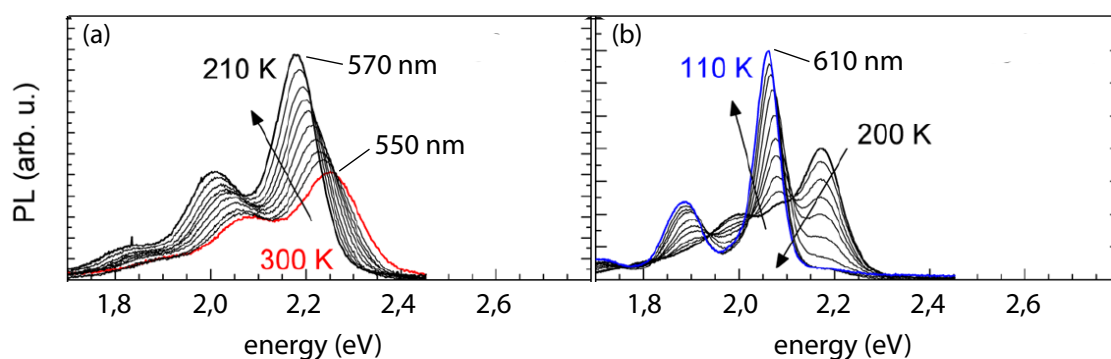


Abbildung 2.19: Emissionsspektren von MEH-PPV ($M_w=60$ kDa) in MeTHF-Lösung ($c=5 \cdot 10^{-6}$ mol Wiederholeinheiten/L) in Abhängigkeit der Temperatur. **(a)** Von 300 bis 210 K verschiebt sich zunächst das Emissionsmaximum. **(b)** Bei 200 K beginnt sich eine zusätzliche „rote“ Emission auszubilden, deren Maximum sich kaum verschiebt. Die zuvor dominante „blaue“ Bande verschwindet. | aus [45]

Bemerkenswerterweise wurde kürzlich von der Beobachtung einer roten Emissionsbande bei MEH-PPV in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur berichtet (siehe Abb. 2.19). Diese umfangreiche ensemblespektroskopische Studie in MeTHF-Lösung (Methyltetrahydrofuran) berichtet über die Entdeckung eines Phasenübergangs bei MEH-PPV von einer ungeordneten („blaue“) in eine geordnete („rote“) Phase [45]. Bei einer deutlichen Verringerung der Konzentration trat dieses Phänomen nicht auf, was die Autoren auf die Begünstigung der geordneten Phase bei vermehrten intermolekularen Wechselwirkungen (Agglomeration von mehreren individuellen Ketten der relativ kurzkettigen Fraktion ~ 60 kDa) schließen lässt. Neben der Temperatur

und der Konzentration wird auch die Solvatation durch das Lösungsmittel („Lösungsmittelqualität“) als Einfluss auf den Phasenübergang erwähnt. Obwohl durch *intermolekulare* Wechselwirkungen offenbar begünstigt, wird hervorgehoben, dass die emittierende Spezies *intramolekularer* Natur ist. Quantenchemische Rechnungen belegen laut den Autoren, dass in MEH-PPV eine planare Ausrichtung der Phenyleneinheiten durch Van der Waals-Wechselwirkungen energetisch günstig ist, wodurch sich längere Chromophore ausbilden können [112, 116]. Explizit ausgeschlossen werden in den parallel angeordneten Kettenabschnitten signifikante elektronische Wechselwirkungen der Chromophore im Sinne klassischer H-Aggregate, aufgrund der strukturierten vibronischen Merkmale beider Phasen sowie aufgrund ihres relativ geringen energetischen Unterschieds. Letzteres wird im Vergleich von MEH-PPV mit dem konjugierten Polymer P3HT⁹ deutlich, bei dem eine geordnete Phase existiert, die deutliche spektroskopische Eigenschaften von H-Aggregaten zeigt [45]. Neueste theoretische Studien weisen darauf hin, dass die „rote“ Phase von MEH-PPV quantenmechanisch formal mit dem kürzlich entwickelten Modell des HJ-Aggregats beschrieben werden kann, das darüber hinaus auch auf Polyacetylen und P3HT sowie möglicherweise auf weitere konjugierte Polymere anwendbar ist [102, 117].

Aufgrund der zuvor beschriebenen Beobachtungen ist es naheliegend, dass zwischen der Emission der „roten“ Phase in Lösung und der in Einzelmoleküluntersuchungen beobachteten „roten“ Chromophore eine enge Beziehung besteht. Daher sollen, um das Auftreten des Phasenübergangs mit dem Modell der „roten“ Chromophore zu verbinden, an dieser Stelle einige Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Proben von MEH-PPV in einem (flüssigen) organischen Lösungsmittel und in einer festen Matrix hervorgehoben werden:

Bei MEH-PPV in MeTHF-Lösung (laut den Autoren ein schlechtes Lösungsmittel für MEH-PPV) wurde eine langsame Abkühlung der Probe durchgeführt, wodurch sich die Konformationen der Ketten dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand annähern können [45]. Dieser bedeutet in dem konkreten Fall, dass einerseits enthalpisch günstige Interaktionen von Kettensegmenten untereinander stattfinden. Hierdurch werden Wechselwirkungen mit dem (schlechten) Lösungsmittel minimiert. Andererseits bedeutet eine solche geordnete Anordnung der Kette eine Reduzierung der Entropie.

Bei MEH-PPV-Ketten in einer festen Matrix erscheinen umfassende Konformationswechsel durch Temperaturänderungen unwahrscheinlich. Die Bildung von „roten“

⁹Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)

Chromophoren und damit der Phasenübergang wird daher beim verwendeten Spincoating-Verfahren (siehe Abschnitt 3.3) durch das Verdampfen des Lösungsmittels hervorgerufen und nicht durch Abkühlung. Dieser Vorgang bewirkt sowohl einen Kollaps der Knäuel durch Volumenreduktion („Eindampfen“) als auch eine Änderung der Umgebung (Überschuss Toluol→Überschuss Matrixpolymer), die gleichzeitig einen Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand darstellt. Diesem Umgebungswechsel müsste die Kettenkonformation zum Erhalt des thermodynamischen Gleichgewichtszustands folgen. Untersuchungen bei denen Proben nach dem Spincoating einem Lösungsmitteldampf ausgesetzt wurden (solvent vapour annealing, SVA) haben gezeigt, dass die MEH-PPV-Ketten nicht in der thermodynamischen Gleichgewichtskonformation vorliegen [55]. Das heißt beim Spincoating wird eine Übergangskonformation „eingefroren“, die eine Kette zwischen dem Gleichgewichtszustand in flüssiger Lösung und dem Gleichgewichtszustand in fester Matrix durchläuft. Während dieses Vorgangs ändert sich die Dichte des Knäuels, die als lokale Konzentration von Kettensegmenten aufgefasst werden kann. Mit steigender Molekülmasse wächst die Dichte an Segmenten und damit die enthalpische Triebkraft, sodass in einem MEH-PPV-Knäuel lokal geordnete Bereiche zustande kommen. Eine kürzlich vorgestellte Studie berichtet über ebendiese Begünstigung des Phasenübergangs mit steigender Molekülmasse bei dem konjugierten Polymer P3HT [118]. Demgegenüber ist bei kurzen Ketten eine geordnete Faltung behindert. Damit in Übereinstimmung ist die Beobachtung, dass in Einzelmolekülstudien unterhalb von 100 kDa keine bimodale Verteilung auftrat [41] und in der Publikation von Köhler et al. bei einer Molekülmasse von 60 kDa eine Mindestkonzentration (zur Agglomeration mehrerer Ketten) nötig war um den Phasenübergang zu beobachten.

3

Experimentelles

3.1 Aufbau des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops

Die Experimente in der vorliegenden Arbeit wurden an einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop mit Badkryostat durchgeführt. Das Mikroskop wurde in seiner ursprünglichen Form von F. Kulzer konstruiert und später von T. Christ und F. A. Feist erweitert. Für eine umfassendere Erläuterung der einzelnen Komponenten sei auf die entsprechenden Dissertationen verwiesen [44, 119, 120]. Der Aufbau des Mikroskops ist in Abb. 3.1 dargestellt. Das Herzstück der Apparatur bildet ein Kryostat, in dem die Probe in flüssiges Helium eingetaucht ist. Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels wird ein Vakuum angelegt, um so die Temperatur auf 1,2 K zu erniedrigen.

3.1.1 Anregungsstrahlengang

Als Anregungslichtquelle kann das Licht eines beliebigen Lasers verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden für die Wellenlänge 488 nm wahlweise ein optisch gepumpter Halbleiter-Laser (*Coherent Sapphire 488 LP*, 50 mW) oder die

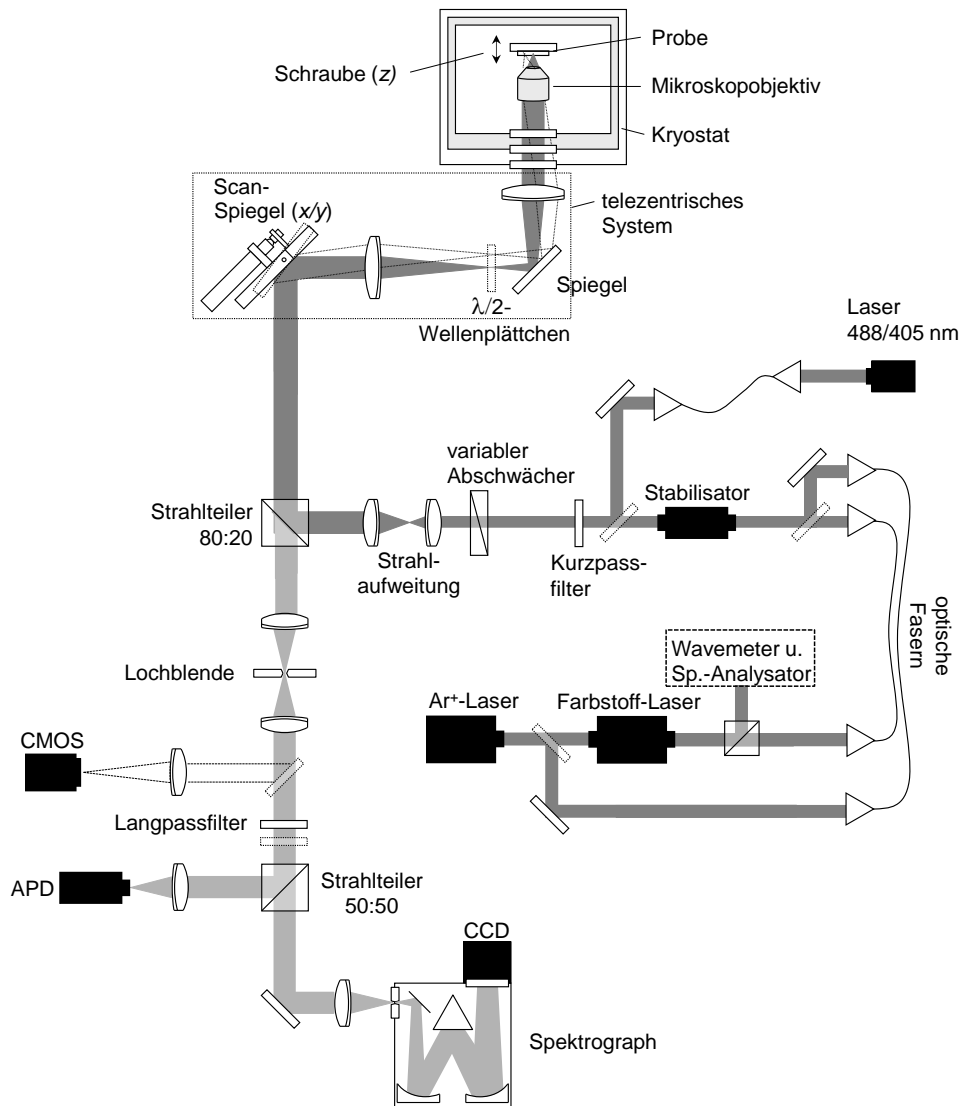


Abbildung 3.1: Aufbau des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops. Nach [44]

Tabelle 3.1: Verwendete Anregungslichtquellen und zugehörige optische Filter im Anregungs- und Detektionsstrahlengang.

Emissionsspektroskopie					
Laser	λ / nm	Filter (Anregung)	Filter (Detektion)	Experiment	
Photonic Products oder Coherent Cube	405	AHF MaxDiode 405/10 und Zeiss BP390-420	AHF HQ420 LP	HBC-6PMI, LPPentP	
Coherent Sapphire oder Sabre DBW15	488	Semrock LL488	Semrock LP488	MEH-PPV, HBC-6PMI	
Anregungsspektroskopie					
Laserfarbstoff	λ / nm	Filter (Anregung)	Filter (Detektion)	Experiment	
Stilben 3	~420-450	Semrock FF01-417/60	Semrock LP02-458RU	LPPentP	
Cumarin 334	~505-550	Chroma HQ532/70	Semrock LP568RU	MEH-PPV, HBC-6PMI	
Rhodamin 6G	~565-620	Semrock SP633	Semrock LP633	MEH-PPV	

488-nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers (*Coherent Sabre DBW 15*) verwendet. Für die Wellenlänge 405 nm kamen Diodenlaser (entweder ein *Coherent Cube* oder *Photonic Products* 4 mW, temperaturstabilisiert) zum Einsatz. Das Licht des jeweiligen Anregungslasers wird zunächst durch eine polarisationserhaltende Singlemode-Glasfaser geleitet, um eine räumliche Flexibilität des Laserstandorts zu schaffen und ein möglichst radialsymmetrisches Gauß-förmiges Strahlprofil zu erhalten. Ein optischer Kurz- bzw. Bandpassfilter (siehe Tab. 3.1) beseitigt anschließend unerwünschtes längerwelliges Licht („Faserfluoreszenz“). Bei Verwendung des Farbstofflasers muss die Intensität des Anregungsstrahls stabilisiert werden. Dies ist insbesondere bei der Detektion von Anregungsspektren (s. u.) von Bedeutung, da sich die optische Ausgangsleistung des Lasers mit der Wellenlänge ändert. Die Anregungsleistung kann mit einem Intensitätsstabilisator (*Cambridge Research & Instrumentation LS-100-VIS*), der eine geregelte Pockels-Zelle in Kombination mit einem Polarisator beinhaltet, konstant gehalten werden. Die Intensität des Anregungslichts kann mithilfe eines variablen Keilabschwächers und einem Intensitätsmessgerät (Powermeter, *Melles Griot 13PDC001* bzw. *Thorlabs PM100*) eingestellt werden. Ferner kann das Anregungslicht bei Bedarf mit einem elektrisch gesteuerten Shutter vom Eintritt in das eigentliche Mikroskop gehindert werden. Der Strahl wird mit einer Kombination zweier Objektive aufgeweitet, um die Eintrittsapertur des Mikroskopobjektivs voll auszuleuchten und somit ein bestmögliches räumliches Auflösungsvermögen zu gewährleisten. Als Strahlteiler wurde entweder ein Plättchen (*Linos Transflex R10*) verwendet oder ein Würfel (*Linos Typ 746908*). Der vom Strahlteiler reflektierte Strahl ($\sim 20\%$ der Intensität) wird mit einem Scanspiegel, über die Probe gerastert (Laser-scannendes Prinzip). Der Scanspiegel wird in 2 Achsen (x/y) von Schrittmotoren getrieben, die mithilfe eines Motorcontrollers (*Newport ESP300*) über eine Softwareroutine („ScanUniversal“ in *National Instruments LabVIEW*, programmiert von F. Kulzer) angesteuert werden. Um die Objektivapertur über einen möglichst weiten Verkipfungsbereich des Spiegels zu treffen, dient ein sog. telezentrisches System: Über eine Linse, einen Spiegel und eine weitere Linse gelangt das Anregungslicht in den optischen Kryostaten (*Janis Research Company SVT-10CNDT*), in dem sich Objektiv und Probe befinden. Als Objektiv wurde ein eigentlich für Raumtemperatur konzipiertes Modell (*Melles Griot 01F OAS017*, $60\times$, $NA=0,85$, $f=2,9$ mm, Arbeitsabstand 0,45 mm) verwendet, welches vor der Probe am unteren Ende eines Probenstabs befestigt ist. Mit Hilfe einer Verstellerschraube am oberen Endes des Stabs, kann die Probe relativ zum Objektiv bewegt werden, um sie in dessen Brennpunkt zu verschieben.

Entscheidend für die Anregungsrate eines Moleküls ist die Anregungsleistungs-

dichte im Fokus des Mikroskops. Die Flächenleistungsdichte I_{exc} am Probenort (im Folgenden als „Anregungsintensität“ bezeichnet) lässt sich nach Gl. (3.1) berechnen [119].

$$I_{\text{exc}} = \frac{4 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{P_{\text{exc}}}{\omega^2} \cdot T_{\text{cryo}} T_{\text{obj}} R_{\text{bs}} T_{\text{opt}} T_{\lambda/2} \quad (3.1)$$

P_{exc} ist die gemessene Leistung am Ort des Powermeters und ω_{FWHM} die laterale Halbwertsbreite des Fokus auf der Probe. ω_{FWHM} kann anhand der Halbwertsbreite der Fluoreszenz-Spots auf Fluoreszenzbildern durch Anpassung einer Gauß-Funktion bestimmt werden. T_{cryo} und T_{obj} bezeichnen die Transmissionen der Kryostatfenster und des Mikroskopobjektivs. R_{bs} ist die Reflektivität des Strahlteilers und $T_{\lambda/2}$ die Transmission eines optional verwendeten $\lambda/2$ -Wellenplättchens. T_{opt} fasst alle weiteren Beiträge zusammen, welche die Anregungsintensität beeinflussen (Transmission von Linsen, Blenden sowie Reflektivitäten von Spiegeln).

Die Transmission des Mikroskopobjektivs ist eine Funktion von λ_{exc} und lässt sich durch ein Polynom zweiten Grades beschreiben, welches in Abb. 3.2 graphisch dargestellt ist [44]. Die Transmission bei den Wellenlängen 405 und 488 nm wurden im Rahmen dieser Arbeit überprüft und konnten im Rahmen des Messfehlers verifiziert werden.

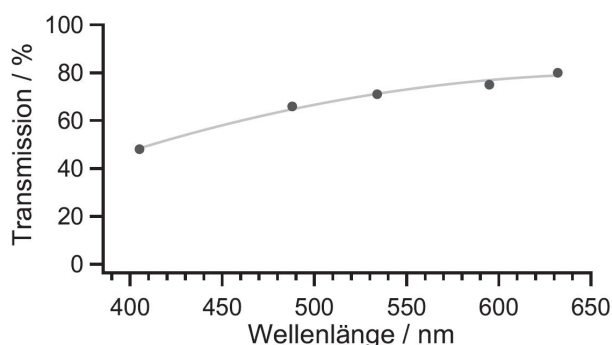


Abbildung 3.2: Gemessene Transmission des Mikroskopobjektivs in Abhängigkeit der Wellenlänge. An die Messpunkte wurde ein Polynom zweiten Grades angepasst. Aus [44].

3.1.2 Detektionsstrahlengang

Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird durch dasselbe Objektiv eingesammelt und auf zuvor genanntem Weg bis zum Strahlteiler zurückgeleitet, der $\sim 80\%$ des Strahls transmittiert. Zur Realisierung des konfokalen Prinzips (siehe Abschnitt 2.2.1) wird das Licht durch eine Lochblende (Pinhole, $d=50 \mu\text{m}$), die sich im gemeinsamen Brennpunkt zweier Linsen befindet, räumlich gefiltert. Über

einen klappbaren Spiegel konnte der Strahl bei Bedarf auf eine CMOS-Kamera (*The Imaging Source* DMK 72BUC02) umgelenkt werden. Diese half dabei, anhand des Reflexes des Anregungslichts von der Probe diese in den Brennpunkt des Objektivs bewegen zu können. Ein Langpassfilter (siehe Tab. 3.1) unterdrückte das Anregungslicht im weiteren Detektionspfad, in dem das Licht von einem Strahlteilerwürfel (*Edmunds* 47-122) mit polarisationsunabhängigem Verhalten im Verhältnis 50:50 aufgeteilt wurde. Die Detektion der Fluoreszenz-Zählrate als Funktion der Zeit (Fluoreszenzzeitspur) ermöglichte eine Lawinen-Photodiode (avalanche photo diode, APD; *Laser Components* SPCM-AQR-14 bzw. COUNT-20B). Die APD diente darüber hinaus auch als Detektor für die Aufnahme von Anregungsspektren (s. u.). Emissionsspektren wurden mithilfe eines Spektrographen (*Acton Research Corporation* Spectra Pro-500i) aufgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Dispersionsgitter (*Newport, Richardson Gratings*, 150 bzw. 1800 Linien, $\lambda_{\text{blaze}} = 500 \text{ nm}$) verwendet, die einen niedrig- bzw. einen hochauflösenden Modus¹ ermöglichen. Als Spektrographenkamera kam zunächst eine Flüssigstickstoff-, später eine Peltier-gekühlte CCD-Kamera (*Princeton Instruments* LN1100PB, 1100×330 Pixel bzw. *Andor Newton* DU970N-BV, 1600×200 Pixel) zum Einsatz.

3.1.3 Farbstofflaser und Diagnostik

Für die Detektion von Anregungsspektren kam ein verstimmbarer Farbstofflaser (*Coherent* 899-01) zum Einsatz. Dieser wurde optisch durch einen Argon-Ionenlaser (*Coherent* Sabre DBW 15) gepumpt. Beim aktiven Medium des Farbstofflasers handelt es sich um eine Lösung eines organischen Farbstoffs (hier: Rhodamin 6G, Cumarin 334 oder Stilben 3). Für weitere Informationen über den Farbstofflaser [44, 119] und die genannten Farbstoffe [44, 61] wird auf andere Arbeiten verwiesen. Die Farbstofflösung wird mit einem Druck von etwa 3 bar durch eine flache Düse gespritzt, was zu einem laminar fließenden Farbstoffstrahl (dye jet) führt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Farbstofflösung kontinuierlich umgewälzt wird und so Tripletbesetzung, thermischer Belastung sowie photochemischen Prozessen entgegengewirkt werden kann. Im dye jet wird durch optisches Pumpen eine Besetzungsinversion erzeugt. Damit diese nicht ungleichmäßig entlang der optischen Achse abgebaut wird (spatial hole burning) und somit keine unerwünschten Modensprünge auftreten, verfügt der Laser über einen Ringresonator, der stehende

¹Die spezifizierten Auflösungen betragen: 20 cm^{-1} (niedrig) bzw. 2 cm^{-1} (hoch). Für den hochauflösenden Modus wurde die Auflösung mithilfe der bekannten Linienbreite des Farbstofflasers ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) im Spektralbereich von 420–450 nm überprüft und zu $1,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Wellen verhindert. Die unerwünschte beider Umlaufrichtungen im Resonator wird durch eine optische Diode (basierend auf einem Faraday-Rotator) unterdrückt.

Die Wellenlänge kann mithilfe eines 3-Platten-Lyot-Filters im Bereich der jeweiligen Farbstoffemission quasikontinuierlich verstimmt werden. Dazu wird der Filter um die Achse senkrecht zu seiner Flächennormalen mit einem Motor (*Newport CMA-25CCCL*) verdreht. Die Wellenlänge wurde einerseits über die Motorstellung anhand einer zuvor aufgenommenen Eichkurve errechnet, andererseits durch Einkopplung eines Teils des Strahls in ein Wavemeter (*High Finesse WS5/512*) gemessen.

Die spektralen Linienbreite des Farbstofflasers bestimmt das spektrale Auflösungsvermögen in den Anregungsspektren. Die Kenntnis der spektralen Linienbreite ist daher von entscheidender Bedeutung. Zur Bestimmung der spektralen Linienbreite des Farbstofflasers wurde ein Spektrumanalysator (*Coherent, Model 240*) verwendet. Dieser besteht aus einem konfokalen Fabry-Pérot-Interferometer und einer Photodiode. Einer der beiden sphärischen Spiegel, die den Resonator bilden, ist auf einen Piezokristall montiert, der eine Modulation der Resonatorlänge mit der Frequenz 1 kHz gestattet. Eine ausführlichere Beschreibung zur Funktionsweise des Spektrumanalysators befindet sich in der Literatur [44]. Das Gerät verfügt über 2 Messmodi: (i) Bei einer konstanten Wellenlänge wird die Resonanzbedingung durch Modulation des Piezos aufgrund der sich ändernden Resonatorlänge erfüllt. (ii) Bei kontinuierlicher Verstimmung der Wellenlänge wird die Resonanzbedingung auch ohne Modulation des Piezos erfüllt (Der Piezo muss deaktiviert werden).

Für die Linienbreite des Farbstofflasers gibt der Hersteller lediglich einen typischen Wert von < 2 GHz [121] an, dessen Einhaltung verifiziert wurde (siehe hierzu [44]). Allerdings gilt dieser Wert für eine konstante Wellenlänge und besitzt daher eine geringe Aussagekraft über die Linienbreite während der Verstimmung, die zur Aufnahme eines Anregungsspektrums notwendig ist. Eine Verstimmung der Laserwellenlänge (wie bei der Aufnahme von Anregungsspektren) entspricht einer kontinuierlichen Änderung des Laserresonators, weshalb ein ständiger Übertrag der Intensität von einer Mode auf eine benachbarte stattfindet (Der Modenabstand beträgt ca. 180 MHz). Dadurch erhöht sich die Laserlinienbreite. Die Bestimmung der spektralen Linienbreite während der Verstimmung ist durch Verwendung von Modus (ii) des Spektrumanalysators möglich. Für die Finesse (> 100 [122]) und die damit verbundene spektrale Auflösung (0,3 GHz [122], genauere Erläuterungen siehe [44]) des Spektrumanalysators wiederum ist die Verwendung eines zum Wellenlängenbereich passenden (d. h. hoch reflektierenden) Spiegelsatzes (450–550 bzw. 550–650 nm) entscheidend. Für die Farbstoffe Cumarin 334 und Stilben

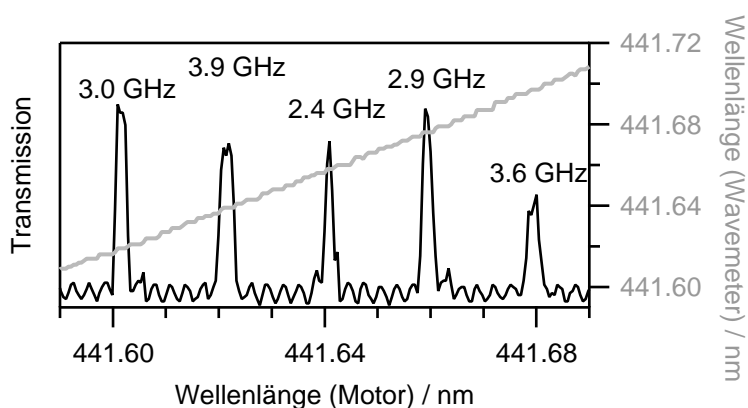


Abbildung 3.3: Transmissionssignal des Spektrumanalysators (—) für den Laserfarbstoff Stilben 3 während der Verstimmung der Wellenlänge. Die Transmissionen liegen in regelmäßigen Abständen von ca. 30 GHz. Die mittels Wavemeter gemessenen Wellenlängen (---) lassen auf die Abwesenheit von Diskontinuitäten schließen (erkennbare Stufen entsprechen der instrumentellen Auflösung von 3 GHz). Die angegebenen spektralen Linienbreiten wurden durch Gauß-Anpassungen ermittelt.

3 ist der Spiegelsatz für den erstgenannten Bereich zu verwenden, für Rhodamin 6G der des zweiten.²

Abb. 3.3 zeigt eine Analyse der spektralen Laserlinienbreite des Farbstofflasers mit dem Farbstoff Stilben 3 während der Verstimmung der Wellenlänge. Die ermittelten Laserlinienbreiten (~ 3 GHz bzw. $0,1 \text{ cm}^{-1}$) entsprechen den Werten, die auch in den Experimenten mit Cumarin 334 [61] und Rhodamin 6G [44] beobachtet wurden. Die Transmissionssignale liegen in gleichmäßigen Abständen von 30 GHz, was dem Abstand von 2 aufeinander folgenden Transmissionen des Spektrumanalysators entspricht. Die Auftragung der mittels Wavemeter gemessenen Wellenlänge gegen die auf Basis der Kalibriergeraden erwarteten ergibt einen linearen Verlauf. Dieses Verhalten deutet auf eine kontinuierliche Verstimmung ohne größere spektrale Sprünge (im Rahmen der Messgenauigkeit von Spektrumanalysator und Wavemeter) hin.

3.1.4 Detektion von Anregungsspektren

Für die Aufnahme von Anregungsspektren wird die Wellenlänge des Farbstofflasers, wie bereits erwähnt, kontinuierlich verstimmt. Dazu wird mithilfe einer Softwareroutine („Broadband“ bzw. „Broadband2“, programmiert in *International Instruments* LabVIEW von F. Kulzer, erweitert von U. Wannek und später komplett

²Da die maximal erzielbare Auflösung des Analysators bei etwa 0,3 GHz liegt, kann die etwa eine Größenordnung breitere Laserlinie auch noch etwas außerhalb des spezifizierten Wellenlängenbereichs des Spiegelsatzes bestimmt werden.

überarbeitet von C. Erker) auf dem Messcomputer über einen Motorcontroller (*Newport ESP300*) der Stellmotor des Lyot-Filters angesteuert. Um eine bestimmte, konstante Verstimmungsgeschwindigkeit zu erreichen, wird in der Software ein Wellenlängenintervall, eine Anzahl an Datenpunkten und eine Integrationszeit pro Datenpunkt vorgegeben. Während die Wellenlänge verstimmt wird, zeichnet die Software die Zählrate der APD, die über ein Echtzeit-Rechnersystem (*Jäger ADwin-Gold*) mit dem PC verbunden ist, auf. Das spektrale Auflösungsvermögen in den Anregungsspektren ist, bei Verwendung genügend kleiner Integrationschritte, durch die spektrale Linienbreite des Farbstofflasers gegeben.

3.1.4.1 Polarisationsaufgelöste Anregungsspektren

Um polarisationsaufgelöste Anregungsspektren aufnehmen zu können, wurde die lineare Polarisation des Anregungsstrahls schrittweise manuell gedreht. Dazu wurde ein $\lambda/2$ -Wellenplättchen (*Thorlabs* Breitband 450–800 nm) in den Fokus des telezentrischen Systems eingebracht. Diese Position des Einbaus minimiert negative Effekte aufgrund der Polarisationsabhängigkeit der Apparatur. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird bei Transmission durch den Strahlteiler beeinflusst, da dieser für senkrechte Polarisation eine Transmission von 77 % und für horizontale Polarisation von 97 % besitzt. Neben dieser Polarisationsabhängigkeit tritt eine teilweise Depolarisation der vom Mikroskopobjektiv eingesammelten Fluoreszenz auf. Der Effekt liegt darin begründet, dass die Polarisationskomponente der Fluoreszenz parallel zur optischen Achse teilweise gedreht wird [86, 123]. Dieser Effekt nimmt mit der numerischen Apertur des Objektivs zu. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Luftobjektiv über eine relativ geringe NA von 0,85 im Vergleich zu Ölimmersionsobjektiven ($NA \approx 1,4$) verfügt, kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Eine Änderung der Polarisation durch Verdrehen des $\lambda/2$ -Plättchens führte zu Unterschieden in der Anregungsintensität von $<5\%$ am Ort des Mikroskopobjektivs. Am selben Ort betrug die Intensität der gewünschten Polarisation mindestens 97 % der Gesamtanregungsintensität.

3.2 Untersuchte Verbindungen

3.2.1 MEH-PPV

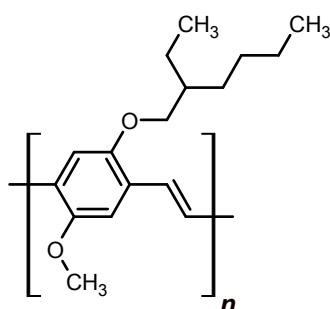


Abbildung 3.4: Chemische Strukturformel des konjugierten Polymers MEH-PPV, Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinyle]. Die molare Masse der Wiederholeinheit beträgt 260,37 g/mol.

Die Strukturformel von Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinyle] (MEH-PPV) ist in Abb. 3.4 dargestellt. Den untersuchten Proben lagen die in Tab. 3.2 aufgeführten Ausgangssubstanzen zugrunde. Zugunsten einer einfachen Vergleichbarkeit mit vorausgegangenen Untersuchungen wurde die von F. A. Feist eingeführte Bezeichnungsweise beibehalten [44].

Tabelle 3.2: Ausgangssubstanzen für die nachfolgende Fraktionierung mittels GPC

Bezeichnung	Hersteller	M_n / kDa	PD
A	<i>Sigma-Aldrich</i> (Art.-Nr. 541443)	40-70 ^a	~ 6 ^a
B	<i>Sigma-Aldrich</i> (Art.-Nr. 536512)	150-250 ^a	~ 5 ^a
C	<i>Merck OLED</i>	304 ^b	3,52 ^b

^a Herstellerangabe. ^b gemessen gegen PS-Standard.

Um charakteristische Beobachtungen bei der Untersuchung der Substanzen in Beziehung zum Molekulargewicht setzen zu können, war eine Fraktionierung der stark polydispersen Ausgangssubstanzen (siehe PD in Tab. 3.2) notwendig. Verschiedene Molekulargewichte geringer Polydispersität wurden durch eine Fraktionierung mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gewonnen. Dazu wurden zunächst 3-6 g/L der Ausgangssubstanz in THF³ gelöst, von denen 20 μ L eluiert wurden. Der Volumenstrom durch die Säule betrug 1 mL/min. Nach der Bestimmung des Chromatogramms einer Ausgangssubstanz konnte ein gewünschtes Molekulargewicht

³Das THF wurde zuvor mithilfe eines Rotationsverdampfers destilliert, um den Stabilisator abzutrennen.

durch Auswahl des entsprechenden Zeitbereichs ($\Delta t = 1$ min) selektiert werden. Die erhaltenen Fraktionen wurden anschließend zur Kontrolle erneut eluiert, um sie zu analysieren. Die Konzentration kann über den Flächenanteil der jeweiligen Fraktion am Gesamtchromatogramm errechnet werden. Typische Konzentrationen nach der Fraktionierung lagen um $1 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Die Fraktionierungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Schmidt von E. Wächtersbach durchgeführt.

Da es sich bei der GPC um eine Relativmethode handelt, muss zur Kalibrierung ein Standard verwendet werden.⁴ Die Kalibrierung der Chromatographiesäulen war gegen den Standard Polystyrol (PS) durchgeführt worden. Dies hat zur Folge, dass bei einem relativ zu PS steifen Polymer wie MEH-PPV das Molekulargewicht überschätzt wird. Daher wurde eine GPC-Analyse verschiedener Fraktionen unter Vermittlung von Prof. Dr. F. Laquai am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz gegen Polyparaphenylen (PPP) als Standard durchgeführt. Da es sich bei PPP ebenfalls um ein konjugiertes und somit in seiner Flexibilität eingeschränktes Polymer – vergleichbar zu MEH-PPV – handelt, stellte es einen geeigneteren Standard als PS dar. Die gegen PS- und PPP-Standard bestimmten Molekülmassen sind Tab. 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Mittels GPC fraktionierte Molekulargewichte von MEH-PPV. Die Charakterisierung erfolgte sowohl mit Kalibrierung gegen PS- als auch PPP-Standard. Die Anzahl der Chromophore ergibt sich auf Basis ihrer Länge von 10–15 Wiederholeinheiten und ob M_n^{PPP} oder M_w^{PPP} zugrunde gelegt wird.

Bezeichnung	M_w^{PS} / kDa	PD ^{PS}	M_w^{PPP} / kDa	PD ^{PPP}	Anz. Chr. / Kette
Mw1 ^a	9,4	1,1	8,7	1,2	~ 2 – 3
Mw2 ^a	60,0	1,1	29,4	1,2	~ 8 – 11
Mw3 ^a	496,9	1,1	195,5	1,1	~ 50 – 75
Mw4 ^b	1620	1,27	~ 648 ^c	–	~ 108 – 162
"	1860	1,34	~ 744 ^c	–	~ 124 – 186

^a Aus [44]. ^b In zwei verschiedenen GPC-Fraktionierungen wurden ähnliche Fraktionen erhalten.

^c Abschätzung anhand GPC-Analyse einer ähnl. Molmasse: $M_w^{\text{PS}}/M_w^{\text{PPP}} = 2165 \text{ kDa}/860 \text{ kDa} = 2,5$.

In Abb. 3.5 sind Absorptions- und Emissionsspektren der Ausgangssubstanz A und der Fraktion Mw4 (s. Tab. 3.2) in Toluol dargestellt. Die Spektren weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

Ferner wurde für das höchste Molekulargewicht eine Messung des hydrodynamischen

⁴Bei der GPC erfolgt eine Auftrennung des Eluenten nach hydrodynamischen Radii (bzw. Diffusionskoeffizienten) beim Fluss durch eine stationäre Phase in einer Säule.

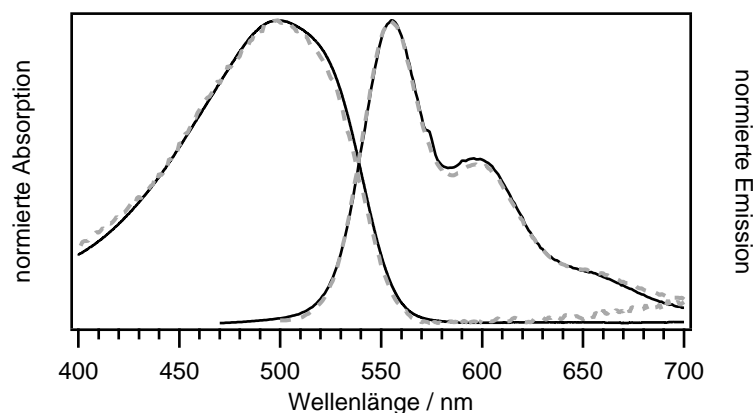


Abbildung 3.5: Ensembleabsorptions- und -emissionspektren von MEH-PPV in Toluol. Die Spektren der Ausgangssubstanz A (—) mit nominell $M_w^{\text{PS}} = 40 - 70$ kDa [44] und der Fraktion Mw4 (---) mit $M_w^{\text{PS}} = 1700$ kDa [124] unterschieden sich nicht signifikant.

schen Radius⁵ mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (fluorescence correlation spectroscopy, FCS) in der Arbeitsgruppe von Dr. K. Koynov am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Die Untersuchungen wurden etwa ein Jahr nach der Fraktionierung an Lösungen mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-10}$ mol/L durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4: Hydrodynamische Radii für MEH-PPV der Molmasse Mw4. Die Radii wurden anhand einer FCS-Messung ermittelt und in Abhängigkeit des Lösungsmittels bestimmt.

$M_w^{\text{PS}} / \text{kDa}$	$R_h^{\text{Toluol}} / \text{nm}$	$R_h^{\text{CHCl}_3} / \text{nm}$
1620	13,1	16,5
1860	8,9	19,7

⁵Der hydrodynamische Radius ist der Radius einer Kugel, welche denselben Diffusionskoeffizienten besitzt wie die untersuchten Teilchen.

3.2.2 LPPentP

Das konjugierte Polymer Poly(ladder-type Pentaphenylen), LPPentP, dessen Struktur in Abb. 3.6a dargestellt ist, besitzt eine im Vergleich zu MEH-PPV deutlich steifere Hauptkette aufgrund der leiterartigen Verbrückungen. Dieses Polymer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) synthetisiert [125]. Die Molmasse der Substanz beträgt $M_w^{\text{PPP}} = 57056$ Da bzw. $M_n^{\text{PPP}} = 27824$ Da, entsprechend einem Polydispersitätsindex von 2,1. Die Ensemblespektren der Verbindung in Toluol sind in Abb. 3.6b dargestellt. Die ausgeprägtere vibronische Struktur (insbesondere des Absorptionsspektrums) im Vergleich zu MEH-PPV liegt in der bereits oben beschriebenen geringeren strukturellen Flexibilität des LPPentPs begründet [44, 94].

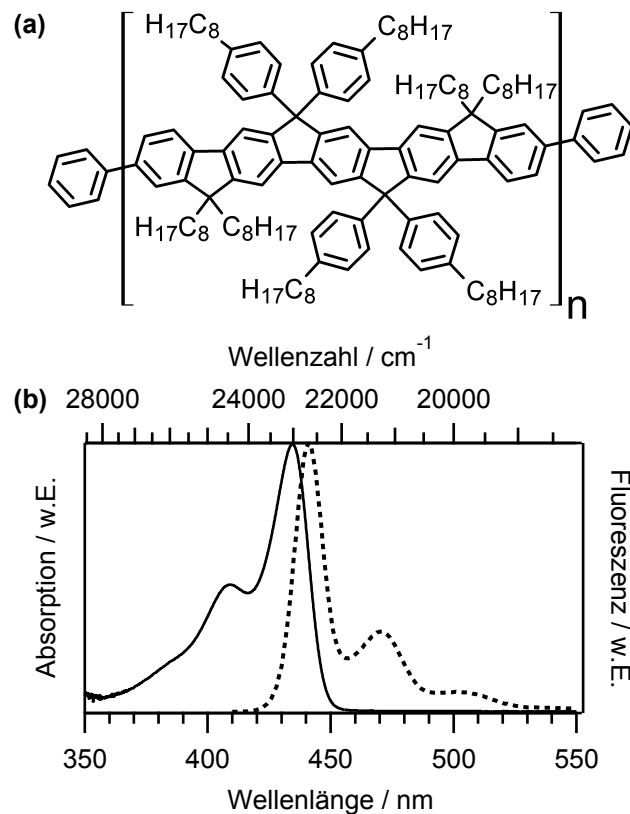


Abbildung 3.6: (a) Chemische Strukturformel des konjugierten Polymers LPPentP, Poly[ladder-type Pentaphenylene]. Die molare Masse der Wiederholeinheit beträgt 1630,6 g/mol. (b) Ensembleabsorptions- (—) und -emissionsspektrum (···) von LPPentP in Toluol. | aus [126]

3.2.3 HBC-6PMI

Die Strukturformel von HBC-6PMI ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Verbindung besteht aus einem HBC-Kern (Hexa-*peri*-Hexabenzocoronen) an den 6 Perylenmonoimid-Einheiten (pP-PMI; pP=2,6-Diisopropyl-phenyl) über molekulare Abstandshalter (substituierte Terphenylen-Einheiten) gebunden sind. Die Substanz wurde ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) synthetisiert [127].

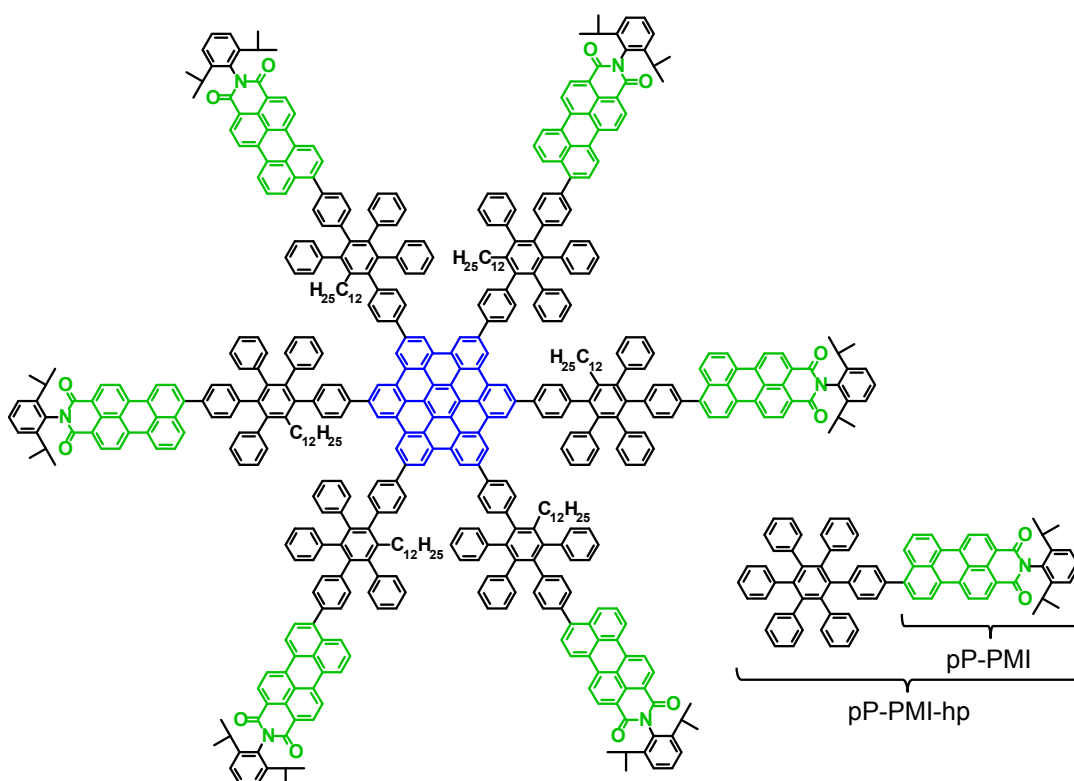


Abbildung 3.7: Chemische Strukturformeln des Multichromophors HBC-6PMI sowie der Basischromophore pP-PMI (pP=2,6-Diisopropyl-phenyl) und pP-PMI-hp (hp=Hexaphenylbenzol; hp entspricht der molekularen Brücke, bei der lediglich ein Phenyl-Rest durch einen Dodecyl-Rest substituiert ist.). Die molare Masse von HBC-6PMI beträgt 7149 g/mol.

Die Ensembleabsorptions- und -emissionsspektren in Toluol sind in Abb. 3.8 dargestellt. Zum Vergleich sind die in der Intensität 6-fach vergrößerten Spektren des Basischromophors pP-PMI abgebildet, an den eine Hexaphenylbenzol-Einheit (hp) gebunden war. Die sehr ähnliche Intensität der Spektren von HBC-6PMI und $6 \times$ pP-PMI-hp lässt auf eine vollständige Umsetzung bei der Synthese schließen.

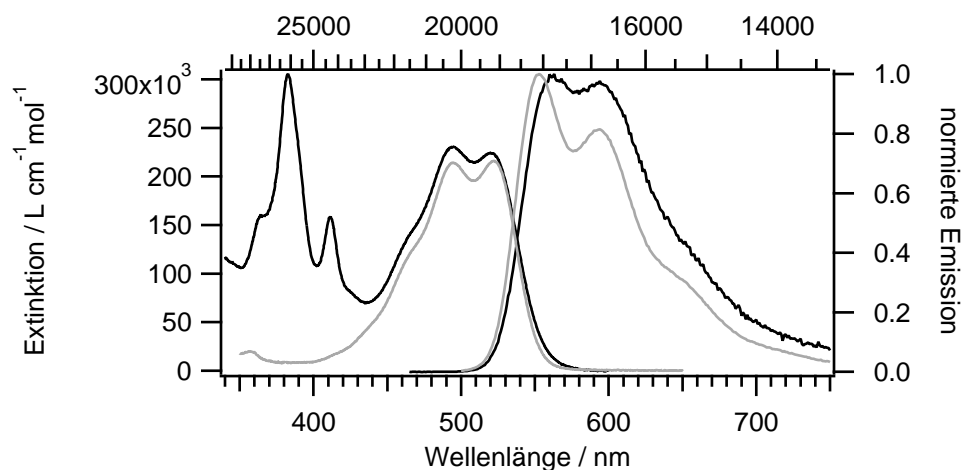


Abbildung 3.8: Ensembleabsorptions- und -emissionsspektren von HBC-6PMI (—). Zum Vergleich sind die Spektren von pP-PMI-hp (—) dargestellt, deren Intensität um den Faktor 6 vergrößert wurde.

3.3 Probenpräparation

Proben in einer PMMA-Matrix Zur Herstellung von Proben für die Einzelmolekülspektroskopie in einer amorphen Matrix wurde das Polymer PMMA (Polymethylmethacrylat) verwendet. PMMA wurde mit einer Konzentration von 20 g/L in Toluol gelöst und der Probenlösung im letzten Schritt der Verdünnungsreihe im Überschuss (typischerweise 100:1, min. jedoch 10:1) zugesetzt, um die angestrebte Fluorophor-Konzentration von etwa $1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-11}$ mol/L zu erhalten.

Proben auf Glimmersubstrat Für die Präparation der Proben auf einem Glimmersubstrat⁶ wurden Glimmerplättchen (Muskovit, V1-Grade, *Electron Microscopy Sciences*) mit einem Durchmesser von 9,5 mm und einer Dicke von 150–210 μm mithilfe eines Skalpell 1-2 Mal parallel zu den Kristallschichten gespalten. Ein so erhaltenes dünneres Plättchen wurde mit optisch transparentem Klebstoff (NOA68, *Norland Optical Adhesives*) auf ein Deckglas aufgeklebt und mithilfe einer UV-LED (380–385 nm) wenige Minuten ausgehärtet. Anschließend konnten mit transparentem Klebeband solange dünne Lagen des Glimmers entfernt werden, bis das zurückbleibende Plättchen eine Dicke von etwa 40 μm aufwies [124]. Das so erhaltene Substrat wurde wie oben beschrieben durch Spincoating beschichtet. Dazu

⁶Bei Glimmer handelt es sich um ein Schichtsilikat. Aufgrund seiner Spaltbarkeit parallel zu den Silikatschichten ist es möglich, Oberflächen mit geringer Rauigkeit herzustellen. Glimmer findet daher Anwendung als Substrat für die Rasterkraftmikroskopie (AFM).

wurde eine Probenlösung ohne PMMA in Toluol oder Chloroform auf das Substrat aufgetropft.

Für die in der vorliegenden Arbeit u. a. durchgeführten polarisationsabhängigen spektroskopischen Messungen ist die Doppelbrechung des Glimmers prinzipiell, trotz der geringen Dicke der Plättchen, zu berücksichtigen. Hierfür wurden die dazu verwendeten Proben zusätzlich in einem Testaufbau untersucht. Die Proben wurden mit linear polarisiertem Licht der Wellenlänge 488 nm bestrahlt und das transmittierte Licht mit einem Polarisationsfilter (Glan-Thompson-Polarisator) analysiert, während die Proben in der Probenebene gedreht wurden. Alle gemessenen Leistungen wurden unter Berücksichtigung des Umgebungslichts korrigiert. Das Verhältnis aus transmittierter Polarisation senkrecht und parallel zur eingestrahlten Polarisation betrug bei den Proben im Maximum etwa 5 %, was im Rahmen der Messgenauigkeit lag. Ein Einfluss der Doppelbrechung der Glimmerplättchen auf die polarisationsabhängigen Untersuchungen kann somit vernachlässigt werden.

4

Spektroskopie von einzelnen MEH-PPV-Ketten

In diesem Kapitel werden zunächst Studien vorgestellt, bei denen MEH-PPV-Moleküle in eine PMMA-Matrix eingebettet waren. Anschließend werden Untersuchungen an Proben einzelner MEH-PPV-Moleküle auf einer reinen Glimmer-Oberfläche präsentiert, bei denen keine Wirtsmatrix verwendet wurde.

4.1 Proben der Fraktionen Mw1, Mw3 und Mw4 in einer PMMA-Matrix

Die spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen MEH-PPV-Ketten in einer PMMA-Matrix wurden bei 1,2 K untersucht. Die Experimente wurden an verschiedenen Fraktionen, die durch Gel-Permeations-Chromatographie gewonnen wurden, durchgeführt. Die unterschiedlichen mittleren Molekülmassen sind in aufsteigender Reihenfolge (in Übereinstimmung mit [44]) bezeichnet. Zunächst werden Untersuchungen mithilfe der Fluoreszenzemissionsspektroskopie, danach

Untersuchungen mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie vorgestellt. Letztere Methode gewährte Informationen über den elektronischen Energietransfer (EET). Die Erweiterung um die Möglichkeit zur Detektion von Anregungsspektren bei verschiedenen Anregungspolarisationen lieferte Informationen über die Orientierungen der Chromophore innerhalb einzelner Polymerketten.

4.1.1 Emissionsspektroskopie

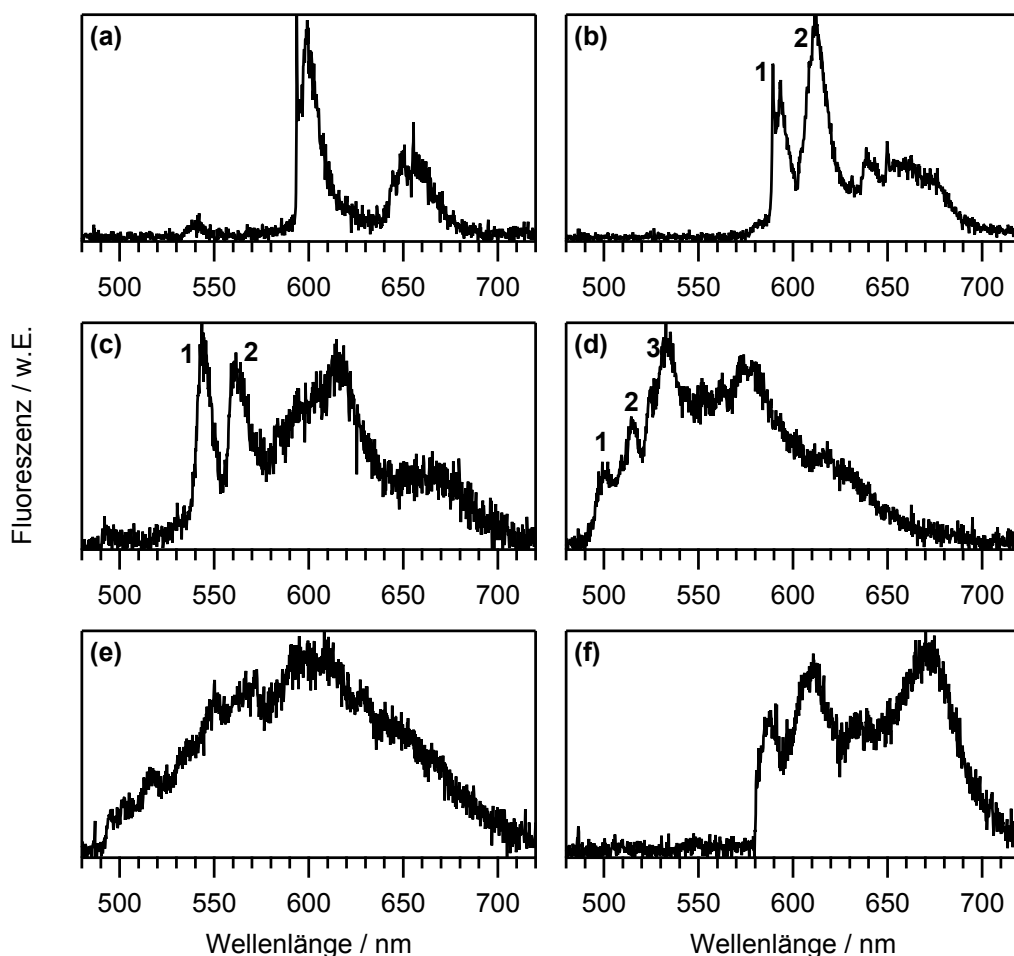


Abbildung 4.1: Emissionsspektren einzelner MEH-PPV-Ketten der Fraktion Mw4 bei 1,2 K (PMMA/Toluol). | $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm², (a) $t_{\text{int}}=5$ s, (b) 15 s, (c, e, f) 20 s, (d) 35 s.

In den emissionsspektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wurden die MEH-PPV-Ketten mit einer Wellenlänge von 488 nm angeregt. Im Vordergrund dieses Abschnitts steht die Charakterisierung der Fraktion Mw4 mit einer sehr hohen Molmasse (~ 1700 kDa gegen PS-Standard), deren Eigenschaften im Vergleich zu den Fraktionen niedrigerer Molmasse (Mw1 und Mw3) diskutiert werden. Exemplarische Emissionsspektren von einzelnen Ketten der Fraktion Mw4

sind in Abb. 4.1 dargestellt. Die Spektren in Abb. 4.1a,b sind von den typischen Spektren von Mw1 und Mw3 nicht zu unterscheiden und treten somit unabhängig von der Kettenlänge auf. Für eine ausführlichere als die folgende Diskussion der Spektren der Molmassen Mw1–Mw3 wird auf die Literatur verwiesen [44]. Dort findet sich auch eine ausführliche emissionsspektroskopische Charakterisierung der vibronischen Struktur einzelner Chromophore.

Das Emissionsspektrum eines einzelnen Chromophors, wie das in Abb. 4.1a gezeigte, besteht aus Übergängen in den Schwingungsgrundzustand (im Folgenden als (0,0)-Bande bezeichnet) und einer Schwingungsprogression (bezeichnet als (0,1)-Bande). Die Unsichtbarkeit weiterer Einheiten kann auf effizienten Energietransfer (möglicherweise über Zwischenschritte) zu einem einzelnen niederenergetischsten Emitter zurückgeführt werden. Die Häufigkeit für das Auftreten von einchromophorer Emission bei den verschiedenen Fraktionen ist Tab. 4.1 zu entnehmen.

In Abb. 4.1b geht die Emission von 2 Chromophoren aus, die spektral unterscheidbar sind. In diesem Fall existieren 2 EET-Kanäle, zwischen denen – z. B. aufgrund der räumlichen Entfernung – kein signifikanter EET stattfindet. Darüber hinaus zeigen der Chromophor in Abb. 4.1a und der höherenergetische Chromophor (1) in Abb. 4.1b eine rein elektronische Nullphononenlinie (ZPL). Die Häufigkeit für das Auftreten von ZPLs ist ebenfalls in Tab. 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Emissionseigenschaften von MEH-PPV-Proben unterschiedlicher Molmassen bei 1,2 K in einer PMMA-Matrix. Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen der Standardabweichung und der daneben angegebene Wert der Halbwertsbreite. Außerdem ist die Häufigkeit von Spektren mit einem einzelnen Chromophor bezogen auf alle Ketten und die Häufigkeit für das Auftreten von ZPLs bezogen auf alle identifizierten Chromophore angegeben.

Fraktion/ Probe	Emissionsmaximum; FWHM / cm^{-1} „blau“	„rot“	Einchromophor- Spektren	ZPLs
Mw1	18486±25; 1074 (541 nm)	—	41 %	19 %
Mw3	18281±21; 1222 (547 nm)	16748±53; 623 (597 nm)	6 %	14 %
Mw4 - I	18067±113; 880 (553 nm)	16811±91; 988 (595 nm)	10 %	5 %
Mw4 - II	18758±84; 1486 (533 nm)	17024±54; 873 (587 nm)		

Eine zweifelsfreie Identifizierung von Chromophoren bei Mw4 wurde häufig durch eine breite Streuung der Übergangsenergien der Chromophore innerhalb einzelner Ketten erschwert. In Abb. 4.1c sind 2 Chromophore zu erkennen, die Emissionsmaxima bei etwa 540 bzw. 560 nm aufwiesen. Im Bereich um 610 nm kam es zu einer Überlagerung ihrer (0,1)-Banden mit der (0,0)-Bande von mindestens einem weiteren, niederenergetischen Chromophor, dessen Emissionsmaximum infolgedessen nicht sicher bestimmbar war.

Spektrale Überlagerungen bei Mw4 waren zudem teilweise durch zusätzliche, wenn auch relativ intensitätsschwache, hochenergetische Emission (<530 nm) begründet, die anhand der Spektren in Abb. 4.1d,e illustriert ist. Bemerkenswerterweise unterschieden sich 2 untersuchte Proben (I und II) von Mw4 in Bezug auf die Häufigkeit der hochenergetischen Emission deutlich. Die Unterschiede der Proben I und II werden weiter unten näher beleuchtet. Bei den anderen Fraktionen Mw1 und Mw3 wurde derartige Emission i. d. R. nicht beobachtet. Auf der hochenergetischen Seite des Spektrums in Abb. 4.1d sind 3 Banden erkennbar, die auf die elektronischen Ansätze mehrerer Chromophore hindeuten. Weitere Chromophore sind auch hier aufgrund von Überlagerung nicht zu identifizieren. Im Gegensatz zu den übrigen Spektren konnten in dem Spektrum in Abb. 4.1e überhaupt keine diskreten elektronischen Ansätze nachgewiesen werden, was auf die Emission vieler Chromophore mit unterschiedlichen Übergangsenergien hindeutet und ein Indiz für ineffizienten EET darstellt.

Neben den bisher präsentierten Fällen wiesen beide Proben von Mw4 Spektren, wie in Abb. 4.1f dargestellt auf, bei denen eine breite Bande bei Wellenlängen oberhalb von 650 nm auftrat. Solche Spektren wurden in 8 % der Fälle beobachtet. Die breiten Banden entsprechen in ihrer spektrale Lage und Breite nicht der Emission „roter“ Chromophore, die zudem eine vibronische Progression aufweisen. Ebenfalls können die breiten Banden aufgrund ihrer hohen relativen Intensität nicht alleine durch die (0,1)-Übergänge von „roten“ Chromophoren (vgl. Abb. 4.1a,b) erklärt werden. Folglich scheint es sich um ein nur bei Mw4 auftretendes spektrales Merkmal zu handeln, das sich von der „roten“ Emission unterscheidet.

Um die Emissionscharakteristika der untersuchten Molmassen (Mw1/3/4) quantifizieren und vergleichen zu können, wurden anhand der Emissionsspektren aller Ketten die in Abb. 4.2 dargestellten Verteilungen der Emissionsmaxima von einzelnen Chromophoren aufgestellt.¹ Die Ergebnisse der statistischen Analyse sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Für die geringste Molmasse Mw1 wurde eine Gauß-förmige

¹Die Analyse für die Fraktion Mw1 wurde in Zusammenarbeit mit F. A. Feist durchgeführt.

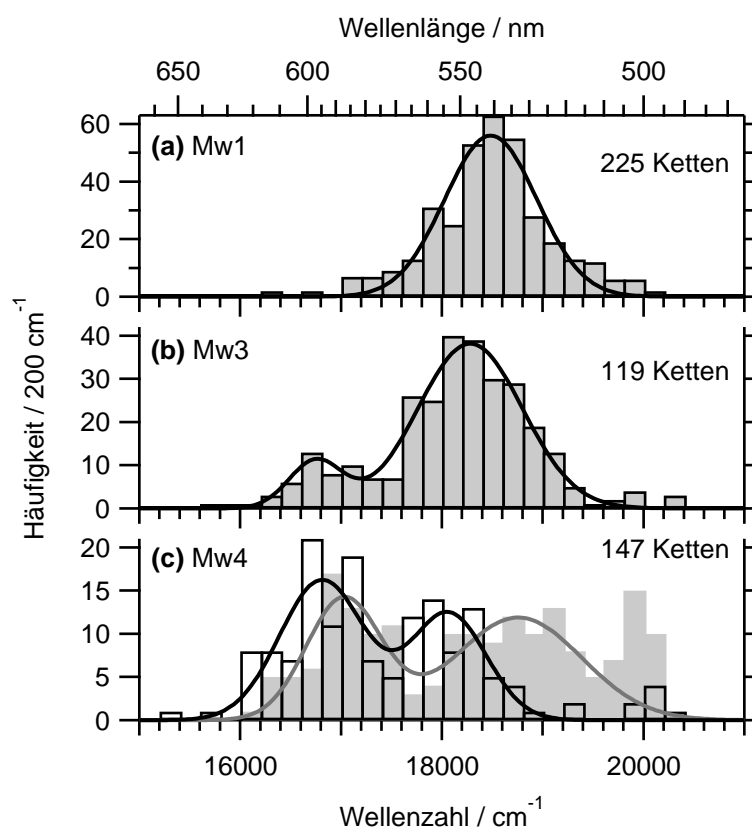


Abbildung 4.2: Inhomogene Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner Chromophore von MEH-PPV-Fractionen unterschiedlicher Molmasse (Mw1, Mw3 und Mw4 in PMMA/Toluol) bei 1,2 K. (a) Mw1. (b) Mw3. (c) Mw4, Probe I (■, —) und II (□, —). An die Verteilungen wurde (a) eine einzelne oder (b, c) eine Summe zweier Gauß-Funktionen (durchgezogene Linien) angepasst. Die beiden Anpassungen in (c) berücksichtigen nur Datenpunkte $E < 19400 \text{ cm}^{-1}$. | $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.

Verteilung erhalten, deren Maximum dem des Ensemble-Emissionsspektrums in Toluol (siehe Abb. 3.5, S. 46) entspricht. Für die höhere Molmasse Mw3 trat eine bimodale Verteilung auf, die sich aus der bei Mw1 beobachteten Population der Übergangsenergien (sog. „blaue“ Chromophore) und einer zusätzlichen, niederenergetischeren Population (sog. „rote“ Chromophore) zusammensetzt. Die Existenz solcher „roten“ Chromophore wurde in der Literatur wiederholt berichtet [39–43] und wird auf die Bildung einer geordneten Phase mit längeren Chromophoren zurückgeführt. Die Deutung der „roten“ Emission wird in Abschnitt 2.4.3 ausführlich diskutiert. Bei Betrachtung der Verteilungen der Proben I und II von Mw4 fällt auf, dass „rote“ im Verhältnis zu „blauer“ Emission häufiger auftrat als bei Mw3. Insbesondere bei Probe I gestaltete sich die Identifizierung der Beiträge einzelner Chromophore aufgrund der oben vorgestellten, verbreiterten Spektren jedoch schwieriger als bei Mw1 und Mw3. Da die (0,0)-Banden von Chromophoren am hochenergetischen Ansatz per se einer geringeren Überlagerung unterliegen, ist davon auszugehen, dass ihre Beiträge im Mittel systematisch überschätzt wurden.

Die für Probe I erhaltene Verteilung der Emissionsmaxima ist daher mit Vorbehalt zu betrachten. Daneben fand beim Erstellen der Verteilungen von Übergangsenergien keine Gewichtung der relativen Intensitäten statt. Daher wurden die Emissionsspektren einer weiteren Analyse unterzogen, die im Folgenden präsentiert wird.

Um die teilweise unstrukturierten spektralen Beiträge bei Mw4 erfassen zu können und die Gewichtung der relativen Intensitäten nicht zu verfälschen, wurden die Einzelmolekülspektren der jeweiligen Probe (Mw4-I und Mw4-II) zu einem Gesamtspektrum aufaddiert. Für einen Vergleich wurde diese Analyse für die Proben der Fraktionen Mw1 und Mw3 ebenfalls durchgeführt. Die resultierenden Spektren, die in Abb. 4.3 dargestellt sind, werden im Folgenden als Quasiensemblespektren bezeichnet.²

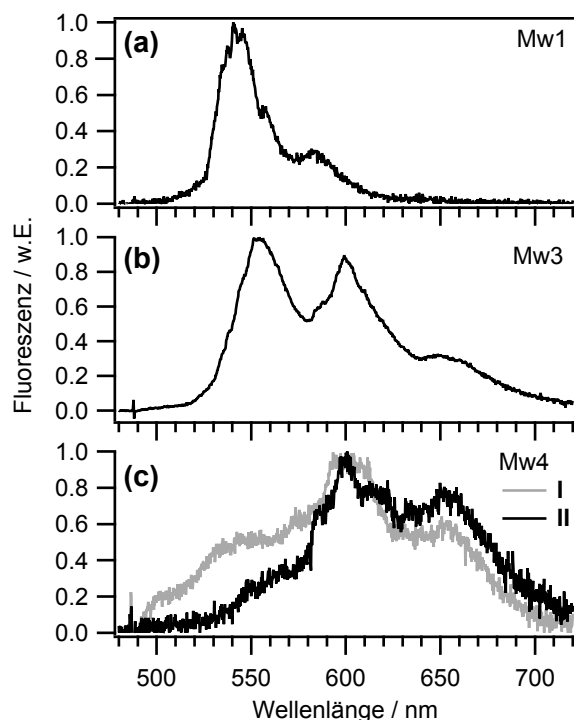


Abbildung 4.3: Quasiensemblespektren von MEH-PPV (PMMA/Toluol) bei 1,2 K der Molmassen (a) Mw1, (b) Mw3, (c) Mw4. Bei Mw4 wurden Unterschiede bei 2 untersuchten Proben I (—) und II (—) beobachtet. | $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.

Das Spektrum von Mw1 besteht aus einer einzelnen intensiven Bande von (0,0)-Übergängen bei etwa 540 nm mit einer vibronischen Progression. Das entsprechende Spektrum von Mw3 zeigt 2 intensive (0,0)-Banden, die „blauer“ bzw. „roter“ Emission entsprechen. Bei Mw3 ist die (0,1)-Bande der „blauen“ Emitter der (0,0)-

²Für jede Kette wurde jeweils das erste Emissionsspektrum verwendet, um den Einfluss photochemischer Veränderungen zu minimieren. Die Integrationszeiten betragen 5 s (Mw1; 84 Ketten und Mw4; Probe I: 61 Ketten, Probe II: 86 Ketten) bzw. 3 s (Mw3; 119 Ketten)

Bande der „roten“ Emitter überlagert. Die (0,1)-Übergänge der „roten“ Chromophore sind in Form einer dritten, schwächeren Bande um 650 nm sichtbar. Bei Mw4 ist bei beiden Proben die „rote“ im Vergleich zur „blauen“ Emission deutlich stärker ausgeprägt als bei Mw3, was in Übereinstimmung mit ihrer erhöhten Häufigkeit in den oben diskutierten Verteilungen der Emissionsmaxima (Abb. 4.2b,c) steht. Die Abgrenzung der Populationen ist bei Mw4 nicht so deutlich erkennbar wie bei Mw3, was auf den geringen Anteil „blauer“ Emission zurückzuführen sein könnte. Der Unterschied zwischen den beiden Proben von Mw4 scheint einerseits durch einen leicht erhöhten Anteil „blauer“ Emission bei Probe I hervorgerufen zu werden. Andererseits existiert ein geringer Anteil höherenergetischer Fluoreszenz um 500–530 nm, die in den übrigen Proben nicht auftrat. Die Bande bei 650 nm kann bei Mw4, ebenso wie bei Mw3, zu einem Teil auf die Schwingungsprogression der „roten“ Emitter zurückgeführt werden. Zusätzlich trägt vermutlich ein bereits oben erwähntes weiteres Emissionsmerkmal zu der hohen relativen Intensität dieser Bande bei.

4.1.1.1 Diskussion

Mittels Emissionsspektroskopie wurden 3 verschiedene Molekulargewichte (Mw1, Mw3 und Mw4) von MEH-PPV in einer PMMA-Matrix bei 1,2 K untersucht. Die bereits veröffentlichten Ergebnisse für die Fraktionen Mw1 und Mw3 werden in diesem Zusammenhang nicht in aller Ausführlichkeit diskutiert [38, 41, 43, 44, 128]. Hier steht im Folgenden der Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der sehr langkettigen Fraktion Mw4 mit den kürzerkettigen Fraktionen Mw1 und Mw3 im Zentrum des Interesses.

Belegungsdichte der Proben Bevor die beobachteten Spektren diskutiert werden, sollen an dieser Stelle zunächst die Ergebnisse einer kürzlich erschienenen Publikation von Tian et al. vorgestellt werden, die von Agglomerationseffekten bei einer ähnlich langkettigen MEH-PPV-Fraktion (2000 kDa) berichtet [110]. Zunächst präsentieren die Autoren einen mathematischen Ausdruck für die Belegungsdichte n_{theo} (Fluoreszenzspots der Probemoleküle pro cm^2 in der Probenebene) [110]:

$$n_{\text{theo}} = n_{\text{total}} - n_{\text{Verunreinigung}} = \frac{C_{\text{Probe}} \rho_{\text{Matrix}} d_{\text{Film}} N_{\text{A}}}{C_{\text{Matrix}} M_{\text{n}}} \quad (4.1)$$

Darin sind C die Massenkonzentrationen in g/L, ρ_{Matrix} die Dichte von PMMA ($1,18 \text{ g/cm}^3$), d_{Film} die PMMA-Filmdicke in cm, N_{A} die Avogadrokonstante und

M_n das Zahlenmittel der Molmasse. Im Falle von MEH-PPV mit hohem M_n (z. B. 2000 kDa, gemessen gegen einen Polystyrol-Standard) ist zu berücksichtigen, dass eine GPC-Analyse mit einem PS-Standard die Molmasse M_n um den Faktor von ca. 2,5 überschätzt [110] (siehe auch Fußnote in Tab. 3.3, S. 45). Die real zu erwartende Belegungsdichte erhöht sich daher um diesen Faktor.

In der Veröffentlichung wurde die so berechnete Belegungsdichte mit einzelmolekülmikroskopischen Untersuchungen verglichen. Die studierten Proben in einer PMMA-Matrix wurden mittels Spincoating präpariert. Untersucht wurden u. a. eine lang- und kurzkettige MEH-PPV-Fraktion ($M_n=2000$ kDa bzw. 32 kDa, gegen Polystyrol-Standard), die durch GPC-Fraktionierung erhalten wurden, sowie ein einchromophorer Farbstoff, PDI (Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid). Die Autoren beobachteten in den Fluoreszenzbildern der langkettigen MEH-PPV-Fraktion eine unerwartet hohe Belegungsdichte, die ihre Erwartung um einen Faktor von etwa 16 überstieg. Im Gegensatz dazu wurde bei der kurzkettigen Fraktion die nach Gl. (4.1) erwartete Belegungsdichte ermittelt. Bei PDI hingegen wurde die berechnete Belegungsdichte um 40 % unterschritten, was auf Photobleichen, Fluoreszenzlöschung und ungünstige Orientierungen der Farbstoffmoleküle zurückgeführt wurde [110]. Die Autoren schlossen aus ihren Beobachtungen, dass MEH-PPV-Fraktionen mit hoher Molmasse (ermittelt per GPC mit PS-Standard) real kürzere MEH-PPV-Ketten umfassen, die die GPC-Säule als Agglomerate durchlaufen. Nach ihrer Annahme lösen sich die Agglomerate beim Verdünnen der Lösungen auf, was sich in einer überhöhten Konzentration nach dem Spincoating äußert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls die Belegungsdichte anhand von Fluoreszenzbildern analysiert. Abb. 4.4a–c zeigt Fluoreszenzbilder der MEH-PPV-Proben I und II (aus Tab. 4.1, S. 53) sowie einer weiteren Probe III.³ Das Fluoreszenzbild von Probe II (Abb. 4.4b) erscheint leicht verschwommen, was der Aufnahme bei 1,2 K geschuldet ist. Verunreinigungen konnten generell als Ursprung von Fluoreszenzspots vernachlässigt werden, da zum einen Proben reiner PMMA-Filme keine Fluoreszenzspots aufwiesen und zum anderen die Emissionsspektren bei 1,2 K nicht auf Verunreinigungen hindeuteten. Die Konzentrationen der zum Spincoating verwendeten Lösungen können Tab. 4.2 entnommen werden. Die darin aufgeführten MEH-PPV-Konzentrationen enthalten bereits den zuvor erwähnten Korrekturfaktor von $M_n^{PS}/M_n^{PPP}=2,5$ (PPP=Poly-*p*-phenylen). Die ebenfalls angegebenen Filmdicken d_{Film} konnten anhand früherer Untersuchungen [129] abgeschätzt werden.

³Probe III wurde aufgrund der höheren Konzentration und daraus resultierender zu hoher Bele-

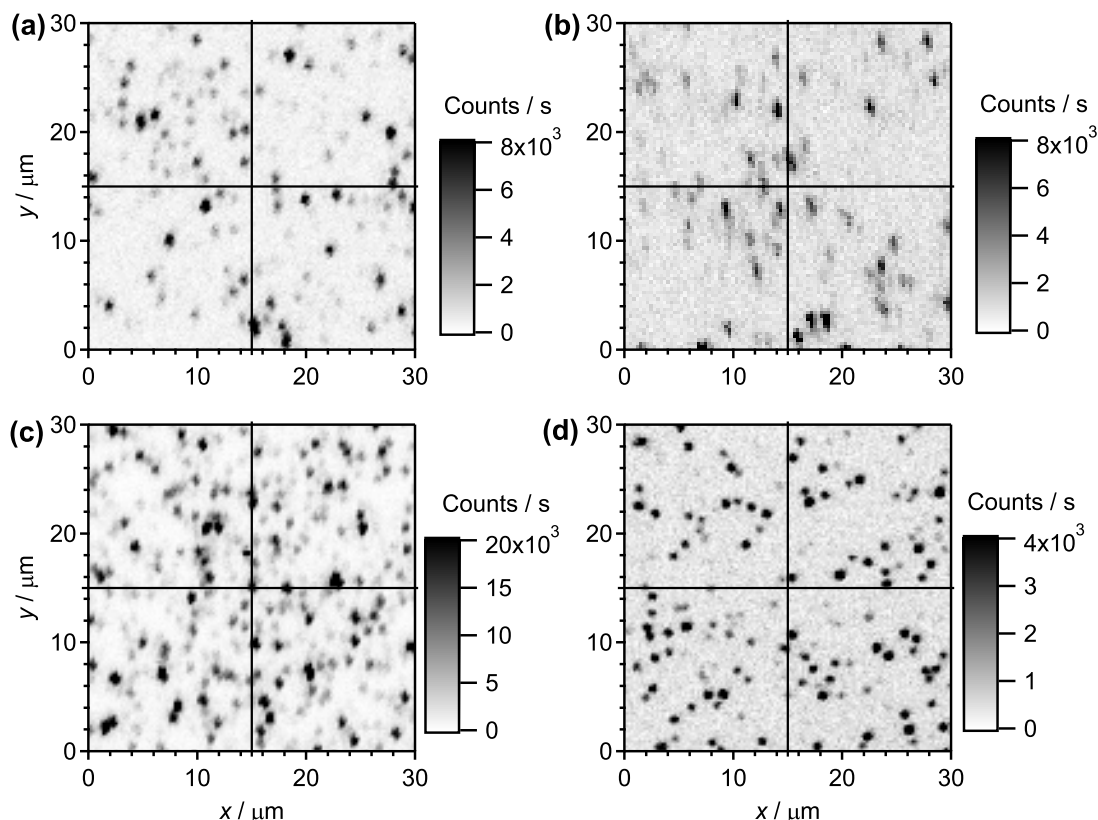


Abbildung 4.4: Fluoreszenzbilder verschiedener Proben mit einer PMMA-Matrix hergestellt aus Toluol-Lösung. Bei den Probemolekülen handelt es sich um MEH-PPV-Ketten der Fraktion Mw4 aus (a) Probe I, (b) Probe II, (c) Probe III sowie um (d) TDI. Die Fluoreszenzbilder wurden in 4 Quadranten unterteilt, um das Zählen der Fluoreszenzspots zu erleichtern. | (a–c) $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm, (d) 600 nm; $I_{\text{exc}}=0,5$ kW/cm², (d) 2,0 kW/cm²; (a,c,d) $T=295$ K, (b) 1,2 K.

Tabelle 4.2: Nach Gl. (4.1) erwartete und experimentell beobachtete Belegungsdichten (n_{theo} bzw. $n_{\text{gezählt}}$) der MEH-PPV- und TDI-Proben aus Abb. 4.4. Die MEH-PPV-Konzentrationen enthalten bereits den Korrekturfaktor $M_n^{\text{PS}}/M_n^{\text{PPP}}=2,5$.

Probe	$c / \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$d_{\text{Film}} / \text{nm}$	$n_{\text{theo}} / 30 \times 30 \mu\text{m}^2$	$n_{\text{gezählt}} / 30 \times 30 \mu\text{m}^2$
MEH-PPV (I)	$2,5 \cdot 10^{-11}$	80	64	75
MEH-PPV (II)	$2,5 \cdot 10^{-11}$	80	64	62
MEH-PPV (III)	$1,0 \cdot 10^{-10}$	80	256	209
TDI	$1,0 \cdot 10^{-10}$	90	288	116

Ein Vergleich der beobachteten Belegungsdichte bei Probe I und II (Abb. 4.4a bzw. b) in Tab. 4.2 liefert eine gute Übereinstimmung von $n_{\text{gezählt}}$ mit der Erwartung n_{theo} basierend auf Gl. (4.1). Abweichungen von den Erwartungen sind vermutlich

gungsdichte nicht für weitere spektroskopische Untersuchungen verwendet.

durch Schwankungen der Filmdicken zu erklären. Bei einer Analyse des Fluoreszenzbilds von Probe III (Abb. 4.4c) wurden ca. 20 % weniger Fluoreszenzspots gefunden als erwartet. Diese Tatsache kann zumindest teilweise der zunehmenden Wahrscheinlichkeit für Überlagerungen von Fluoreszenzspots bei erhöhter Konzentration zugeschrieben werden. Insgesamt deuten diese Beobachtungen nicht auf das Vorliegen von Agglomeraten bei den hier untersuchten Proben hin. Neben den Proben von MEH-PPV ist zum Vergleich mit den Ergebnissen der Veröffentlichung von Tian et al. in Abb. 4.4d auch ein exemplarisches Fluoreszenzbild eines einchromophoren Farbstoffs, TDI (Terrylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid), dargestellt. Für diesen wurde übereinstimmend mit den Autoren der Studie eine zu geringe Belegungsdichte (etwa 60 % geringer) beobachtet, die neben Abweichungen in der Filmdicke auch in dieser Arbeit auf ungünstige Orientierungen, Photobleichen und Fluoreszenzlöschung zurückgeführt wird (s. o.) [110].

Zusammenfassend lässt sich aus den Beobachtungen schließen, dass bei MEH-PPV in PMMA keine Anzeichen für eine überhöhte Belegungsdichte zu beobachten waren und die beobachtete Belegungsdichte bei Proben einchromophorer Farbstoffe, übereinstimmend mit den Ergebnissen von Tian et al., zu gering ausfällt. Es ist daher anzunehmen, dass in der vorliegenden Arbeit keine Agglomerate von mehreren MEH-PPV-Ketten in nennenswertem Maß in den Proben vorlagen und die in Bezug auf einen PPP-Standard angegebenen Molmassen (Tab. 3.3, S. 45) eine angemessene Abschätzung darstellen.

Einchromophore Emission In den im Rahmen dieser Arbeit detektierten Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Ketten der Fraktionen Mw1/3/4 bei 1,2 K waren einzelne Chromophore spektral unterscheidbar. Diese Beobachtung entspricht früheren Einzelmolekülstudien über MEH-PPV bei tiefen Temperaturen [33, 38]. Anhand der Emissionsspektren wurde bestimmt, wie häufig bei einzelnen Ketten lediglich ein Chromophor sichtbar war, sodass auf das Ausmaß von Energietransfer geschlossen werden kann. Einchromophore Emission wurde bei Mw1 mit einer Häufigkeit von 41 % gefunden und deckt sich damit gut mit einem Bericht von 38 % [44]. Bei Mw3 ließ sich eine Häufigkeit von lediglich 6 % feststellen, wobei diese deutlich niedriger war als 26 %, die zuvor ermittelt wurden [44]. Die Abweichung für Mw3 steht möglicherweise mit einer relativ geringen Anzahl an untersuchten Ketten in Verbindung. Des Weiteren könnte der Unterschied auch auf eine nicht vollständig reproduzierbare Probenpräparation zurückzuführen sein. Bei Mw4 lag die Häufigkeit bei 10 %, was für eine eher geringe Häufigkeit bei

dieser Fraktion spricht. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Erwartungen auf Grundlage der großen Kettenlänge. Dennoch ist die Existenz eines einzigen zur Emission führenden Energietransferkanals in den beobachteten Fällen selbst auf Basis der minimal möglichen Ausdehnung eines MEH-PPV-Knäuels der Fraktion Mw4 bemerkenswert: Bei einem kugelförmigen Knäuel der Molekülmasse 700 kDa (gegen PPP-Standard) und einer für Polymere typischen Dichte von etwa $1,1 \text{ g/cm}^3$ erhält man einen Knäueldurchmesser von 13 nm, der deutlich über typischen Förster-Radien von 3–6 nm liegt [82]. Dieser Befund könnte durch einen schrittweisen Transfer entlang der Kette erklärt werden.

Nullphononenlinien ZPLs wurden bei den Fraktionen Mw1 und Mw3 bei 19 % bzw. 14 % der Chromophore beobachtet. Bei Mw4 waren bei 5 % der Chromophore ZPLs zu identifizieren, wobei spektrale Überlagerungen und das teilweise geringe Signal-Rausch-Verhältnis die Beobachtung von ZPLs erschwerten. Im Rahmen dieser Unsicherheit ist die beobachtete Häufigkeit mit Angaben in der Literatur konsistent [44, 128]: Dort betrug die Häufigkeit für ZPLs unabhängig vom Molekulargewicht (Mw1/2/3) in einer PMMA-Matrix 10–12 %. Die Abwesenheit von ZPLs in der Mehrheit der Fälle kann durch starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung [130, 131] und/oder spektrale Diffusion erklärt werden.

„Blaue“ und „rote“ Emission Deutliche Unterschiede der Fraktionen untereinander fanden sich in den Verteilungen der Übergangsenergien einzelner Chromophore. Während die Fraktion Mw1 eine monomodale Verteilung „blauer“ Emission zeigte, offenbarten die Fraktionen Mw3 und Mw4 bimodale Verteilungen mit „blauer“ und „roter“ Emission. Auf die Ursache der „roten“ Emission, der interchromophore Wechselwirkungen zugrunde liegen, wurde umfassend in Abschnitt 2.4.3 (S. 29) eingegangen. Die Abwesenheit „roter“ Emission bei Mw1 und ihr Auftreten bei Mw3 waren in früheren Untersuchungen bereits beobachtet worden [41]. Im Vergleich zu Mw3 ist bei Mw4 das Verhältnis von „roter“ zu „blauer“ Emission deutlich erhöht. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, dass geordnete Bereiche mit steigender Chromophordichte (d. h. Kettenlänge) begünstigt werden [45, 112]. Schwierig ist hingegen eine Abschätzung der relativen Häufigkeit von „roten“ Chromophoren. Neuere Simulationen haben gezeigt, dass eine geringe Erhöhung des Anteils „roter“ Chromophore in einzelnen Knäuel von 2 % auf 4,25 % in Verbindung mit EET zu einer beträchtlichen Zunahme des Anteils „roter“ Emission führen kann [54].

Bei Mw4 sind bei einem Teil der Ketten breitere Spektren als bei Mw1 und Mw3 zu beobachten. Neben spektraler Überlagerung von „blauen“ und „roten“ Chromophoren sind für die breiten Spektren besonders hoch- und niederenergetische Emissionsbeiträge verantwortlich, die bei den Fraktionen Mw1 und Mw3 nicht in Erscheinung treten.

Weitere hoch- und niederenergetische Emissionsbeiträge Bei Probe I der Fraktion Mw4 trat im Gegensatz zu den übrigen Proben (Mw1, Mw3 sowie Probe II von Mw4) ein signifikanter Anteil hochenergetische Emission um 500–530 nm auf. Das häufige Auftreten der hochenergetischen Emission manifestierte sich in der Verteilung der Emissionsmaxima von Probe I (Abb. 4.2). Meist war die hochenergetische Emission allerdings recht intensitätsschwach und ist in der Verteilung relativ zu den übrigen spektralen Komponenten überbetont. Um die spektralen Unterschiede aller Proben besser vergleichen zu können, erwies sich in diesem Zusammenhang die Generierung von Quasiensemble- aus den Einzelmolekülspektren als hilfreich.

In der Literatur finden sich Berichte, in denen ebenfalls Übergangswellenlängen um 500–530 nm zu beobachten waren. In einer Studie von Rønne et al. wurde in Emissionsspektren von einzelnen Ketten unter ähnlichen Bedingungen ($M_w > 1500$ kDa, 20 K) neben „blauer“ (555 nm) und „roter“ (590 nm) Emission ebenfalls ein signifikanter Anteil an höherenergetischer Emission beobachtet [34]. Diese wies mit 530 nm eine ähnliche Übergangswellenlänge auf, wie die in der vorliegenden Arbeit beobachtete. Mirzov et al. berichteten bei Studien von reinen Filmen von MEH-PPV über eine Blauverschiebung der Emission mit abnehmender Filmstärke [132]. Bei der niedrigsten Konzentration, bei der laut den Autoren isolierte Ketten vorlagen, wurde ein Anteil an Fluoreszenz um 500–530 nm beobachtet. Interessanterweise konnte durch Kontrollexperimente unter Sauerstoffausschluss ein Einfluss von Oxidation ausgeschlossen werden.

Die Ursache für die besonders hochenergetische Emission ist unklar. Da die hochenergetische Emission in der vorliegenden Arbeit und in einer anderen Studie [34] bei hohen Molmassen beobachtet wurde, scheint ein Zusammenhang mit der Molmasse möglich. Ein möglicher Einfluss der Molmasse ist beim Kollaps der MEH-PPV-Knäuel während des Verdampfens des Lösungsmittels beim Spincoatings zu vermuten: Obwohl bei hoher Chromophordichte die Bildung von geordneten Konformationen thermodynamisch begünstigt ist [45, 112], liegen die Ketten nach dem Spincoating möglicherweise nicht in einer hoch geordneten Konformation vor. Studien von Vogelsang et al. haben gezeigt, dass die Ketten während des

Spincoatings nicht genügend Zeit haben, die thermodynamisch günstigsten Konformationen einzunehmen [55]. Dieser Effekt könnte sich bei einer besonders hohen Molekülmasse verstärkt auswirken, da für einen gegebenen Kettenabschnitt die konformatorische Freiheit durch alle übrigen Kettenabschnitte limitiert wird. Aufgrund dieser konformatorischen Einschränkung könnte sich die Wahrscheinlichkeit, dass zufällige (d. h. thermodynamisch ungünstige) Konformationen „eingefroren“ werden, erhöhen. Diese Konformationen könnten aufgrund vermehrter Torsion entlang der Hauptkette besonders kurze Chromophore mit sehr niedrigen Übergangsenergien umfassen. Daneben sind bei ungünstigen Konformationen von Kettensegmenten auch elektronische Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 2.4.2.2) denkbar, die in thermodynamisch äquilibrierten Konformationen unwahrscheinlich sind. In diesem Zusammenhang sind geringe Unterschiede bei der Probenpräparation als Ursache für die unterschiedlichen Spektren der Proben I und II untereinander möglich. Die Beobachtung breiter Spektren von einzelnen Ketten deutet auf die gleichzeitige Emission von hoch- und niederenergetischen Segmenten hin, was ein Hinweis auf ineffizienten EET zwischen ihnen ist. Diese Tatsache könnte auf große räumliche Abstände zurückzuführen sein, sodass weit voneinander entfernte, und daher unabhängige Teile derselben Kette, unterschiedliche Konformationen einnehmen können. Es ist daher nicht auszuschließen, dass in Einzelmolekülproben generell ein Anteil von Chromophoren mit sehr kurzen Konjugationslängen (entsprechend Übergangswellenlängen von 500–530 nm) existiert, der aber durch effizienten EET zu niederenergetischeren Chromophoren häufig maskiert ist. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass ein Vorliegen von Agglomeraten mehrerer Ketten in den Proben I und II aufgrund der zu Beginn dieser Diskussion beschriebenen Beobachtungen bezüglich der Belegungsdichte unwahrscheinlich erscheint.

Neben besonders hochenergetischer Emission wurde bei Mw4 bei 8 % der Ketten auch besonders niederenergetische Emission in Form einer breiten Bande um 650 nm beobachtet. Die hohe Intensität dieser Bande war nicht mit der typischen Intensität von höheren vibronischen Übergängen in Übereinstimmung. Von breiten Emissionsbanden um 650 nm wurde in Einzelmoleküluntersuchungen von MEH-PPV bei tiefen Temperaturen in der Literatur bisher nicht berichtet. Aufgrund der starken Rotverschiebung und der fehlenden vibronischen Struktur⁴ erscheinen längere Chromophore (wie bei der „roten“ Emission um 600 nm) als alleinige Ursache unwahrscheinlich. Stattdessen könnten Delokalisierungen der Anregung

⁴Die Detektionseffizienz für Wellenlängen über 710 nm war durch die Konfiguration des Setups limitiert. Nichtsdestotrotz sollte der Ansatz einer evtl. vorhandenen Schwingungsprogression in diesem Bereich identifiziert werden können.

zwischen mehreren Chromophoren eine Rolle spielen.

In Studien von Filmen verschiedener PPV-Derivate wurde neben der Emission der „roten“ Phase ebenfalls niederenergetische Emission mit einer spektralen Lage von 650–750 nm dokumentiert. Bei MEH-PPV zeigten Filme bei 77 K eine Emissionsbande bei 675 nm, die bei Raumtemperatur nicht sichtbar auftrat [133]. Die Autoren dieser Studie berichteten, dass die Bande relativ zum Emissionsmaximum von etwa 610 nm bei tiefen Temperaturen (typisch für die „rote“ Phase in Filmen) ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis und einen anderen spektralen Abstand (1520 gegenüber 1260 cm^{-1}) aufwies als bei 300 K. Diese Beobachtungen deuteten im Falle dieser Bande nicht auf den bei 300 K beobachteten höheren vibronischen Übergang hin, sondern eher auf eine andere, bei 300 K nicht zu beobachtende, Spezies. Eine Detektion der Photolumineszenz bei 77 K mit einer Zeitverzögerung von $100\text{ ns} - 1\text{ }\mu\text{s}$ offenbarte ausschließlich Emission um 700 nm, was die Autoren zum Vorschlag von Exzimeren veranlasste.

Interessanterweise war auch in weiteren Studien von MEH-PPV-Filmen (ohne zeitverzögerte Detektion) intensive Emission um 650–675 nm zu beobachten [132, 134]. Auch dort deuten die relative Intensität und der unterschiedliche energetische Abstand von $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ zum (0,0)-Übergang nicht auf eine sonst um 1250 cm^{-1} beobachtete (0,1)-Bande hin. Vielmehr deuten auch die Spektren in diesen beiden Veröffentlichungen auf eine Spezies hin, die eine einzelne breite Bande und keine Anzeichen einer vibronischen Struktur zeigt. Die stetige Zunahme der Emission um 650 nm mit der Filmdicke stellt darüber hinaus ein Indiz für eine Begünstigung dieses Emissionsmerkmals durch intermolekulare Wechselwirkungen dar [134]. Unklar ist, weshalb die niederenergetische Emission in Filmen nur in wenigen Fällen beobachtet wurde, obwohl die dort vorherrschende planare Konformation der „roten“ Phase generell eine Delokalisierung des angeregten Zustands zwischen mehreren Chromophoren (z. B. Exzimeren) begünstigen sollte. Ursachen hierfür könnten, wie oben bereits erwähnt, in der Probenpräparation liegen.

Auch bei anderen PPV-Derivaten wurde niederenergetische Emission beobachtet. In Studien von Filmen von DO-PPV⁵, einem engen Strukturverwandten von MEH-PPV, wurde eine breite Emissionsbande beobachtet, die in Lösung nicht auftrat [135, 136]. Bei einer Detektionszeitverzögerung von 2 ns gegenüber 1 ns nahm die Intensität relativ zu der der „roten“ Phase deutlich zu. Bei der niederenergetischen Emission handelte es sich laut den Autoren daher ausdrücklich nicht um

⁵Poly(2,5-di-*n*-octyloxy-1,4-phenylenvinylen)

die Emission der „roten“ Phase, die sowohl im Film als auch in Lösung auftrat. Die Autoren gaben als mögliche Erklärung des spektralen Merkmals unter Berücksichtigung seiner längeren Abklingzeit Exzimer an. Für CN-PPV⁶ wurde ebenfalls von einer Spezies mit niederenergetischem Emissionsmaximum berichtet. Filme von CN-PPV wurden von dieser Emission dominiert [137]. Die Abwesenheit einer vibronischen Struktur ließ auch dort Exzimer als mögliche Ursache in Betracht kommen [138], zumal Berechnungen einen geringen Abstand von 0,33 nm zwischen parallel angeordneten Kettensegmenten (bei MEH-PPV im Vgl. 0,41 nm) ergeben hatten [139].

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die in der vorliegenden Arbeit bei einzelnen MEH-PPV-Ketten beobachtete breite Emission um 650 nm ohne erkennbare vibronische Struktur starke Ähnlichkeiten mit einem Emissionsmerkmal aufweist, dass aus Studien an Filmen von MEH-PPV und anderen PPV-Derivaten bekannt ist. Bemerkenswerterweise können demzufolge einzelne Ketten sehr hoher Molekülmasse Charakteristika aufweisen, die ansonsten nur von Filmen bekannt sind. Es erscheint plausibel, dass bei diesem Emissionsmerkmal zwischen mehreren Chromophoren elektronisch delokalisierte Zustände eine Rolle spielen. Wie die Form der Delokalisierung allerdings zu beschreiben ist und ob diese bei allen PPV-Derivaten verwandt ist, müssen weitere Studien klären. Diesbezüglich existieren neueste theoretische Konzepte, die Aufklärung verschaffen könnten [101, 102, 117].

4.1.2 Anregungsspektroskopie

4.1.2.1 Untersuchungen von Fraktion Mw1 mit Cumarin 334

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Emissionscharakteristika von einzelnen MEH-PPV-Ketten bei 1,2 K diskutiert, die es erlaubten, Informationen über emittierende Chromophore zu gewinnen. Ein Großteil der Chromophore entzieht sich allerdings der Beobachtung aufgrund von strahlungslosem EET. Der folgende Abschnitt widmet sich daher der Charakterisierung der Fraktionen Mw1, Mw3 und Mw4 von MEH-PPV mittels Anregungsspektroskopie, die es prinzipiell ermöglicht, auch Donorchromophore, die ihre Anregungsenergie vollständig strahlungslos an emittierende Einheiten weitergeben, sichtbar zu machen. Im Gegensatz zu vorangegangenen anregungsspektroskopischen Untersuchungen [38, 41, 44, 128] wurde statt dem Laserfarbstoff Pyrromethen 546 der Farbstoff Cumarin 334 verwendet.

⁶Poly-2,5-hexyloxy-*p*-phenylencyanovinylen

Hierdurch kann der mittels Anregungsspektroskopie zugängliche Spektralbereich von ca. 525–545 nm [44] auf ca. 505–550 nm vergrößert werden, was dazu beiträgt, dass prinzipiell mehr Chromophore spektral zugänglich sind.

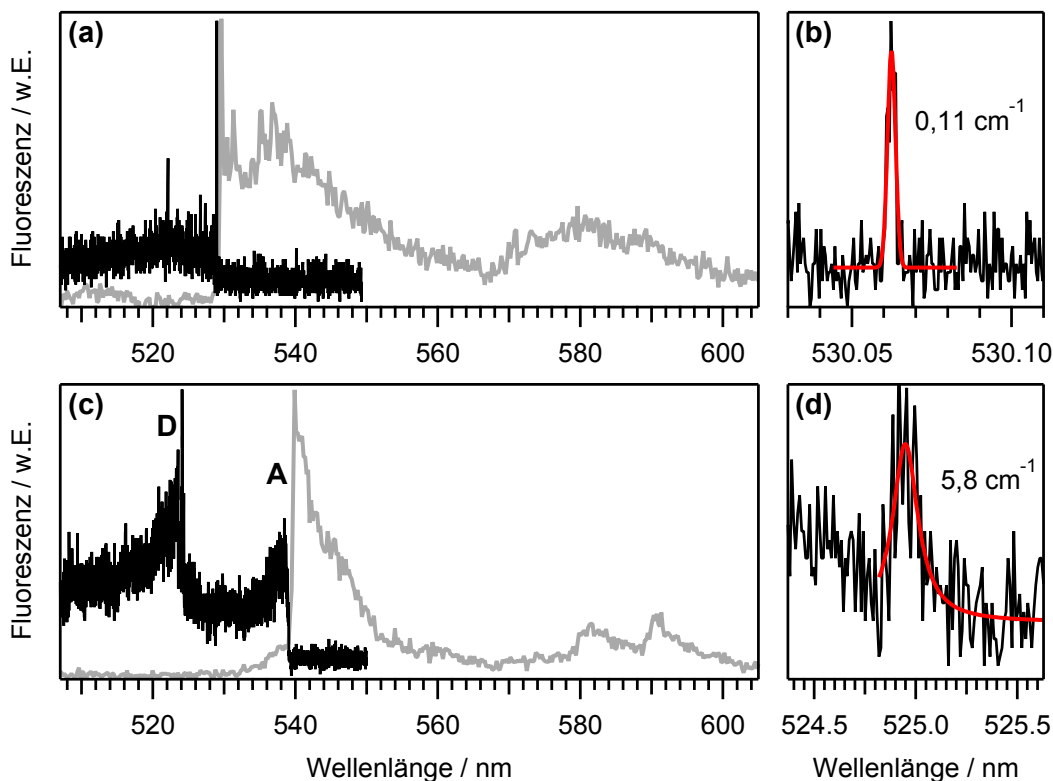


Abbildung 4.5: Anregungs- (—) und Emissionsspektren (—) von 2 MEH-PPV-Ketten (a/b und c/d) bei 1,2 K (Mw1/PMMA/Toluol). (a) Im Anregungs- und Emissionsspektrum ist derselbe einzelne Chromophor sichtbar. (b) Anregungsspektrum nach Verringerung der Integrationsschrittweite mit Gauß-Anpassung des Linienprofils (—) und angegebener Linienbreite (FWHM). (c) Im Anregungs- und Emissionsspektrum ist ein emittierender Chromophor (A) sichtbar. Zusätzlich ist im Anregungsspektrum ein weiterer, höherenergetischer Chromophor (D) sichtbar. Da dieser keine Emission zeigt, handelt es sich um einen Donor, der seine Energie auf den niederenergetischen Chromophor überträgt, der als Akzeptor fungiert. (d) Anregungsspektrum nach Verringerung der Integrationsschrittweite mit Lorentz-Anpassung des Linienprofils (—) und angegebener Linienbreite (FWHM). | Em: (a,c) $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s; Exc: (a) $I_{\text{exc}}=50$ W/cm², (b) 5 W/cm², (c) 30 W/cm², (d) 2 W/cm²; (a,c) $t_{\text{int}}=2,4$ s/nm, (b) 102,4 s/nm, (d) 5,1 s/nm.

Abb. 4.5a zeigt exemplarische Spektren, bei denen ein einzelner Chromophor mit ZPL sowohl im Emissions- als auch im Anregungsspektrum zu erkennen ist. Nach Eingrenzung des spektralen Bereichs und Abtastung mit verringerter Integrationsschrittweite, wie in Abb. 4.5b gezeigt, konnte die Linienbreite durch Anpassung einer Gauß-Funktion bestimmt werden. Diese betrug $0,11$ cm⁻¹, was der experimentellen Auflösungsgrenze von $\sim 0,1$ cm⁻¹ entspricht (vgl. Abschnitt 3.1.3). Bei 8 (8 %) von 106 untersuchten Ketten war eine Bestimmung der Linienbreite

durch Anpassung eines Gauß-Profiles möglich.⁷ Die Verteilung der beobachteten Linienbreiten liegt im Bereich der experimentellen Auflösung, wie in Abb. 4.6a dargestellt ist.

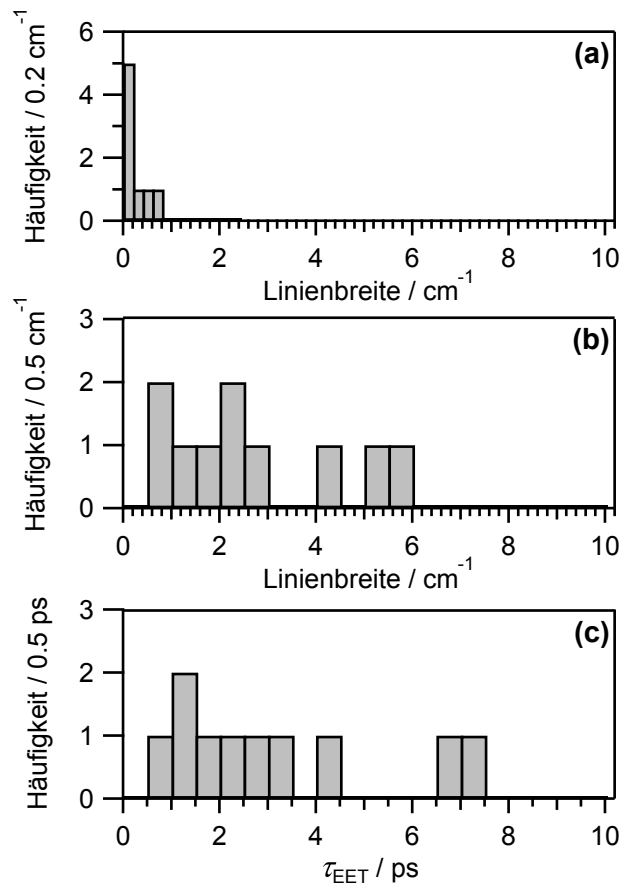


Abbildung 4.6: Verteilung von Linienbreiten von (a) Akzeptorchromophoren und (b) Donorchromophoren. (c) Aus den Linienbreiten der Donorchromophore nach Gl. (2.5) berechnete Energietransferzeiten.

Neben emittierenden Chromophoren konnten auch Donorchromophore, die keine Entsprechung im Emissionsspektrum aufweisen, beobachtet werden. Exemplarische Spektren einer Kette, bei der ein Donor beobachtet wurde, sind in Abb. 4.5c dargestellt. Während der Akzeptor (A) sowohl im Emissions- als auch im Anregungsspektrum sichtbar ist, ist der Donor (D) aufgrund des vollständigen strahlungslosen Transfers seiner Anregungsenergie im Emissionsspektrum unsichtbar. Bei 23 (22 %) der 106 untersuchten Ketten konnten Signaturen von Donoren reproduzierbar identifiziert werden. Nach der in Abb. 4.5d dargestellten Verkleinerung des Durchstimmbereichs konnte die ZPL des Donors aufgelöst und die homogene Linienbreite mithilfe einer Lorentz-Anpassung quantifiziert werden. Der erhaltene Wert von 5,8 cm⁻¹ für die Linienbreite lag deutlich über der Auflösungsgrenze von

⁷Die Analyse wurde in Kooperation mit F. A. Feist durchgeführt.

$0,1 \text{ cm}^{-1}$. Insgesamt war bei 9 (39 %) der 23 Donoren eine Bestimmung der Linienbreite möglich, deren Verteilung in Abb. 4.6b dargestellt ist. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Linienbreiten der Akzeptoren durch die experimentelle Auflösung begrenzt sind, während die der Donoren deutlich verbreitert sind. Die Linienbreite wird folglich vom Energietransferbeitrag dominiert. Somit kann nach Gl. (2.5) anhand der Linienbreiten die in Abb. 4.6c dargestellte Verteilung der Energietransferzeiten ermittelt werden.

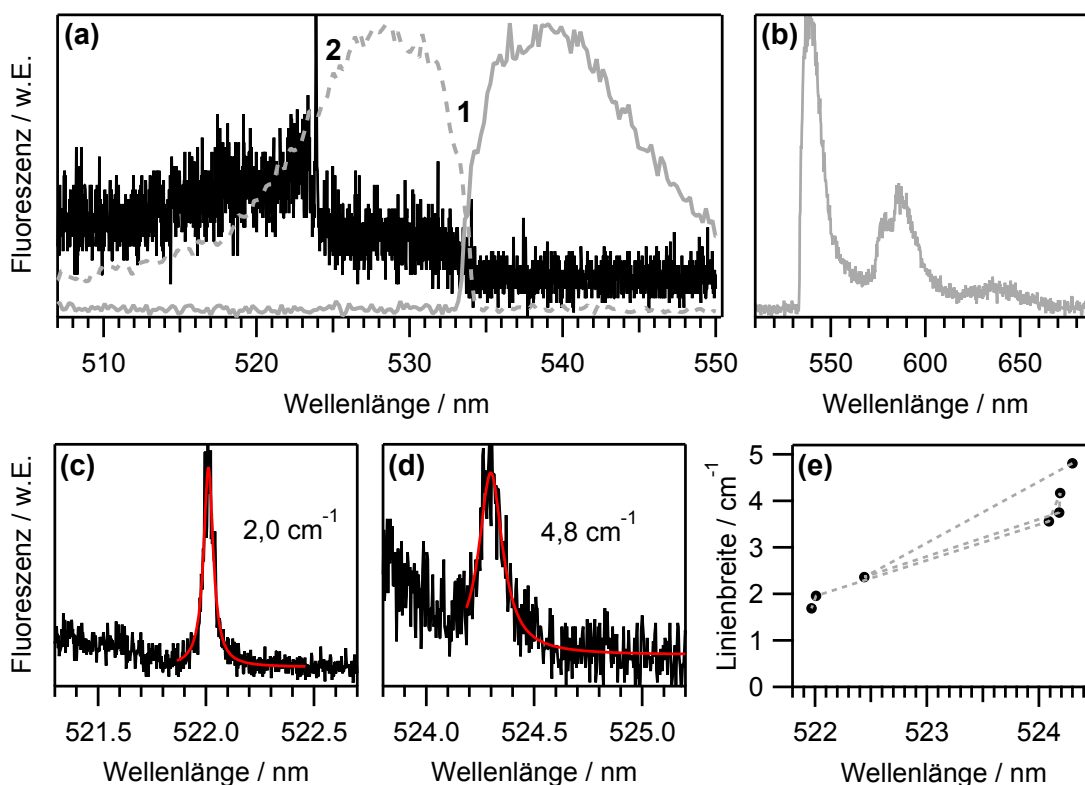


Abbildung 4.7: Anregungs- und Emissionsspektrum einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw1/PMMA/Toluol). **(a)** Anregungsspektrum (—) mit 2 Chromophoren (1 und 2) und Ausschnitt des Emissionsspektrums (—). Außerdem ist eine Spiegelung des Emissionsspektrums am elektronischen Ansatz (---) dargestellt. **(b)** Vollständiges Emissionsspektrum zum Vergleich. **(c,d)** Anregungsspektren des elektronischen Ansatzes von Chromophor 2 nach Verringerung der Integrations-schrittweite mit Lorentz-Anpassung des Linienprofils (—) und angegebener Linienbreite (FWHM). **(e)** Linienbreite der ZPL in Abhängigkeit ihrer spektralen Position. Die Daten sind entsprechend der Reihenfolge ihrer Messung verbunden (---). | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$; $I_{\text{exc}}=1 \text{ kW/cm}^2$; $t_{\text{int}}=5 \text{ s}$; Exc: (a,c) $I_{\text{exc}}=3 \text{ W/cm}^2$, (d) 5 W/cm^2 ; (a) $t_{\text{int}}=2,4 \text{ s/nm}$, (c) $20,5 \text{ s/nm}$, (d) $12,8 \text{ s/nm}$.

Bei einer der Ketten zeigte eine Donor-ZPL spektrale Diffusion zwischen 2 Positionen (etwa 522 und 524 nm) und eine damit einhergehende Veränderung ihrer Linienbreite.⁸ Die Spektren dieser Kette sind in Abb. 4.7a,b dargestellt. Im Anre-

⁸In Abb. 4.6b wurden beide Linienbreiten berücksichtigt.

gungsspektrum sind 2 Chromophore sichtbar, die durch Vergleich mit dem Emissionsspektrum als Emitter (1) und Donor (2) identifiziert werden können. Die höher aufgelösten Anregungsspektren in Abb. 4.7c,d zeigen exemplarische Linienprofile der ZPL bei den beiden unterschiedlichen spektralen Positionen. Die Korrelation der Linienbreite mit der Wellenlänge ist in Abb. 4.7e veranschaulicht. Interessant ist die Frage, ob die beobachtete Abhängigkeit durch fluoreszenzresonanten EET (z. B. im Rahmen der Förster-Theorie) erklärbar ist. Die Rate des Energietransfers und damit die Linienbreite des Donors hängen nach der Förster-Theorie von der spektralen Überlappung zwischen Donoremission und Akzeptorabsorption ab. Das Akzeptorabsorptionsspektrum wurde durch Spiegelung des Emissionsspektrums bei der Energie des elektronischen Ansatzes, wie in Abb. 4.7a dargestellt, erhalten. Es ist direkt ersichtlich, dass eine Verschiebung der spektralen Position der ZPL des Donors zu kürzeren Wellenlängen (etwa von 524 nach 522 nm) eine Verringerung der spektralen Überlappung bewirkt. Die beobachtete Zunahme der EET-Geschwindigkeit entspricht somit qualitativ den Erwartungen auf Basis der Förster-Theorie.

4.1.2.2 Polarisationsaufgelöste Untersuchungen von Fraktion Mw3 mit Cumarin 334

In bisherigen Anregungsspektroskopischen Untersuchungen von Mw3 konnten im Spektralbereich von 525-545 nm keinerlei Signaturen von Donorchromophoren beobachtet werden [38, 41, 128]. Die Abwesenheit von identifizierbaren Donoren wird einerseits auf spektrale Diffusion und starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung zurückgeführt. Andererseits wird als mögliche Erklärung schneller EET vermutet, der zu einer Verbreiterung der ZPLs führt, wodurch diese eine zu geringe Intensität aufweisen, um sie beobachten zu können [38, 41, 128]. Darüber hinaus steht eine deutlich erschwerte Interpretation von Anregungsspektren bei Mw3 im Vergleich zu Mw1 in Übereinstimmung mit der Erwartung: Im Gegensatz zu der Fraktion Mw1, bei der eine Kette 2–3 Chromophore umfasst, besteht eine Kette der Fraktion Mw3 aus 50–75 Chromophoren, was eine starke spektrale Überlappung der individuellen Beiträge bedingt.

Aufgrund der großen Anzahl an Chromophoren in einem Polymerknäuel der Fraktion Mw3 existieren unterschiedliche Orientierungen unter ihnen. Berichten in der Literatur zufolge besteht bei MEH-PPV-Ketten mit Molekülmassen ab 150 kDa allerdings keine isotrope Verteilung von Orientierungen. Mithilfe von polarisationsabhängigen Experimenten an einzelnen Ketten wurden stark anisotrope Ketten-

konformationen nachgewiesen [53]. Daher ist zu vermuten, dass durch Änderung der Anregungspolarisation neben der Intensität auch die Anzahl der adressierten Chromophore deutlich verändert werden kann. Bei Übereinstimmung von Anregungspolarisation und Vorzugsorientierung der Segmente ist demnach die Anregung vieler Chromophore zu erwarten, während bei anderen Anregungspolarisationen eine geringere Anzahl adressiert wird. Die Veränderung der Anregungspolarisation stellt demnach eine Möglichkeit dar, Einfluss auf die Anzahl der adressierten Chromophore auszuüben. Eine Verringerung der Anzahl sollte mit geringerer spektraler Überlagerung der individuellen Beiträge einhergehen und die Identifizierung einzelner Chromophore und möglicher Donoren begünstigen.

Neben der bloßen Identifizierung von einzelnen Chromophoren ermöglicht diese Methode prinzipiell auch die Bestimmung ihrer Orientierung und der Gesamtanregungsmodulationstiefe. Letztere ist ein Maß für die Polarisationsanisotropie aller absorbierenden Einheiten einer Kette. Die Bestimmung der Orientierungen von Chromophoren und der Polarisationsanisotropie einzelner Ketten wird im späteren Verlauf des Abschnitts vorgestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Anregungsspektren bei unterschiedlichen Anregungspolarisationen aufgenommen. Dazu wurde die Anregungspolarisation in diskreten Schritten mithilfe einer $\lambda/2$ -Wellenplatte gedreht, sodass mindestens 3 verschiedene Polarisationsrichtungen zwischen -90° und $+90^\circ$ untersucht wurden. Bei jeder Anregungspolarisation erfolgte eine Aufnahme mehrerer Anregungsspektren, um Veränderungen der Intensität, welche durch zeitliche Fluktuationen hervorgerufen werden (z. B. Photoblinken oder -bleichen), aufspüren zu können.

Beobachtung von Donorchromophoren Bei der anregungsspektroskopischen Untersuchung von Mw3 wurden im Spektralbereich von 525–545 nm (entspricht „blauer“ Population der Chromophore) bisher keine Donoren beobachtet. Wie bereits erwähnt, wird dies auf eine Linienverbreiterung durch schnellen EET, spektrale Diffusion, starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung und einen störenden Einfluss von zeitabhängigen Intensitätsfluktuationen, vor allem bei kurzen Anregungswellenlängen (ca. 525–545 nm), zurückgeführt [38, 41, 44, 128]. Der folgende Abschnitt widmet sich daher der Suche nach Anzeichen für „blaue“ Donoren bei Mw3. Daneben werden mögliche Schwierigkeiten bei der Detektion von Donoren in diesem Spektralbereich demonstriert.

Abb. 4.8a,b zeigt Anregungs- und Emissionsspektren einer MEH-PPV-Kette mit 4

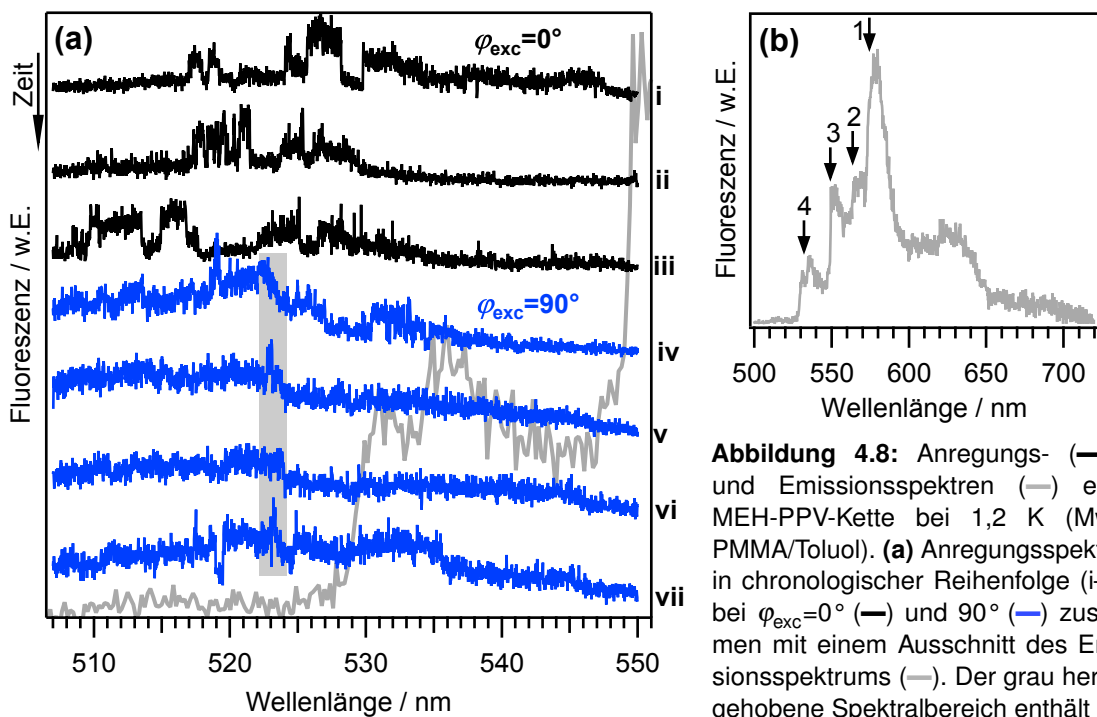


Abbildung 4.8: Anregungs- (—/—) und Emissionsspektren (—) einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3-/PMMA/Toluol). (a) Anregungsspektren in chronologischer Reihenfolge (i–vii) bei $\varphi_{exc}=0^\circ$ (—) und 90° (—) zusammen mit einem Ausschnitt des Emissionsspektrums (—). Der grau hervorgehobene Spektralbereich enthält den elektronischen Ansatz eines Donors. (b) Zum Vergleich ist das vollständige Emissionsspektrum mit 4 Emitttern (1–4) dargestellt. | Em: $\lambda_{exc}=488$ nm; $I_{exc}=0,5$ kW/cm²; $t_{int}=6$ s; Exc: $I_{exc}=30$ W/cm²; $t_{int}=2,4$ s/nm.

emittierenden Chromophoren. Bei der zunächst verwendeten Anregungspolarisation $\varphi_{exc}=0^\circ$ (schwarze Spektren) sind aufgrund von starkem Photoblinken keine eindeutig reproduzierbaren Strukturen im Anregungsspektrum erkennbar: Selbst die elektronischen Ansätze der emittierenden Chromophore 3 und 4 (vgl. Abb. 4.8b) sind nicht zuverlässig zu identifizieren. Des Weiteren sind im höherenergetischen Bereich ($\lambda < 527$ nm) keine Donoren zu beobachten. Eine Änderung der Anregungspolarisation auf $\varphi_{exc}=90^\circ$ (blaue Spektren) reduzierte das Photoblinken der Kette, insbesondere im zur Identifizierung von Donoren relevanten Bereich ($\lambda < 527$ nm), deutlich. Dies kann möglicherweise auf die verminderte Anregung der blinkenden Chromophore zurückgeführt werden, deren Übergangsdipole eine von $\varphi_{exc}=90^\circ$ verschiedene Orientierung besaßen. Bei 524 nm offenbarte sich ein zuvor nicht sichtbarer Anstieg der Intensität, der auf den elektronischen Ansatz eines Chromophors bei dieser Wellenlänge schließen lässt. Da bei dieser Wellenlänge keine Emission auftrat, handelt es sich um einen Donor. Dieses Beispiel illustriert die Möglichkeit, mit verschiedenen Anregungspolarisationen die Selektivität der Anregung für bestimmte Chromophore einer Kette zu erhöhen. Es sei angemerkt, dass sich ein weiterer elektronischer Ansatz (eines zuvor nicht erwähnten Chromophors) bei 525 nm befinden könnte, der aufgrund einer gelegentlich auftretenden,

schwachen ZPL (insbesondere Spektren ii, iii, aber auch iv und vii) dort vermutet wird. Die Intensität dieser ZPL erscheint in den Spektren bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ tendenziell höher. Allerdings muss auch spektrale Diffusion des zuvor beschriebenen Donors als Ursache in Betracht gezogen werden, da Sprungweiten im Bereich weniger Nanometer (vgl. z. B. Abb. 4.7, S. 68) für MEH-PPV in der Literatur beschrieben wurden [35, 41, 140].

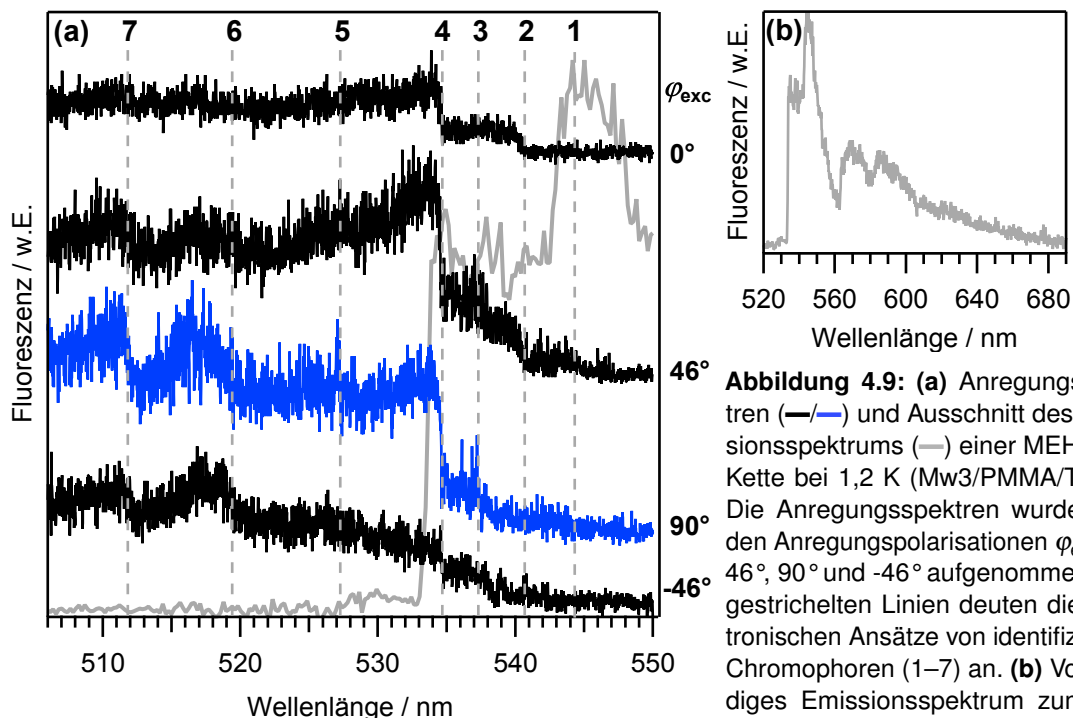


Abbildung 4.9: (a) Anregungsspektren (—/—) und Ausschnitt des Emissionsspektrums (—) einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). Die Anregungsspektren wurden bei den Anregungspolarisationen $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$, 46° , 90° und -46° aufgenommen. Die gestrichelten Linien deuten die elektronischen Ansätze von identifizierten Chromophoren (1–7) an. (b) Vollständiges Emissionsspektrum zum Vergleich. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=0,5$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=3$ s; Exc: $I_{\text{exc}}=30$ W/cm²; $t_{\text{int}}=2,4$ s/nm.

In den Anregungsspektren einer MEH-PPV-Kette, die in Abb. 4.9a dargestellt sind, konnte eine größere Zahl an Chromophoren zugeordnet werden, da wenig zeitliche Intensitätsfluktuationen auftraten. Im Emissionsspektrum (Abb. 4.9a und b) sind elektronische Ansätze bei etwa 544 und 535 nm (gekennzeichnet mit 1 bzw. 4) deutlich zu erkennen. Weitere Chromophore konnten zudem durch Vergleich mit den Anregungsspektren, die bei 4 verschiedenen Anregungspolarisationen detektiert wurden, identifiziert werden. Die Anregbarkeit von Chromophor 1 ist in allen Fällen gering.⁹ In den Anregungsspektren bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ und 46° ist zusätzlich Chromophor 2 sichtbar. Chromophor 3 tritt bei $\varphi_{\text{exc}}=46^\circ$ und 90° in Erscheinung. Die Emission der Chromophore 2 und 3 ist mit der konstanten Fluoreszenzintensität zwischen 535 und 544 nm im Emissionsspektrum kompatibel, obschon das Signalrauschen

⁹Die geringe Intensität von Chromophoren am langwelligen Ende des Durchstimmbereichs kann zum Teil dem chromatischen Fehler des Mikroskopobjektivs geschuldet sein.

keine Identifizierung der genauen spektralen Positionen zulässt. Insbesondere in dem Anregungsspektrum bei $\varphi_{\text{exc}}=90^\circ$ sind auch im höherenergetischen Bereich elektronische Ansätze bei 519 und 512 nm zu erkennen. Für Chromophor 5 konnte wiederholt (nicht dargestellt) eine schwache ZPL beobachtet werden. Ansatzweise existiert auch eine korrespondierende, entsprechend schwache Emissionsbande für diesen Chromophor. Die Chromophore 6 und 7 zeigten bei $\varphi_{\text{exc}}=90^\circ$ deutliche PSBs, jedoch keine ZPLs. Da im entsprechenden Spektralbereich keine Emission verzeichnet wurde, handelt es sich bei ihnen um Donoren.

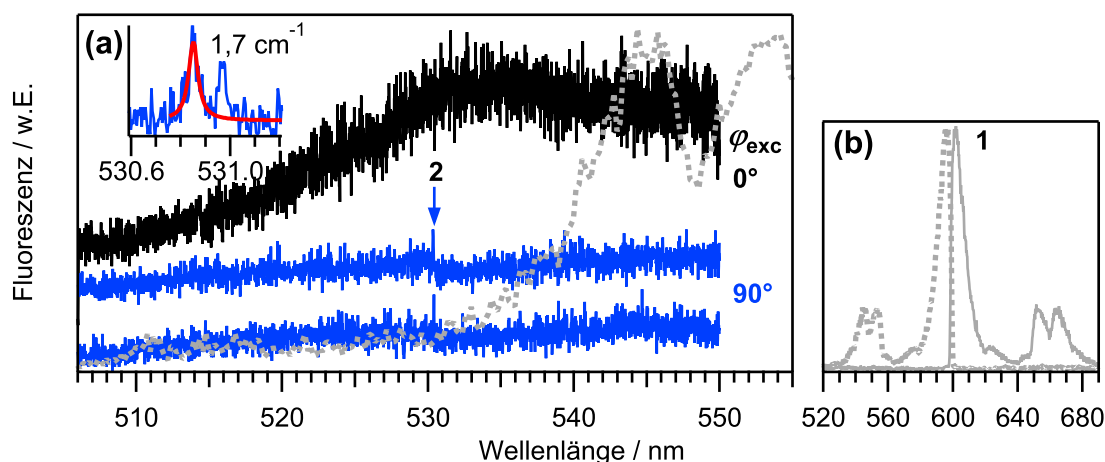


Abbildung 4.10: Anregungs- und Emissionsspektren einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). (a) Die Anregungsspektren wurden bei den Anregungspolarisationen $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ (—) und 90° (—); Markierung der ZPL von Chromophor 2) aufgezeichnet. Außerdem ist ein Ausschnitt der simulierten Absorption (---) von Chromophor 1 dargestellt. Das eingesetzte Spektrum (—) stellt den Bereich der ZPL von Chromophor 2 bei erhöhter spektraler Auflösung dar. An die ZPL wurde eine Lorentz-Funktion (—) angepasst, deren Linienbreite angegeben ist. (b) Im Emissionsspektrum (—) ist lediglich Chromophor 1 zu erkennen. Das Emissionsspektrum wurde bei der Energie des elektronischen Ansatzes gespiegelt (---), um auf das Absorptionsspektrum schließen zu können. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=0,5$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=3$ s; Exc: $I_{\text{exc}}=30$ W/cm²; $t_{\text{int}}=2,3$ s/nm, Einsatz: 10,2 s/nm.

In Abb. 4.10a,b sind exemplarische Anregungs- und Emissionsspektren einer weiteren Kette dargestellt. Das Emissionsspektrum in Abb. 4.10b resultiert von einem einzelnen „roten“ Chromophor, dessen (0,0)-Übergang bei ca. 600 nm weit außerhalb des anregungsspektroskopisch zugänglichen Spektralbereichs von 505–550 nm liegt. Die Abwesenheit von Emittlern im Durchstimmbereich stellt grundsätzlich eine günstige Ausgangssituation dar, um Donoren beobachten zu können. Das bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ detektierte Anregungsspektrum in Abb. 4.10a zeigt eine ungewöhnliche Struktur, die für Ketten mit „roter“ Emission in einigen Fällen beobachtet wurde: Bei 550 nm auf einem sehr hohen Intensitätsniveau beginnend fällt die Intensität zu kürzeren Wellenlängen hin flach ab. Anzeichen für ZPLs oder PSBs sind nicht zu

erkennen. Nachdem φ_{exc} auf 90° geändert wurde, verschwand die breite, intensive Bande. Stattdessen konnte bei 530 nm wiederholt eine schwache ZPL beobachtet werden, die aufgrund der Abwesenheit von Emission in diesem Spektralbereich eine Donorsignatur darstellt.

Wie bereits zuvor erwähnt, wurden strukturlose Anregungsspektren mit hoher Intensität (die teilweise zu kürzeren Wellenlängen hin abfiel) wiederholt bei Ketten mit „roter“ Emission beobachtet und könnten auf eine Absorption von „roten“ Chromophoren in höhere vibronische Zustände zurückzuführen sein. Abb. 4.10b zeigt zur Veranschaulichung dieser Überlegung ein simuliertes Absorptionsspektrum. Dieses wurde durch Spiegelung des Emissionsspektrums bei der Energie des elektronischen Ansatzes erhalten. Die Absorption in höhere vibronische Zustände liegt demnach bei etwa 530–560 nm und deckt sich somit mit dem anregungsspektroskopisch untersuchten Spektralbereich, wie aus Abb. 4.10a deutlich hervorgeht. Die breite, intensive Anregung im Bereich von 530–550 nm bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ könnte somit tatsächlich durch die Absorption in höhere vibronische Zustände von Chromophor 1 hervorgerufen werden. In diesem Falle ließe die hohe Intensität im Anregungsspektrum bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ auf eine räumliche Orientierung des Übergangsdipols des Emitters nahe 0° schließen. In Übereinstimmung mit dieser These war für $\varphi_{\text{exc}}=90^\circ$ die Gesamtintensität deutlich geringer, was die Detektion eines anders orientierten Donors ermöglichte. Das Beispiel in Abb. 4.10 illustriert die Möglichkeit, die direkte Anregung bestimmter Chromophore zu verhindern.

Der Bereich des rein elektronischen Übergangs des Donors in Abb. 4.10a wurde mit erhöhter spektraler Auflösung untersucht. Die eingesetzte Graphik zeigt den Bereich um die ZPL, die spektraler Diffusion unterworfen war. Dies äußerte sich durch ein weiteres, schwächeres Auftreten der Linie bei geringfügig größerer Wellenlänge. Die Anpassung einer Lorentz-Funktion ergab eine Linienbreite von $1,7 \text{ cm}^{-1}$ deutlich über der Auflösungsgrenze.

Eine weitere Donorlinienbreite konnte bei der Kette, deren Spektren in Abb. 4.11a,b,c dargestellt sind, bestimmt werden. Im Emissionsspektrum (Abb. 4.11b) sind 2 Banden sichtbar, die auf mindestens 2 Emitter schließen lassen und von denen die niederenergetischere einen scharfen elektronischen Ansatz aufweist. Dieser Ansatz bei etwa 546 nm koinzidiert in Emission und Anregung (insbesondere sichtbar bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$, -20° und -44°) und wird daher Chromophor 1 zugeordnet. Der höherenergetische Ansatz ist scheinbar spektraler Diffusion unterworfen, da er in Emission und Anregung ($\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ und -20°) unterschiedliche Lagen besitzt (ca. 528 bzw. 523 nm). Die spektrale Diffusion scheint zunächst auch die große Breite dieser

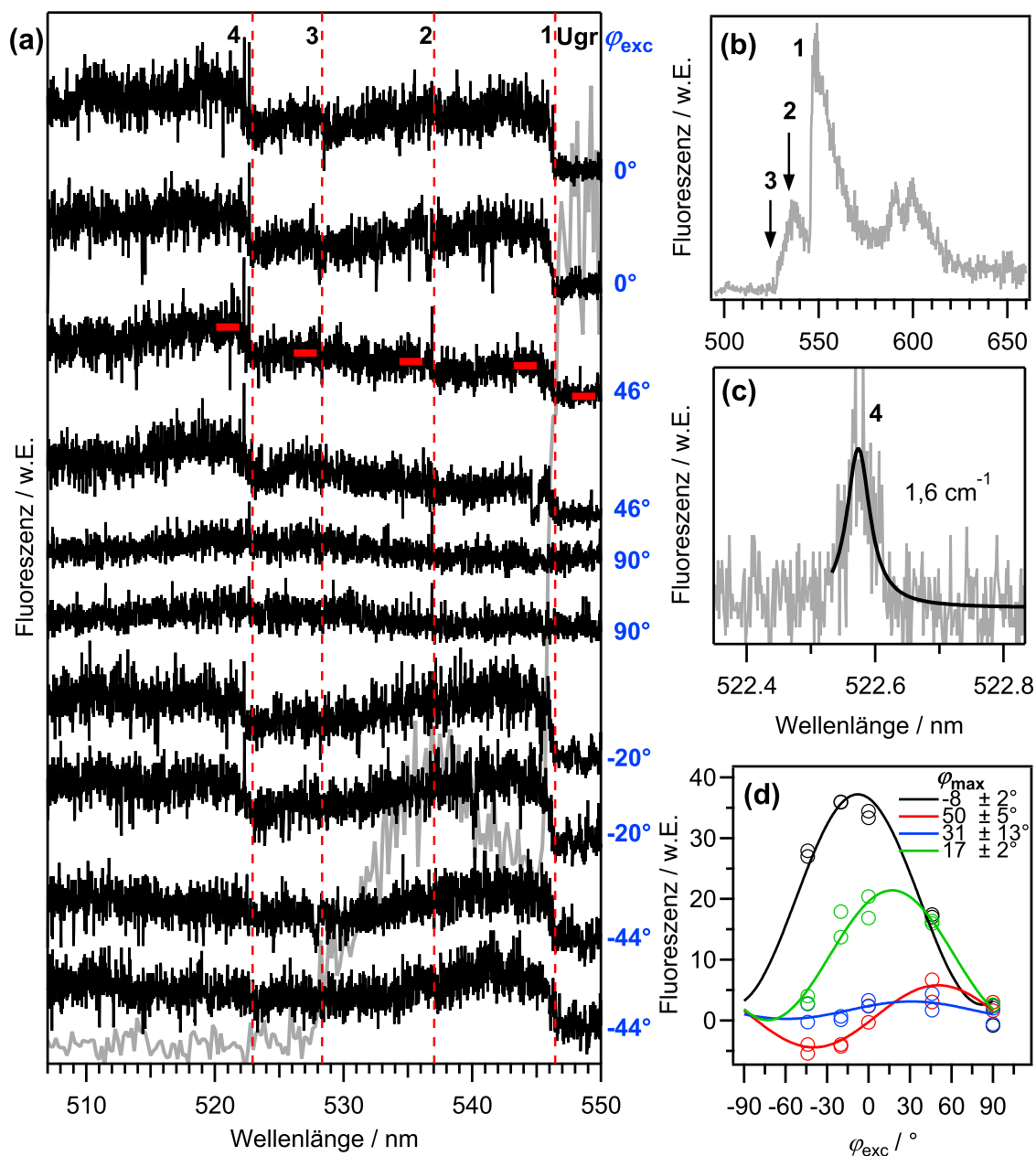


Abbildung 4.11: Anregungs- und Emissionsspektren einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). **(a)** Serie von Anregungsspektren (—) bei unterschiedlichen Anregungspolarisationen φ_{exc} sowie Ausschnitt des Emissionsspektrums (—). Es sind jeweils 2 nacheinander aufgenommene Anregungsspektren bei verschiedenen φ_{exc} dargestellt, um die Abwesenheit von zeitlichen Intensitätsfluktuationen zu verdeutlichen. Insgesamt können in den Anregungsspektren 4 Chromophore identifiziert werden, deren elektronische Ansätze 1–4 (---) markiert sind. Die Chromophore 2 und 4 weisen wiederholt eine ZPL auf. Die mittleren Intensitäten der PSBs und das Untergrundniveau (—) sind in einem der Spektren gekennzeichnet. **(b)** Zum Emissionsspektrum (—) tragen die Chromophore 1–3 bei (Differenzierung zwischen 2 und 3 nur durch Anregungsspektren möglich). Die Abwesenheit von Chromophor 4 charakterisiert diesen als Donor. **(c)** Anregungsspektrum mit erhöhter Auflösung im Bereich der ZPL von Chromophor 4 (—). Die angegebene Linienbreite wurde durch Anpassung einer Lorentz-Funktion (—) bestimmt. **(d)** Intensitäten der PSBs der 4 Chromophore in energetisch aufsteigender Reihenfolge (1–4, ○, ○, ○, ○) in Abhängigkeit der Anregungspolarisation. | Em: $\lambda_{exc}=488$ nm; $I_{exc}=0,5$ kW/cm²; $t_{int}=3$ s; Exc: (a) $I_{exc}=30$ W/cm², (c) 10 W/cm²; (a) $t_{int}=2,4$ s/nm, (c) 20,5 s/nm.

höherenergetischen Bande im Emissionsspektrum zu erklären. Durch Detektion von Anregungsspektren bei $\varphi_{\text{exc}}=46^\circ$ und 90° wurden diese Annahmen allerdings widerlegt. Dort ist ein weiterer Chromophor (2) bei 537 nm anhand seiner schwachen ZPL und anschließender PSB erkennbar. Darüber hinaus zeigen die Anregungsspektren mit $\varphi_{\text{exc}}=46^\circ$ bei einem Vergleich mit dem Emissionsspektrum, dass bei etwa 528 nm der elektronische Ansatz eines zusätzlichen, schwachen Chromophors (3) liegt. Somit trägt zu der höherenergetischen, breiten Emissionsbande nicht – wie zunächst vermutet – Chromophor 4 bei, sondern die beiden bei $\varphi_{\text{exc}}=46^\circ$ und 90° identifizierten Chromophore 2 und 3. Der höchstenergetische Chromophor 4 besitzt demzufolge keine Entsprechung in der Emission und es handelt sich bei ihm daher um einen Donor. Nach der in Abb. 4.11c dargestellten Untersuchung des Spektralbereichs des rein elektronischen Übergangs mit erhöhter Auflösung konnte die Linienbreite des Donors durch Lorentz-Anpassung zu $1,6 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Insgesamt konnten bei 21 (39 %) von 54 Ketten in den Anregungsspektren Donorchromophore beobachtet werden. Bei weiteren 10 % waren in den Anregungsspektren Chromophore sichtbar, die in den Emissionsspektren lediglich sehr schwache Fluoreszenz zeigten. Dabei könnte es sich möglicherweise um Chromophore handeln, die ihre Anregungsenergie nur partiell transferieren. Abschließend lässt sich feststellen, dass in den demonstrierten Beispielen einige Chromophore äußerst schwach sichtbar sind. Es wird vermutet, dass weitere Chromophore zu den Spektren beitragen und daher die Zahl der prinzipiell spektral zugänglichen Chromophore systematisch unterschätzt wird.

Bestimmung der Orientierung von einzelnen Chromophoren Neben einer verbesserten Empfindlichkeit zur Identifizierung einzelner Chromophore (s. o.) ermöglicht die polarisationsaufgelöste Anregungsspektroskopie Zugang zu Informationen über die Orientierungen der Chromophore innerhalb einer Kette.

Dazu wurde als Maß für die Intensität eines Chromophors die Intensität seiner Phononenseitenbande (PSB) herangezogen.¹⁰ Die Intensität der PSB wurde über den Spektralbereich ($\sim 2 \text{ nm}$) nahe des elektronischen Ansatzes gemittelt. Die für die Mittelung verwendeten Bereiche sind in Abb. 4.11a durch rote Balken gekennzeichnet. Von den jeweiligen PSB-Intensitäten wurde, soweit möglich, das gemittelte Intensitätsniveau vor dem elektronischen Ansatz (also bei niedrigeren Energien)

¹⁰Die ZPL-Intensitäten waren hierzu nicht geeignet, da sie nicht konstant waren und die meisten Chromophore keine ZPL zeigten.

des jeweiligen Chromophors subtrahiert. Die Intensität eines Chromophors konnte so weitgehend isoliert von der Intensität der niederenergetischeren Chromophore und der Untergrundfluoreszenz analysiert werden. Die PSB-Intensitäten wurden, wie in Abb. 4.11d dargestellt, gegen die Anregungspolarisation aufgetragen. Die erhaltenen Modulationen der Anregungsintensität liefern nach einer Anpassung mit Gl. (2.7) die Orientierungen der einzelnen Chromophore in Form des Parameters φ_{\max} . In dem Beispiel in Abb. 4.11d besitzen die PSB-Intensitäten in den Fällen der Chromophore 1 und 4 eine ausgeprägte Modulation (Intensitätsminimum nahe einem Wert von 0), was mit der Annahme übereinstimmt, dass die erhaltenen Modulationen denen von PSBs einzelner Chromophore entsprechen. Bei Chromophor 2 tritt ein negatives Intensitätsminimum auf. Dieser Effekt wird durch die geringe relative Intensität hervorgerufen. Die gleiche Ursache begründet auch die schwache Modulation von Chromophor 3.

Im Vergleich zu den Spektren in Abb. 4.11a zeigt Abb. 4.12a Anregungsspektren einer Kette mit deutlich stärker ausgeprägten zeitlichen Intensitätsfluktuationen, wodurch die Identifizierung von ZPLs und somit auch von Chromophoren erschwert war. Das Emissionsspektrum dieser Kette in Abb. 4.12b wird von einer einzelnen Bande bei etwa 537 nm dominiert, die dem niederenergetischsten Chromophor (1) zugeordnet werden kann. Auch in den Anregungsspektren bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ ist dieser Chromophor sichtbar, was sich anhand einer stufenartigen Intensitätszunahme zu kürzeren Wellenlängen hin äußert. Im Gegensatz dazu lässt sich bei einem zweiten Intensitätsanstieg bei etwa 535 nm nicht sicher ermitteln, ob es sich hierbei um einen weiteren Chromophor (2) handelt. Zwar tritt die Intensitätszunahme in diesem Bereich bei 3 der 4 untersuchten φ_{exc} auf, aufgrund des geringen energetischen Abstands zum elektronischen Ansatz von Chromophor 1 könnte jedoch auch spektrale Diffusion eines einzelnen Chromophors als Erklärung für beide spektrale Merkmale in Betracht kommen. Im Emissionsspektrum ist aufgrund der geringeren spektralen Auflösung keine separate Signatur eines möglichen Chromophors 2 sichtbar. Bei 527 nm wurde anhand der Anregungsspektren (bei $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ und 90°) ein weiterer elektronischer Ansatz eines Chromophors (3) identifiziert. Als Erklärung für die sehr geringe korrespondierende Intensität im Emissionsspektrum muss partieller EET in Erwägung gezogen werden. In den Anregungsspektren mit $\varphi_{\text{exc}}=0^\circ$ und 46° wurde Chromophor 4 mit einem elektronischen Ansatz bei 516 nm beobachtet. Die Abwesenheit einer Entsprechung im Emissionsspektrum an dieser Stelle zeigt, dass es sich um einen Donor handelt, der seine Anregungsenergie vollständig strahlungslos weitergibt.

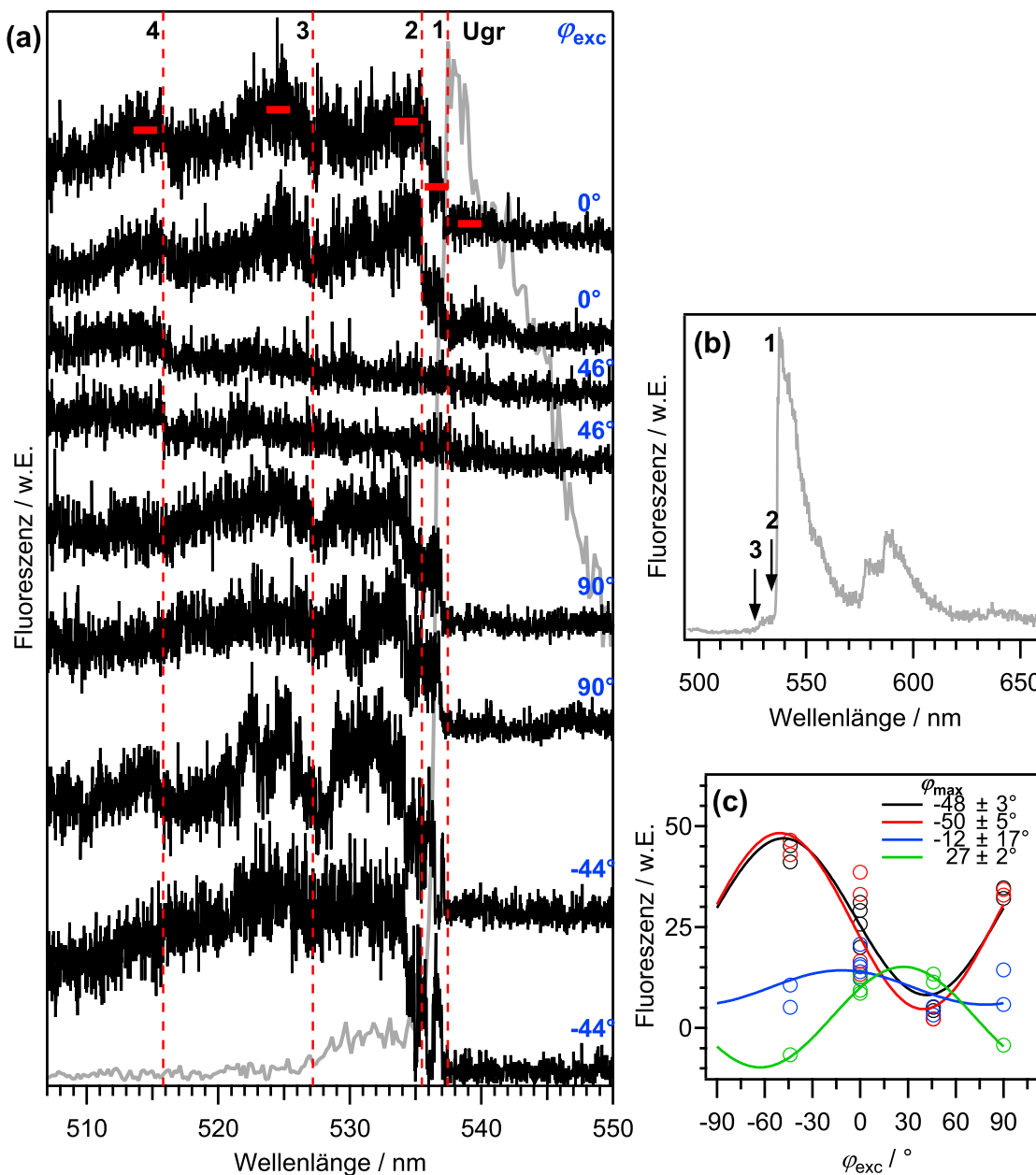


Abbildung 4.12: Anregungs- und Emissionsspektren einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). **(a)** Serie von Anregungsspektren (—) bei unterschiedlichen Anregungspolarisationen φ_{exc} sowie Ausschnitt des Emissionsspektrums (—). Es sind jeweils 2 nacheinander aufgenommene Anregungsspektren bei verschiedenen φ_{exc} dargestellt, um das Vorliegen von zeitlichen Intensitätsfluktuationen zu verdeutlichen. Insgesamt können in den Anregungsspektren bis zu 4 Chromophore identifiziert werden, deren elektronische Ansätze 1–4 (---) markiert sind. Die mittleren Intensitäten der PSBs und das Untergrundniveau (—) sind in einem der Spektren gekennzeichnet. **(b)** Im Emissionsspektrum (—) sind die Chromophore 1 und 3 sichtbar und ein möglicher Chromophor 2 gekennzeichnet. Die Abwesenheit von Chromophor 4 charakterisiert diesen als Donor. **(c)** Intensitäten der PSBs der 4 Chromophore in energetisch aufsteigender Reihenfolge (1–4, ○, ○, ○, ○) in Abhängigkeit der Anregungspolarisation. | Em: $\lambda_{exc}=488$ nm; $I_{exc}=0,5$ kW/cm²; $t_{int}=3$ s; Exc: $I_{exc}=30$ W/cm²; $t_{int}=2,4$ s/nm.

Die Analyse der PSB-Intensitäten als Funktion der Anregungspolarisation lieferte die in Abb. 4.12c dargestellten Modulationen mit den entsprechenden Anpassungen nach Gl. (2.7). Bei Chromophor 1 und 2 führen zeitliche Intensitätsfluktuationen zu einer breiten Streuung der PSB-Intensitäten bei $\varphi_{\text{exc}} = 0^\circ$, während sie bei den anderen φ_{exc} deutlich geringer ausfielen. Die dadurch mit geringen Fehlern bestimmbaren Orientierungen von Chromophor 1 und 2 sind mit $\varphi_{\text{max}} = -48^\circ$ bzw. -50° äußerst ähnlich, was ein Indiz dafür darstellen könnte, dass es sich, wie bereits diskutiert, nur um einen Chromophor handelt, dessen Übergangsenergie spektraler Diffusion unterworfen war. Die schwache Modulation von Chromophor 3 kann auf seine geringe relative Intensität zurückgeführt werden. Der große Fehler von $\varphi_{\text{max}} = -12^\circ \pm 17^\circ$ liegt in den zeitlichen Intensitätsfluktuationen begründet, die bei Chromophor 3 zu einer breiten Streuung der PSB-Intensitäten bei allen φ_{exc} führen. Seine ermittelte Orientierung steht damit unter Vorbehalt. Chromophor 4 war in einigen Spektren (z. B. $\varphi_{\text{exc}} = -44^\circ$) zeitweise nicht sichtbar, was auf vorübergehende Fluoreszenzlöschung zurückgeführt wird. Entsprechende Anregungsspektren wurden daher von der Auftragung der PSB-Intensitäten in Abb. 4.12c ausgeschlossen. Bei Chromophor 4 stimmen die erhaltenen PSB-Intensitäten mit einer ausgeprägten Modulation nach Gl. (2.7) überein, weshalb seine Orientierung dennoch zuverlässiger als die von Chromophor 3 bestimmt werden konnte.

Bei insgesamt 10 (19 %) von 54 Ketten, bei denen in den Anregungsspektren individuelle Chromophore anhand ihrer PSBs – in Abwesenheit von störenden zeitlichen Intensitätsfluktuationen – sichtbar waren, konnte die relative Orientierung der Chromophore analysiert werden. Alle erhaltenen Modulationen sind in Abb. 4.13 dargestellt. Die Modulationen der bereits anhand von Abb. 4.11 und Abb. 4.12 diskutierten Moleküle sind in Abb. 4.13D bzw. F der Vollständigkeit halber ebenfalls noch einmal dargestellt.

Bestimmung der Anregungsmodulationstiefe von einzelnen Ketten Die diskutierten Modulationen einzelner Chromophore gestatten keinen direkten Vergleich der Polarisationsanisotropien von Ketten untereinander. Allerdings gewährt die Gesamtfläche der Anregungsspektren in Abhängigkeit der Anregungspolarisation einen Zugang zur Polarisationsanisotropie, die in der Literatur in Form der Anregungsmodulationstiefe M_{exc} (siehe Abschnitt 2.3.3, S. 16) charakterisiert wird. Eine entsprechende Auftragung für dieselbe Kette, deren Charakterisierung in Abb. 4.11 erfolgte, ist in Abb. 4.14 dargestellt.

Die erhaltene gemittelte Orientierung liegt mit $\varphi_{\text{max}} = -3^\circ$ nahe der Orientierung von

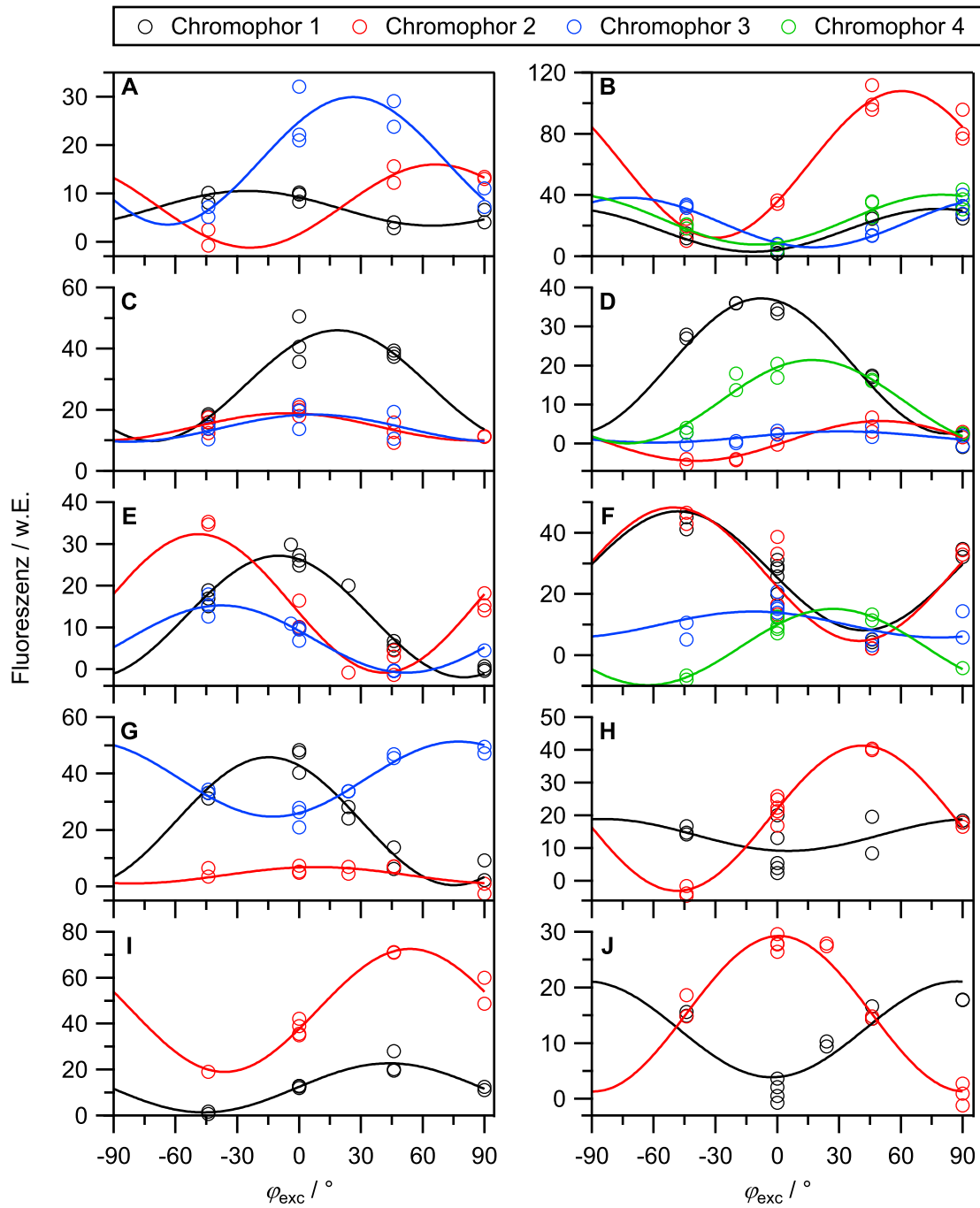


Abbildung 4.13: Anregungsmodulation einzelner Chromophore von 10 MEH-PPV-Ketten (A-J) bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). Bei jedem φ_{exc} wurden mehrere Spektren aufgenommen. Maximal 4 Chromophore pro Kette konnten identifiziert werden. Ihre Nummerierung erfolgte in energetisch aufsteigender Reihenfolge (○, ○, ○, ○). Bei den Abb. D und F handelt es sich um die in Abb. 4.11 und 4.12 dargestellten Fälle.

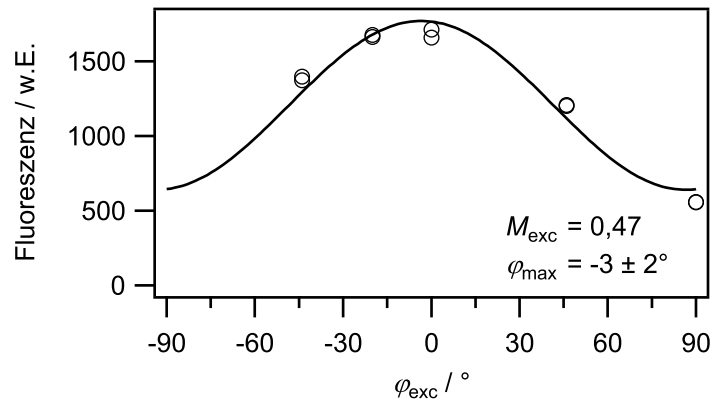


Abbildung 4.14: Anregungsmodulation einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). Es handelt sich um dieselbe Kette wie in Abb. 4.11. Als Maß für die polarisationsabhängige Intensität dienen die Flächen der jeweiligen Anregungsspektren. Die Datenpunkte wurden mit Gl. (2.7) angepasst.

Chromophor 1 ($\varphi_{\max} = -8^\circ$), da dieser mit seiner hohen Intensität die Anregungsspektren dominierte. Aufgrund unterschiedlicher Orientierungen der 4 Chromophore ist die Modulationstiefe gegenüber denen der individuellen Chromophore in Abb. 4.11d eingeschränkt. Sie beträgt gemäß Gl. (2.8) $M_{\text{exc}} = 0,47$. Die Modulationstiefe eines einzelnen Chromophors beträgt theoretisch $M_{\text{exc}} = 1$, kann allerdings im Experiment, durch eine Verkippung des Übergangsdipols zur Probenebene bzw. aufgrund von Depolarisation des Anregungslichts durch optische Elemente, verringert werden. Demgegenüber entspricht $M_{\text{exc}} = 0$ einer vollständig isotropen Verteilung von Orientierungen.

Um eine Referenz für die maximale experimentelle Modulationstiefe zu erhalten, wurde diese zunächst anhand von einzelnen Perylendiimid-Molekülen (PDI) bei Raumtemperatur ermittelt. Dazu wurden Fluoreszenzbilder bei verschiedenen Anregungspolarisationen aufgenommen. Die resultierende Verteilung der Modulationstiefen für PDI-Moleküle ist in Abb. 4.15a dargestellt. Der Mittelwert beträgt $\bar{M}_{\text{exc}} = 0,80$. Die Tatsache, dass auch Modulationstiefen > 1 beobachtet werden, stellt ein Analyseartefakt dar und ist zeitlichen Intensitätsfluktuationen geschuldet, welche die Verteilung zu beiden Seiten verbreitern. Dieser Aspekt illustriert den bereits oben erwähnten Vorteil der Bestimmung von Modulationstiefen auf Basis von Anregungsspektren. Die Abweichung des Mittelwerts von dem theoretisch erwarteten Wert von 1 in dieser Messreihe ist auf die von der Apparatur herrührende Polarisationsabhängigkeit zurückzuführen.

Die Verteilungen von Modulationstiefen für MEH-PPV, die ausgehend von Anregungsspektren bei 1,2 K erhalten wurden, sind in Abb. 4.15b dargestellt. Es werden Modulationstiefen von 2 Experimenten verglichen, bei denen in den Anregungs-

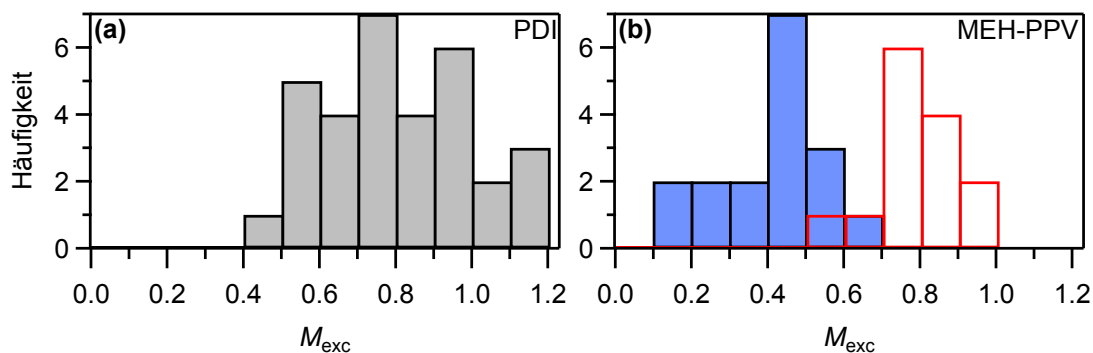


Abbildung 4.15: (a) Anregungsmodulationstiefen von einzelnen PDI-Molekülen, bestimmt anhand von Fluoreszenzbildern bei Raumtemperatur. Der Mittelwert beträgt $\overline{M}_{exc} = 0,80$. (b) Anregungsmodulationstiefen von einzelnen MEH-PPV-Ketten, bestimmt anhand von Anregungsspektren bei 1,2 K (Mw3/PMMA/Toluol). Analysiert wurden Spektren, die einerseits im Spektralbereich „blauer“ Chromophore“ (507–550 nm, —) und andererseits im Bereich „roter“ Chromophore (568–620 nm, —) detektiert wurden. In ersterem Falle wurden nur Ketten mit ausschließlich „blauer“ Emission analysiert. Die mittlere Modulationstiefe beträgt $\overline{M}_{exc} = 0,41$ bzw. $\overline{M}_{exc} = 0,79$.

spektren typischerweise 1–4 Chromophore identifiziert werden konnten. Bei Ketten mit ausschließlich „blauer“ Emission¹¹ wurde bei einem Anregungsexperiment im Spektralbereich von 507–550 nm eine Verteilung mit einem Mittelwert von $\overline{M}_{exc} = 0,41$ erhalten. In diesem Falle wurde die Anisotropie „blauer“ Chromophore abgebildet. Um diese Anisotropie „blauer“ Chromophore mit der von „roten“ vergleichen zu können, wurde in einem analogen Experiment im Spektralbereich von 568–620 nm eine Analyse von Anregungsspektren durchgeführt. In diesem Falle wird ein Mittelwert von $\overline{M}_{exc} = 0,79$ erhalten. Dieser Wert ist mit der mittleren Modulationstiefe von einzelnen PDI-Molekülen vergleichbar und damit durch den experimentellen Aufbau limitiert, was auf ein hohes Maß an Ordnung unter den „roten“ Chromophoren einzelner Ketten hindeutet. Die Modulationstiefen im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore deuten somit auf ein größeres Ausmaß an Unordnung hin, dennoch besteht unter diesen eine Vorzugsorientierung.

4.1.2.3 Untersuchungen von Fraktion Mw4 mit Rhodamin 6G

Bereits in Abschnitt 4.1.1 wurde diskutiert, dass MEH-PPV-Ketten von Mw4 in PMMA häufig hochenergetische Emission zeigten. Die entsprechenden Ketten waren für die Detektion von Donorsignaturen daher nicht geeignet, da Donoren nur als solche identifiziert werden können, wenn keine Emittoren mit gleicher oder höherer Übergangsenergie existieren. Dennoch wurden einige Ketten, die ausschließlich

¹¹Es ist entscheidend, dass die Ketten keine „rote“ Emission zeigten, da sonst eine Überlagerung von Orientierungen „blauer“ und „roter“ Chromophore betrachtet würde.

niederenergetische Emission zeigten, anhand von Anregungsspektren charakterisiert. Dafür wurde der Laserfarbstoff Rhodamin 6G eingesetzt, mit dem es bereits gelungen war, im Spektralbereich von 568–620 nm „rote“ Chromophore in Anregungsspektren sichtbar zu machen.

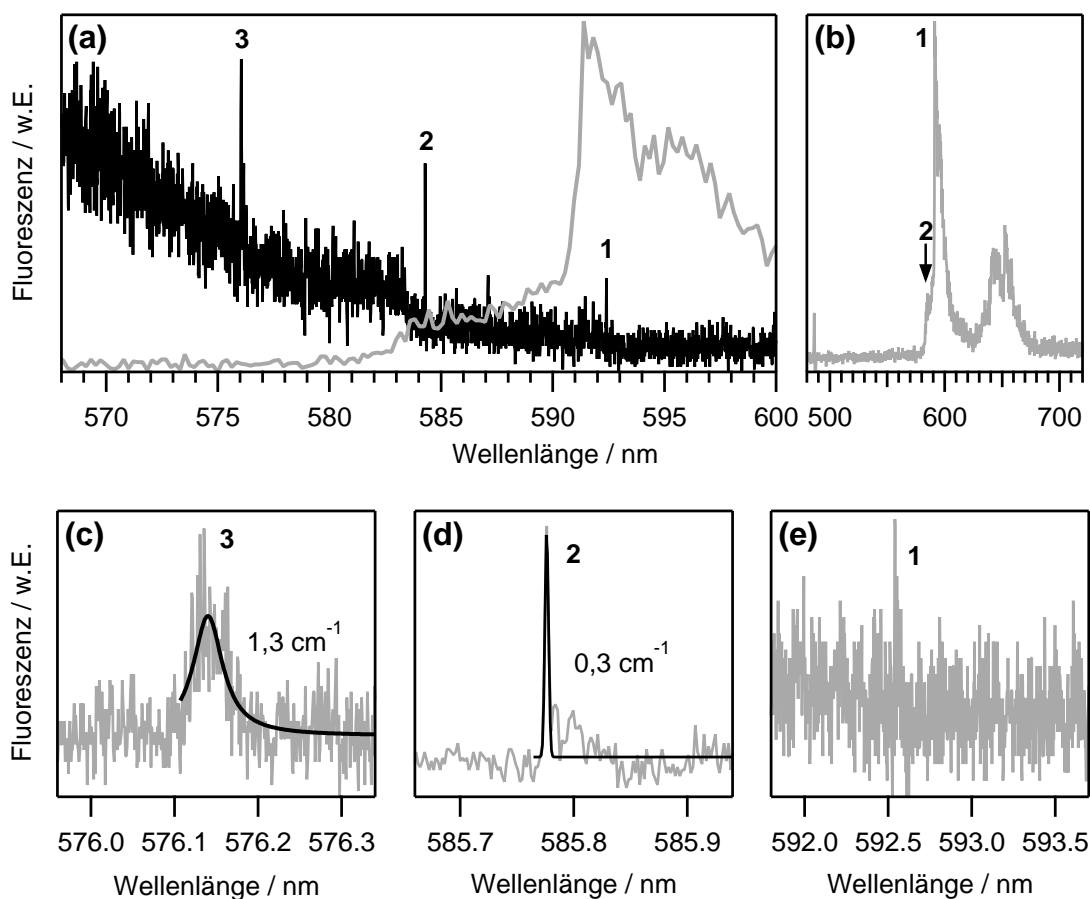


Abbildung 4.16: Anregungs- und Emissionsspektren einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Mw4/PMMA/Toluol). **(a)** Im Anregungsspektrum (—) sind 3 Chromophore anhand ihrer ZPLs (1–3) zu identifizieren. In dem entsprechenden Ausschnitt des Emissionsspektrums (—) ist Chromophor 3 nicht sichtbar, sodass es sich bei ihm um einen Donor handelt. **(b)** Zum Vergleich ist das vollständige Emissionsspektrum mit Kennzeichnung der elektronischen Ansätze von Chromophor 1 und 2 dargestellt. **(c–e)** Die Spektralbereiche der ZPLs der 3 Chromophore wurden mit verringerter Integrationschrittweite Anregungsspektroskopisch abgetastet. An die ZPL von Chromophor 3 wurde eine Lorentz-Funktion und an die ZPL von Chromophor 2 eine Gauß-Funktion angepasst (—), deren Linienbreiten angegeben sind. | Em: $I_{\text{exc}}=1 \text{ kW/cm}^2$; $t_{\text{int}}=5 \text{ s}$; Exc: (a,e) $I_{\text{exc}}=100 \text{ W/cm}^2$, (c,d) 50 W/cm^2 ; (a) $t_{\text{int}}=1 \text{ s/nm}$, (c) $30,7 \text{ s/nm}$, (d) $25,6 \text{ s/nm}$, (e) $10,2 \text{ s/nm}$.

Abb. 4.16a zeigt das Anregungsspektrum einer Kette, bei der es gelang, 3 Chromophore (1–3) zu unterscheiden. Im korrespondierenden Emissionsspektrum waren die Chromophore 1 und 2 sichtbar. Aufgrund der fehlenden Entsprechung von Chromophor 3 in der Emission handelt es sich bei diesem um einen Donor. Die elek-

tronischen Ansätze der 3 Chromophore wurden unter hoher Auflösung untersucht. Bei Chromophor 1 gelang keine Anpassung der ZPL, die in Abb. 4.16e dargestellt ist. Bei Chromophor 2 wurden Linienbreiten in der Nähe des experimentellen Auflösungsvermögens gemessen. Ein Beispiel ist in Abb. 4.16d dargestellt, bei dem die Linienbreite $0,3 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die ZPL von Chromophor 3 war, wie Abb. 4.16c exemplarisch zeigt, in allen Spektren mit etwa $1,3 \text{ cm}^{-1}$ deutlich gegenüber der Auflösungsgrenze verbreitert, was auf effizienten EET hindeutet. Die gemäß Gl. (2.5) korrespondierende EET-Zeit beträgt 4 ps.

4.1.2.4 Diskussion

Fraktion Mw1 Für die kurz-kettige Fraktion Mw1 wurden ZPLs von emittierenden Chromophoren beobachtet, deren Breite i. d. R. durch das experimentelle Auflösungsvermögen ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt war. Daneben traten vereinzelt ZPLs auf, deren Linienbreiten nicht auflösungsbegrenzt, sondern vermutlich durch spektrale Diffusion verbreitert waren. In der Literatur wurde über auflösungsbegrenzte Linienbreiten von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bei verschiedenen Molmassen (Mw1, Mw2 und Mw3) bereits berichtet, was die Festlegung einer oberen Grenze für die homogene Linienbreite auf diesen Wert erlaubte [38, 41, 43]. Diese Beobachtung kann somit im Rahmen dieser Arbeit für Mw1 bestätigt werden.

Neben emittierenden Chromophoren konnten mittels Anregungsspektroskopie bei 23 (22 %) von 106 Ketten auch Donorchromophore beobachtet werden. Erstaunlicherweise konnte durch die Verwendung von Cumarin 334 als Laserfarbstoff und eine daraus resultierende Vergrößerung des Durchstimmbereichs (505–550 nm) keine Erhöhung der Beobachtungshäufigkeit von Donoren gegenüber einer früheren Messung (42 %) mit Pyrromethen 546 (525–545 nm) erzielt werden [44]. Die sogar geringere Häufigkeit könnte auf Unterschiede der untersuchten Proben zurückzuführen sein.

Die ZPLs von Donorchromophoren waren im Mittel deutlich verbreitert, was auf die verkürzte Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands aufgrund von schnellem strahlungslosen EET zurückzuführen ist. Die Donorlinienbreiten erlauben die Bestimmung von EET-Zeiten, wie Studien von Donor-Akzeptor-Diaden gezeigt haben [46, 47]. Die Vernachlässigbarkeit der Linienbreite von emittierenden Chromophoren, die eine notwendige Bedingung zur direkten Bestimmung von EET-Zeiten nach Gl. (2.5) darstellt, ist, wie zuvor beschrieben wurde, erfüllt.

In der vorliegenden Arbeit wurde für Mw1 anhand der Donorlinienbreiten eine

Verteilung von EET-Zeiten ermittelt, die im Bereich von 1–5 ps lag. Aus der Literatur sind ähnliche Transferzeiten aus Ensembleexperimenten an MEH-PPV bekannt [141–144]. Auch theoretische Vorhersagen belaufen sich auf einige Picosekunden [145]. Kürzlich konnten erstmals EET-Zeiten auch anhand von Donorlinienbreiten bei MEH-PPV bestimmt werden [43]. Eine Verteilung von mehreren EET-Zeiten konnte bisher jedoch nur für die „roten“ Chromophore bei der Fraktion Mw3 bestimmt werden. Für die kurzkettige Fraktion Mw1 wurde bisher lediglich von einer einzelnen gemessenen Linienbreite, die einer EET-Zeit von 17,1 ps entsprach, berichtet [44]. Eine gewisse Abweichung dieses Werts von den in dieser Arbeit ermittelten könnte auf einen Einfluss spektraler Diffusion in dem berichteten Einzelfall zurückzuführen sein.

Besonders hervorzuheben ist, dass bei Mw1 aufgrund der geringen Anzahl von 2–3 Chromophoren pro Kette¹² eine relativ definierte geometrische Situation zwischen den Chromophoren bestehen sollte: Bei derart kurzen Ketten erscheint eine parallele (kofaciale) Anordnung der Segmente durch Faltung der Kette unwahrscheinlich. Folglich wird EET zwischen benachbarten Chromophoren entlang der Kette vermutet. Eine Abschätzung der EET-Zeit mithilfe der Förster-Theorie für benachbarte Chromophore (mit einem Winkel von 109,5° zueinander) lieferte ein Ergebnis von $\tau=24$ ps [44]. Diese Transferzeit liegt damit eine Größenordnung über dem Wert von 2 ps, um den sich die in der vorliegenden Arbeit erhaltene experimentelle Verteilung der Transferzeiten konzentriert. Allerdings relativiert sich die Diskrepanz, wenn die Überschätzung der EET-Zeit durch die Förster-Theorie berücksichtigt wird, die bei kollinearere Verknüpfung von Donor und Akzeptor in Studien von Donor-Akzeptor-Diaden nachgewiesen wurde [46–48, 98]. Es erscheint daher plausibel, dass es sich bei den beobachteten Transferzeiten um einen EET zwischen benachbarten Segmenten entlang der Kette handelt.

Hinsichtlich der definierten geometrischen Situation im Falle von Mw1 erscheint ein Vergleich der Transferzeiten mit den kürzlich für die „rote“ Subpopulation bestimmten Zeiten [43] besonders interessant. Bemerkenswerterweise verteilen sich die Transferzeiten der „roten“ Chromophore bei der längerkettigen Fraktion Mw3 auf den gleichen Bereich von 1–5 ps. Es kann daher spekuliert werden, dass es sich auch im Falle des EETs unter „roten“ Chromophoren um benachbarte Segmente entlang der Kette handelt.

¹²basierend auf 10-15 Monomereinheiten pro Chromophor

Fraktion Mw3 und Mw4 – Linienbreiten und Identifizierung von Donorchromophoren Ebenso wie die kurzkettige Fraktion Mw1 wurde auch die langkettige Fraktion Mw3 mittels Anregungsspektroskopie im Spektralbereich zwischen 505–550 nm untersucht. Im Gegensatz zu Mw1 trat bei Mw3 eine bimodale Verteilung der Emissionsmaxima auf (vgl. Abschnitt 4.1.1 und [39–43]), was bedeutet, dass eine Anregung mit Wellenlängen zwischen 505–550 nm einen Zugang zur „blauen“ Population der Chromophore ermöglicht.

Im Vergleich zu Mw1 zeigte Mw3 deutlich komplexere Spektren, die teilweise schwer interpretierbar waren. Die erhöhte Komplexität wird mit der bei Mw3 gegenüber Mw1 stark erhöhten Anzahl an Chromophoren (siehe Tab. 3.3) in Verbindung gebracht. Eine unmittelbare Folge sind spektrale Überlagerungen. Die generell geringe Zahl an identifizierbaren Chromophoren in Anregungsspektren von MEH-PPV wird in der Literatur auf spektrale Diffusion, starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung und eine mögliche Linienverbreiterung aufgrund von schnellem EET zurückgeführt [38, 41, 43, 128]. Daneben könnte die hochenergetische Anregung im Spektralbereich von 505–550 nm (neben spektraler Diffusion) weitere Prozesse begünstigen, die zur Irreproduzierbarkeit von Anregungsspektren führen. Damit übereinstimmend wurde in der Literatur von störenden zeitlichen Intensitätsfluktuationen bei Mw3 bei Anregung im Spektralbereich von 525–545 nm berichtet [44]. Diese wurden auf Löschung der Fluoreszenz aufgrund der Bildung eines ladungstrennten Zustands zurückgeführt [39, 44].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Anregungsspektren bei verschiedenen Anregungspolarisationen aufgenommen. Durch die polarisationsaufgelöste Anregungsspektroskopie konnte die Selektivität für bestimmte Orientierungen der Chromophore beeinflusst werden. So konnten die Signaturen einzelner Chromophore gegenüber den übrigen spektralen Beiträgen gezielt verstärkt und die Identifizierung einzelner Chromophore verbessert werden.

Besonders hervorzuheben ist, dass mithilfe der verwendeten Methode im Rahmen dieser Arbeit Donorchromophore bei Mw3 nachgewiesen werden konnten. Eine Identifizierung von Donoren gelang bei 39 % der Ketten. Damit ist es erstmalig gelungen, Donoren im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore bei einer Fraktion mit bimodaler Verteilung von Emissionsmaxima nachzuweisen. Zwar wurde die Untersuchung von länger-kettigen Fraktionen Mw2 und Mw3 mittels Anregungsspektroskopie in einem ähnlichen Spektralbereich von 525–545 nm bereits berichtet, eine Beobachtung von Donoren gelang allerdings nicht [44]. Bisherige Berichte über Donoren im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore beschränken

sich daher ausschließlich auf die kurzkettige Fraktion Mw1 [44].

Die spektrale Stabilität von Donoren bei Mw3 war im Allgemeinen geringer als bei Mw1, dennoch konnten in 2 Fällen sogar Linienbreiten von Donor-ZPLs bestimmt werden. Beide Linienbreiten entsprachen gemäß Gl. (2.5) Energietransferzeiten von etwa $\tau_{\text{EET}} = 3$ ps. Als mögliche Erklärung für die Abwesenheit von Donor-ZPLs wurde in der Vergangenheit sehr schneller Energietransfer (Subpicosekundenbereich) in Erwägung gezogen, der für die starke Verbreiterung und das damit einhergehende Verschwinden von Donor-ZPLs verantwortlich sein könnte [41, 44]. Auch wenn diese These im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht widerlegt werden kann, so deuten die gemessenen Linienbreiten eher auf ähnliche Energietransferzeiten hin, wie sie für die „rote“ Population bei Mw3 [43] sowie für die kurzkettige Fraktion Mw1 (Abb. 4.6c, S. 67) bestimmt wurden.

Auch eine EET-Zeit von ~ 4 ps, die bei der sehr langkettigen Fraktion Mw4 im Spektralbereich der „roten“ Chromophore bestimmt wurde, ist in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Werten. Die Beobachtungen deuten insgesamt auf eine Unabhängigkeit der EET-Zeit von der Kettenlänge hin. Es erscheint daher naheliegend, dass die ähnlichen EET-Zeiten auf ähnlichen räumlichen Abständen der Chromophore basieren, zwischen denen der Energietransfer abläuft. Eine mögliche Erklärung ist, dass der beobachtete EET bei allen untersuchten Fraktionen zwischen benachbarten Segmenten entlang der Kette stattfindet.

Bei der Fraktion Mw3 gelang es häufiger als bei Mw1 (39 % gegenüber 22 %) Donoren im Spektralbereich von 505–550 nm zu identifizieren, was grundsätzlich den Erwartungen entspricht. Dennoch erscheint es verwunderlich, dass in vielen Fällen keine Anzeichen für mehr als einen Donor gefunden wurden. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Anzahl an Donoren in den Anregungsspektren von Mw3 überhaupt grundsätzlich zu erwarten ist. Die Gesamtzahl der Chromophore einer Kette beträgt bei Mw3 50–75 (siehe Tab. 3.3, S. 45). Die Anzahl der potentiellen Donoren entspricht näherungsweise der Gesamtzahl der Chromophore, da die Emission nur von wenigen (oder sogar einzelnen) Einheiten ausgeht. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass (selbst im Falle „roter“ Emission) „blaue“ Chromophore eine große Mehrheit der Kettensegmente umfassen. Belege hierfür liefern neuere Veröffentlichungen, die eine dominierende „rote“ Emission aufgrund von effizientem Energietransfer bereits bei einem Anteil von nur etwa 5 % an „roten“ Chromophoren berichten [54, 143]. Eine experimentelle Einschränkung der zugänglichen Chromophore stellt der limitierte Durchstimmbereich des Farbstofflasers dar. Durch die Verwendung von Cumarin 334 im Rahmen dieser Arbeit

konnte der Bereich jedoch gegenüber früheren Experimenten (s. o.) deutlich zu kürzeren Wellenlängen hin erweitert werden, wodurch die Mehrheit (vgl. hierzu die Verteilung der Emissionsmaxima) der „blauen“ Chromophore prinzipiell zugänglich sein sollte. Einen weiteren und schwer einzuschätzenden Beitrag zur Verringerung der beobachtbaren Chromophore stellen jene Effekte dar, die zu einer Erniedrigung der Intensität eines Chromophors relativ zur Gesamtintensität führen. Zu diesen Effekten zählen ungünstige Orientierungen von Segmenten, Abwesenheit von ZPLs (z. B. aufgrund von starker linearer Elektron-Phonon-Kopplung oder spektraler Diffusion), aber auch und insbesondere eine große Anzahl an Chromophoren, die sich spektral überlagern. Somit könnte die Abwesenheit von individuellen Signaturen letzten Endes auch ein Anzeichen für sehr viele beteiligte Chromophore sein.

Für eine empirische Abschätzung des Gesamteinflusses der zuletzt genannten Effekte können die Untersuchungen an HBC-6PMI herangezogen werden (siehe Kapitel 3.2.3). Selbst bei der geringen Anzahl von 6 PMI-Chromophoren sind im Mittel nur etwa 3 Absorber (lediglich die Hälfte) der Chromophore identifizierbar. Analog zu MEH-PPV sind bei einem Teil der Anregungsspektren strukturlose Bereiche sichtbar, die keine klaren elektronischen Ansätze erkennen lassen, bei HBC-6PMI jedoch auf die Anregung der 6 PMI-Einheiten zurückgeführt werden können. Die zu geringe Anzahl identifizierbarer Chromophore, welche auf die schwierige Interpretation der Spektren zurückgeführt wird, wurde somit nicht exklusiv bei MEH-PPV beobachtet, sondern auch bei deutlich kleineren multichromophoren Systemen [146].

In der Literatur wurde berichtet, dass bei einzelnen MEH-PPV-Molekülen kein linearer Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Kettenlänge verzeichnet werden konnte [147]. Die Autoren schlugen als Erklärung vor, dass sich „dunkle“ Regionen innerhalb eines Polymerknäuels bilden, d. h. dass ein Großteil der Chromophore einer längeren Kette inaktiv ist. Als Ursache dieser Inaktivität wurden effiziente Fluoreszenzlöschung durch niederenergetische Fallenzustände und weitere Effekte wie Singulett-Triplett-Annihilation diskutiert [148–150]. Eine andere Studie kam jedoch zu dem konträren Ergebnis, dass die Fluoreszenzintensität von MEH-PPV-Ketten linear mit der Molmasse anwächst, was nur einen geringen Einfluss dieser Effekte nahelegt [151]. Auf Grundlage der in der vorliegenden Arbeit gewonnen Erkenntnisse kann eine reduzierte Fluoreszenzquantenausbeute weder verifiziert noch widerlegt werden. Stattdessen wird betont, dass die geringe beobachtete Anzahl von Chromophoren bei MEH-PPV auf einen Mangel an Interpretierbarkeit der Spektren – wie bei dem deutlich kleineren Multichromophor HBC-6PMI – zurückgeführt werden kann. Möglicherweise eignen sich Multichromophore, die

starker Elektron-Phonon-Kopplung unterworfen sind (und daher nur anhand ihrer PSB identifiziert werden können), nicht, um mehr als ~ 1 Chromophor innerhalb eines Spektralbereichs von 5 nm anregungsspektroskopisch zu detektieren (das entspricht max. 10 Chromophoren innerhalb des zugänglichen Spektralbereichs von ~ 50 nm). Eine Abhilfe könnten zukünftige Untersuchungen an maßgeschneiderten Multichromophoren mit geringer Elektron-Phonon-Kopplung (und geringer spektraler Diffusion) schaffen und zeigen, ob bisherige Limitierungen der beobachteten Chromophoranzahl auf die Abwesenheit von ZPLs zurückgeführt werden können.

Mw3 – Bestimmung der Orientierung von einzelnen Chromophoren Durch die Methode der polarisationsaufgelösten Anregungsspektroskopie im Spektralbereich von 505–550 nm konnten die Orientierungen von einzelnen „blauen“ Chromophoren bestimmt werden. Die als PSBs einzelner Chromophore interpretierten spektralen Merkmale wiesen in der Mehrzahl der Fälle deutliche Intensitätsunterschiede bei einer Modulation der Anregungspolarisation auf. Diese Beobachtung spricht dafür, dass es sich tatsächlich um die PSBs von einzelnen Chromophoren handelt, die aufgrund der Abwesenheit von ZPLs jedoch schwer zu identifizieren sind. Die unterschiedlichen Orientierungen deuten auf ein niedrigeres Ausmaß der Anisotropie bei „blauen“ Chromophoren im Vergleich zu „roten“ Chromophoren hin, die in einem vorausgegangenen analogen Experiment im Spektralbereich von 568–620 nm vorwiegend ähnliche Orientierungen innerhalb einzelner Ketten aufwiesen [43, 111]. In einigen Fällen wurden allerdings auch geringe Intensitätsunterschiede beobachtet, die teilweise mit einer Änderung der Form des Spektrums einhergingen. Neben einer Orientierung des Chromophors mit einer Komponente senkrecht zur Probe könnte insbesondere die Formänderung auf die Beteiligung mehrerer Chromophore hindeuten. Es wird daher vermutet, dass die häufige Abwesenheit von ZPLs zu einer deutlichen Unterschätzung der Chromophoranzahl führt.

Mw3 – Bestimmung der Anregungsmodulationstiefe von einzelnen Ketten Neben den Orientierungen von einzelnen Chromophoren wurden auch die Anregungsmodulationstiefen M_{exc} von einzelnen Ketten bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine mittlere Modulationstiefe von $\overline{M}_{\text{exc}} = 0,41$ bei „blauen“ Chromophoren und $\overline{M}_{\text{exc}} = 0,79$ bei „roten“ Chromophoren beobachtet. Unter den „roten“ Chromophoren traten somit deutlich weniger unterschiedliche Orientierungen auf als unter den „blauen“. Ein Vergleich der Verteilungen der Modulationstiefen mit Simulationen von Hu et al. (siehe Abb. 2.9, S. 18) zeigt eine hohe Übereinstimmung der Modulationstiefe von „blauen“ und „roten“ Chromophoren mit der eines

Defektzylinders bzw. eines Stäbchens.

Die Anregungsmodulationstiefe ist die am häufigsten verwendete Größe zur Beschreibung der Polarisationsanisotropie und damit der Konformation einzelner konjugierter Polymerketten [49, 53–59]. Die gewählte Bestimmung von M_{exc} auf Grundlage von Anregungsspektren bietet den Vorteil, dass eine separate Untersuchung von „blauen“ und „roten“ Chromophoren möglich ist. Ähnliche Studien, die eine spektrale Unterscheidung von „blauen“ und „roten“ Chromophoren vornahmen, wurden bisher nicht berichtet. In Studien mit einer festen Anregungswellenlänge von typischerweise 488 nm wird näherungsweise davon ausgegangen, dass alle Chromophore äquivalent angeregt werden, wodurch eine globale Modulationstiefe für eine jeweilige Kette erhalten wird. Solche Untersuchungen lieferten in der Vergangenheit uneinheitliche Ergebnisse: In einem Teil der Studien waren die Modulationstiefen eher breit verteilt mit Beiträgen von kleineren ($\sim 0,4$ – $0,5$) und größeren ($\sim 0,8$) Werten, die einem Defektknäuel oder Defektzylinder bzw. einem Stäbchen entsprechen [53–56, 58, 83]. Diese Ergebnisse deuten auf das gleichzeitige Vorliegen ungeordneterer und geordneterer Konformationen hin. Dieser Befund stellte sich tendenziell eher bei Proben von Molekülmassen ≤ 150 kDa oder bei Verwendung von Chloroform statt Toluol als Lösungsmittel ein. Demgegenüber war in einem anderen Teil der Veröffentlichungen eine Zentrierung der Verteilung bei hohen Modulationstiefen ($\sim 0,8$) zu beobachten, was auf ausschließlich hoch geordnete Stäbchen-Konformationen hinweist. Letztere Beobachtung trifft auf Arbeiten zu, die Molekülmassen von 200–2600 kDa in Toluol untersuchten [53, 55, 57].

Die Ausbildung der Defektzylinder- und Stäbchenkonformation, auch in Abhängigkeit des Lösungsmittels (Toluol bzw. Chloroform), wurde näher untersucht, indem Proben von MEH-PPV in einer PMMA-Matrix eine Stunde lang einer Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzt wurden (solvent vapour annealing, SVA) [55]. Bei diesem Verfahren dient der Lösungsmitteldampf dazu, die PMMA-Matrix schwellen zu lassen, sodass die Ketten nicht länger immobilisiert sind und sich reorientieren können. Vor der Behandlung mittels SVA wiesen die Ketten in Proben, die aus Chloroform-Lösung hergestellt wurden im Mittel niedrigere Modulationstiefen auf als Proben aus Toluol-Lösung. Nach der Behandlung mittels SVA lag die Stäbchenkonformation unabhängig von der Wahl der Lösungsmittelatmosphäre (Toluol oder Chloroform) vor. Dieses Ergebnis lässt sich laut den Autoren durch die unterschiedlichen Dampfdrücke der beiden Lösungsmittel erklären: Während Toluol während des Spincoatings langsam genug verdampft, sodass die Ketten den thermodynamisch stabilsten Zustand (Stäbchen) einnehmen können, verdampft Chloroform

so schnell, dass eine eher kinetisch kontrollierte Konformation (Defektzylinder) eingefangen wird.

Weitere Einblicke in die Konformationen einzelner Ketten liefert eine Studie, bei der der Einbau von verschiedenen Monomereinheiten in MEH-PPV-Ketten und sein Einfluss auf M_{exc} untersucht wurde [58]. Interessanterweise wurde die Verteilung der Modulationstiefe durch den Einbau von 10 % gesättigten Vinylen-Einheiten (1,2-Diphenylethan), unwesentlich beeinflusst. Folglich scheint ein geringes Maß an Defekten keine Verringerung des Ordnungsgrads in einzelnen Ketten hervorzurufen. Die Autoren dieser Studie vermuten, dass ein solches geringes Maß an Defekten sogar die Faltung der Kette zu stäbchenförmigen Konformationen begünstigen könnte.

Eine Gemeinsamkeit der Konformationen des Defektzylinders und des Stäbchens bei den oben beschriebenen Simulationen liegt in der Berücksichtigung eines Wechselwirkungspotentials zwischen den Segmenten. Damit stehen beide Konformationen grundsätzlich in Einklang mit neueren Erkenntnissen über attraktive Wechselwirkungen innerhalb von MEH-PPV-Knäuel [45, 112]. Die Übereinstimmung der experimentellen Resultate mit den Simulationen der beiden genannten Konformationen lässt sich folgendermaßen deuten: Innerhalb eines MEH-PPV-Knäuels koexistieren hoch geordnete und weniger geordnete Regionen wie von F. A. Feist et al. vorgeschlagen [43, 44]. Die hoch geordneten Regionen bestehen aus planarisierten Kettenabschnitten, deren Eigenschaften denen der „rote“ Phase äußerst ähnlich sind [45] und die den Ursprung der „roten“ Emission darstellen. Die weniger geordneten Regionen, deren Ordnungsgrad ähnlich dem eines Defektzylinders ist, weisen die Eigenschaften der „blauen“ Phase auf. Zudem deuten neueste Pump-Probe-Experimente auf effizienten EET zwischen „blauen“ und „roten“ Chromophoren und daher auf eine starke räumliche Nähe der unterschiedlichen Regionen hin [143].

4.2 Untersuchungen von Fraktion Mw4 auf einem Glimmersubstrat

Neben einzelnen MEH-PPV-Ketten, die in einer PMMA-Matrix eingebettet waren, wurden auch Ketten auf einer Glimmoberfläche untersucht. Aufgrund der Abwesenheit einer Matrix ermöglichen es solche Proben, die photophysikalischen Eigenschaften von MEH-PPV-Ketten zu studieren, die außer mit einer Oberfläche

nur mit sich selbst wechselwirken können. Diese Proben stellen daher in gewisser Weise den Grenzfall eines Films mit minimaler Dicke dar. Die unter diesen Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse über konjugierte Polymere können zu einem umfassenderen Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften in dünnen organischen Halbleiterfilmen, die in optoelektronischen Anwendungen zum Einsatz kommen, beitragen. Darüber hinaus eignen sich solche Proben auch für eine Untersuchung mithilfe der Rasterkraftmikroskopie, wodurch ein direkter Zusammenhang zwischen den spektroskopischen und topographischen Eigenschaften hergestellt werden kann.

4.2.1 Emissionsspektroskopie

Spincoating aus Toluol-Lösung Eine Auswahl an Emissionsspektren zeigt Abb. 4.17. In Abb. 4.17a ist das Spektrum einer Kette dargestellt, deren Emission von einem einzelnen Chromophor herrührt. Die für MEH-PPV charakteristische vibronische Struktur ist deutlich erkennbar. Die Schwingungsfrequenzen (149, 626, 1118, 1310 und 1572 cm^{-1} relativ zum (0,0)-Übergang) entsprechen im Rahmen geringer Messgenauigkeiten denen von MEH-PPV in PMMA [43]. Einchromophore Emission wurde bei den Proben A–E (siehe Tab. 4.3) mit einer Häufigkeit von 0–10 % beobachtet. Spektren von Ketten mit mehreren Emitttern sind in Abb. 4.17b–f dargestellt. In Abb. 4.17b geht die Emission von 3 Chromophoren aus, während in Abb. 4.17c 4 Emittter beobachtet werden können. In beiden Fällen sind die Übergangsenergien ausreichend separiert, um einzelnen Chromophoren zugeordnet werden zu können. Im Vergleich dazu sind die spektralen Beiträge der Emittter in Abb. 4.17d enger verteilt, sodass die genaue Anzahl an Emitttern unsicher ist. Dennoch lässt das Spektrum auf mindestens 5 Emittter schließen.

Insbesondere bei den Proben A, C und E (siehe Tab. 4.3) konnten in den Emissionsspektren ZPLs beobachtet werden. Für Beispiele wird auf die zuvor diskutierten Spektren verwiesen (Abb. 4.17a; Abb. 4.17b (2); Abb. 4.17c (1, 3)). ZPLs wurden bei etwa 10 % der Chromophore beobachtet. Die Detektierbarkeit von ZPLs hängt von ihrer Intensität im Verhältnis zur Untergrundintensität ab und variierte daher unter den Proben.

Im Gegensatz zu den gerade diskutierten Emissionsspektren, die eine erkennbare Superposition von Beiträgen einzelner Chromophore darstellen (Abb. 4.17a–d), war bei einem Teil der Spektren eine Identifizierung einzelner Chromophore nur eingeschränkt möglich. Beispielhafte Spektren sind in Abb. 4.17e,f dargestellt.

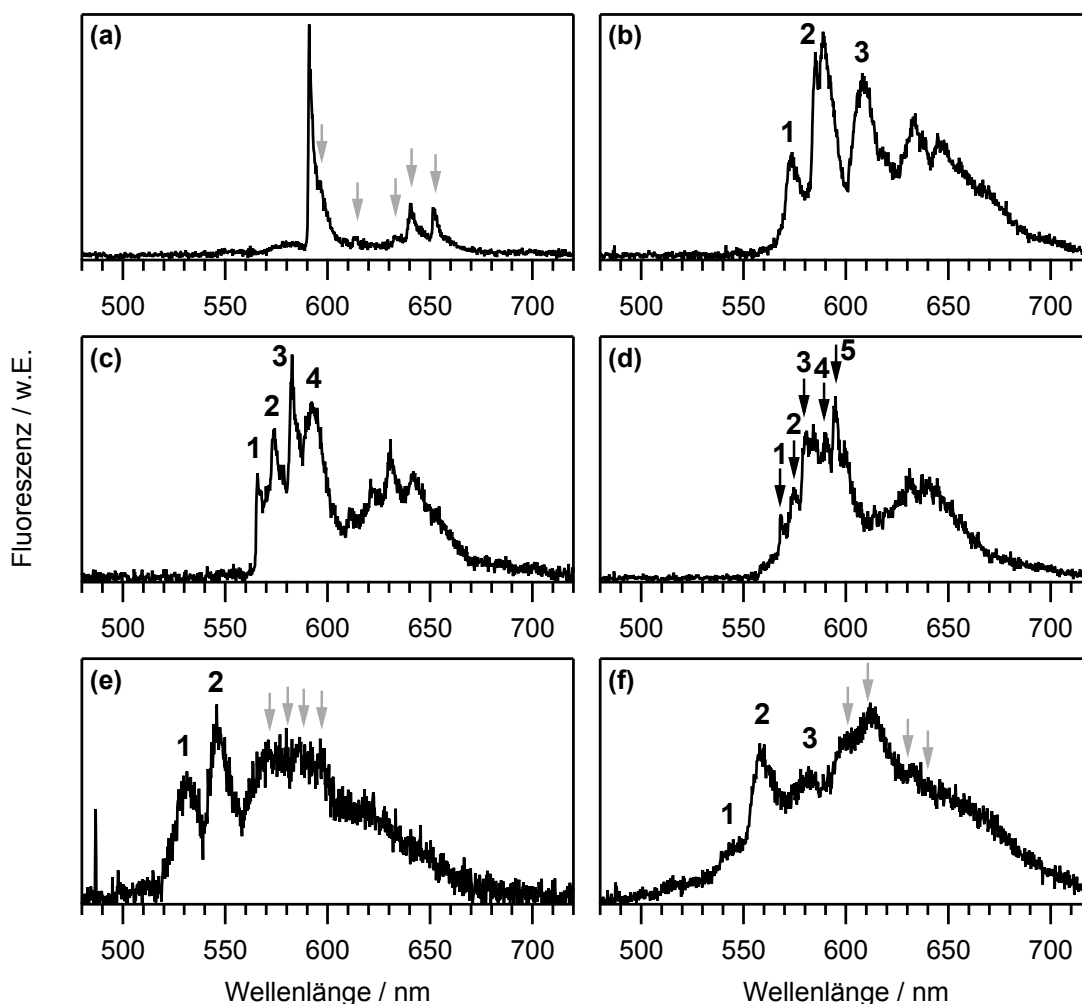


Abbildung 4.17: Exemplarische Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Ketten auf Glimmer bei 1,2 K nach Spincoating aus Toluol-Lösung. **(a)** Einzelner Emitter mit ZPL. Die Übergänge unter Beteiligung von Molekülschwingungen sind durch graue Pfeile gekennzeichnet. **(b)** Das Spektrum zeigt 3 deutlich separierte Emitter. Emitter 2 besitzt eine ZPL. **(c)** Es sind 4 spektral dicht liegende Emitter zu erkennen. **(d)** Es handelt sich um eine Superposition der Beiträge von 5 (oder mehr) Emittern, die spektral sehr dicht liegen. **(e)** Es sind 2 Emitter erkennbar. Die Schwingungsbanden der beiden Emitter 1 und 2 (Markierung der dominanten Schwingungen durch graue Pfeile) sind von weiteren, unbekanntem spektralen Beiträgen überlagert, die nicht näher identifiziert werden können. **(f)** Es sind 3 Emitter zu erkennen. Die Schwingungsbanden der beiden Emitter 2 und 3 (Markierung der dominanten Schwingungen durch graue Pfeile) sind von weiteren, unbekanntem spektralen Beiträgen überlagert. | $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; (a,c,f) $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm², (b,d,e) 2 kW/cm²; (a) $t_{\text{int}}=15$ s, (b,e,f) 20 s, (c) 35 s, (d) 5 s.

Tabelle 4.3: Emissionseigenschaften von 7 verschiedenen MEH-PPV-Proben der Molmasse Mw4 bei 1,2 K auf Glimmer. Angegeben sind: Probenbezeichnung (Lösungsmittel), Maximum der Verteilung der Emissionsmaxima (λ_{\max}) einzelner Chromophore, Halbwertsbreite der Verteilung, Ketten mit einchromophorer Emission und Chromophore mit ZPL. Die Verteilung der Emissionsmaxima von Probe G wurde zusätzlich mit einer bimodalen Verteilung angepasst. Die entsprechenden Parameter für den nieder- (→) und hochenergetischen Teil (←) der Verteilung sind farbig gedruckt.

Probe	$\lambda_{\max}/\text{cm}^{-1}$ bzw. nm	FWHM / cm^{-1}	ein Emitter	ZPL
A (Tol.)	17304 578	687 ± 19	2 %	14 %
B (Tol.)	18154 551	1562 ± 340	0 %	4 %
C (Tol.)	17410 574	640 ± 22	6 %	12 %
D (Tol.)	17718 564	975 ± 87	0 %	0 %
E (Tol.)	17325 577	662 ± 46	10 %	9 %
F (CHCl_3)	17913 558	1342 ± 133	0 %	1 %
G (CHCl_3)	18451 542	2436 ± 300	0 %	10 %
	17355/18597 576/538	$649 \pm 87 / 2335 \pm 721$		

Für die identifizierten Chromophore sind einige Schwingungsfrequenzen eingezeichnet, die ihre Überlagerung mit weiteren spektralen Beiträgen illustrieren. Im höherenergetischen Bereich des Spektrums in Abb. 4.17e (<560 nm) wurden 2 Emitter identifiziert. Zwischen 560 und 600 nm befindet sich eine breite Bande. Bei genauerer Analyse zeigte sich, dass die den beiden Emittlern zugehörigen Schwingungen im Bereich dieser Bande liegen. Somit ist unsicher, ob die niederenergetische Bande zwischen 560–600 nm aus der Überlagerung einer Schwingungsbande mit einem strukturlosen Kontinuum resultiert oder sich (0,0)-Übergänge von weiteren Chromophoren darunter verbergen. Das Spektrum in Abb. 4.17f demonstriert einen weiteren Fall spektraler Überlagerung, die die Identifizierung der emittierenden Chromophore behindert. Das Emissionsmaximum liegt in diesem Fall im Bereich der beiden dominanten Schwingungsfrequenzen von Chromophor 2, sodass bei Wellenlängen >590 nm keine Zuordnung von (0,0)-Übergängen erfolgen kann. Daneben lag in einigen Spektren ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis vor, da dieses durch eine geringe Fluoreszenzintensität reduziert war. Dies war insbesondere bei Spektren der Fall, die sehr breit waren und daher eine geringe Maximalintensität aufwiesen.

Für die untersuchten Proben (A–G) sind die Verteilungen der Emissionsmaxima in Abb. 4.18 dargestellt. Die Proben A, C und E zeigten Spektren, in denen Beiträge einzelner Chromophore im Allgemeinen relativ leicht identifiziert werden konnten (vgl. Abb. 4.17a–d). Ihre Verteilungen der Emissionsmaxima besitzen einheitliche spektrale Lagen von durchschnittlich $\sim 576 \pm 2$ nm und vergleichbare Halbwertsbreiten von ~ 650 cm^{-1} .

Im Gegensatz dazu wies ein Teil der präparierten Proben (B, D sowie weitere, hier nicht gezeigte) abweichende Eigenschaften auf. Als erstes ist eine im Mittel pro Molekül geringe Fluoreszenzintensität zu nennen. Diese ging mit einer reduzierten Anzahl an Molekülen auf der Probe einher, die für eine Untersuchung geeignet war. Derartige Proben mussten verworfen werden, da sie keine Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften auf einer statistisch aussagekräftigen Basis erlaubten. Stellvertretend für solche Fälle steht Probe B, die dennoch bei 1,2 K untersucht wurde. Auch wenn die statistische Aussagekraft für Probe B gering ist, lässt sich eine Tendenz zu verbreiterten Spektren mit höherenergetischer Emission erkennen.

Weiterhin abweichend von der mehrheitlichen Emissionscharakteristik der Proben A, C und E war Probe D, deren Spektren ebenfalls verbreitert waren. Spektrale Überlagerungen wie in den Abb. 4.17e,f behinderten die Identifizierung von nie-

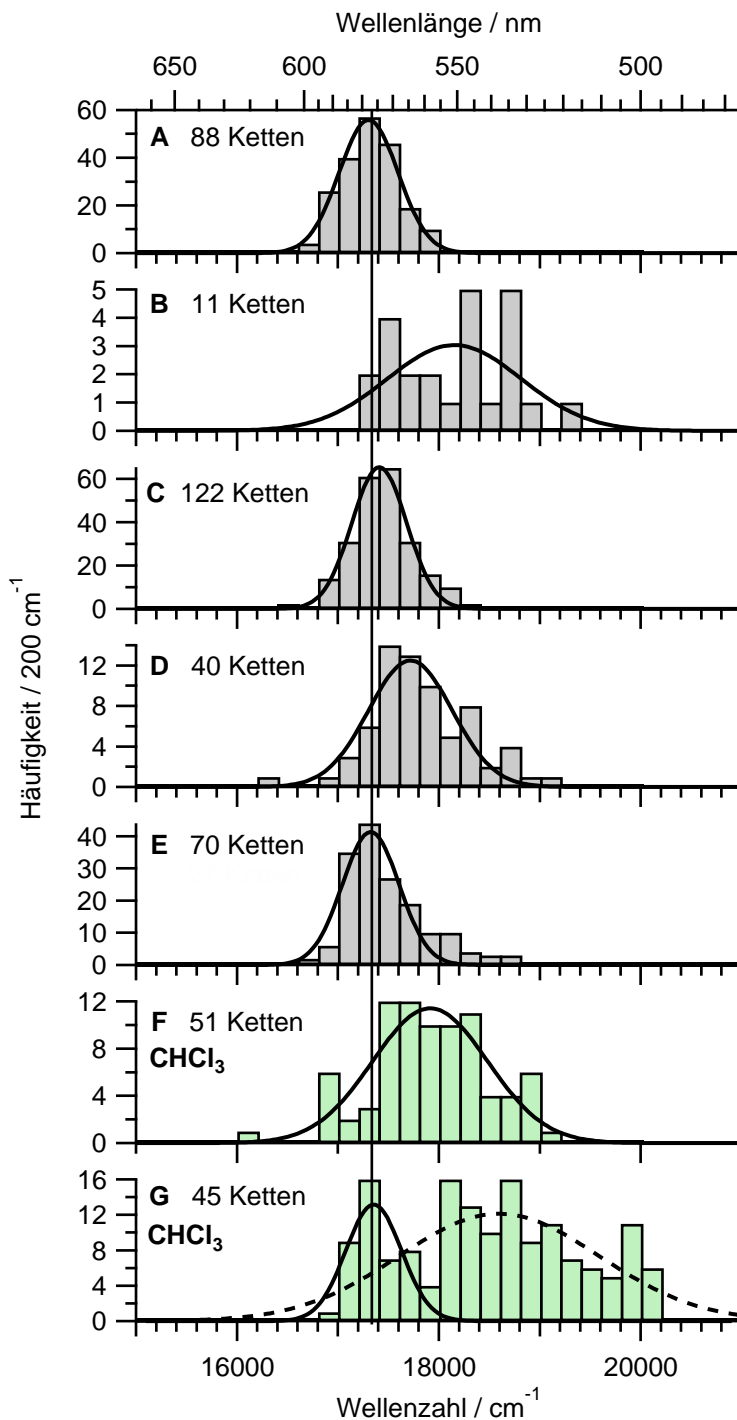


Abbildung 4.18: Inhomogene Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner Chromophore von MEH-PPV der Fraktion Mw4 bei 1,2 K auf Glimmer. Die Proben **A–E** wurden aus dem Lösungsmittel Toluol hergestellt, **F** und **G** aus Chloroform. An die Verteilungen wurden Gauß-Funktionen (—) angepasst. Bei Probe G wurde je eine Gauß-Funktionen an die Verteilung $< 18000 \text{ cm}^{-1}$ (—) bzw. $> 18000 \text{ cm}^{-1}$ (- - -) angepasst. Eine senkrechte Linie bei 576 nm dient zum besseren Vergleich der spektralen Lagen. | $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.

derenergetischen Chromophoren. Die Verteilung der Emissionsmaxima muss daher mit Vorsicht interpretiert werden.

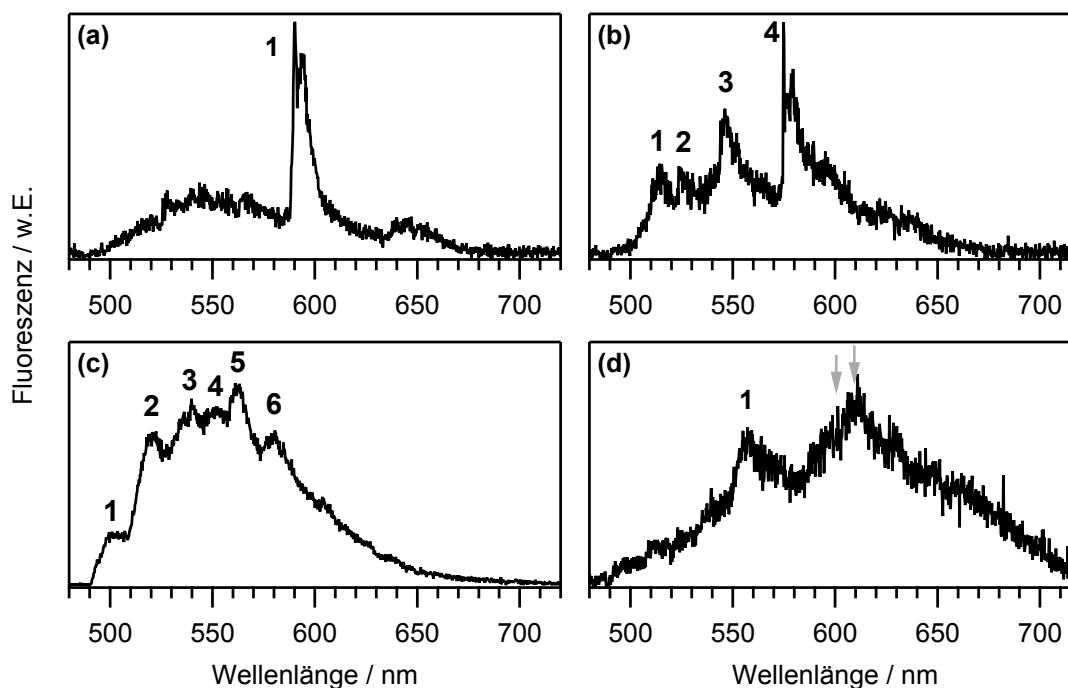


Abbildung 4.19: Exemplarische Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Ketten auf Glimmer bei 1,2 K nach Spincoating aus Chloroform-Lösung. **(a)** Ein dominierender Emitter mit ZPL. Seine Emission wird von strukturloser, hochenergetischer Emission begleitet. **(b)** Emission von 4 spektral separierten Chromophoren, von denen der niederenergetischste (4) eine ZPL zeigt. **(c)** Emission von mindestens 6 Chromophoren, deren Beiträge stark überlappen. **(d)** Emission von einem Chromophor, dessen Spektrum mit weiteren Beiträgen überlagert ist. Die dominierenden Schwingungsfrequenzen sind markiert und illustrieren, dass die Überlagerung besonders an dieser Position stark ist, sodass mögliche (0,0)-Übergänge weiterer Chromophore in diesem Bereich nicht identifizierbar sind. | $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; (a,d) $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm², (b,c) 0,5 kW/cm²; (a,c) $t_{\text{int}}=2$ s, (b) 10 s, (d) 25 s.

Spincoating aus Chloroform-Lösung In Abb. 4.19 sind repräsentative Emissionsspektren von einzelnen MEH-PPV-Ketten dargestellt, die durch Spincoating aus Chloroform-Lösung hergestellt wurden. Abb. 4.19a zeigt das Spektrum einer Kette, deren Emission von einem Chromophor dominiert wird; allerdings existieren weitere spektrale Beiträge, die auf mehr als einen Emitter hindeuten. In keinem Falle wurde Emission von nur einem Chromophor beobachtet. Das Spektrum in Abb. 4.19b zeigt 4 Emitter. Aufgrund der noch größeren Anzahl an Emitttern in dem Spektrum in Abb. 4.19c überlappen die einzelnen Beiträge deutlich. Daher existieren neben den 6 identifizierten Chromophoren möglicherweise weitere emittierende Einheiten. In Abb. 4.19d ist das Spektrum einer Kette dargestellt, in dem

lediglich ein Emitter identifiziert werden kann, obwohl weitere spektrale Beiträge auftreten. Bei etwa 600 nm werden diese Beiträge allerdings von der Schwingungsprogression überlagert, sodass in diesem Bereich keine Emissionsmaxima weiterer Chromophore bestimmt werden können.

Die Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner Chromophore sind für die 2 untersuchten Proben (F und G) ebenfalls in Abb. 4.18 dargestellt. Auffällig ist, dass bei Probe G vermehrt hochenergetische Emission (z. B. Chromophor 1 in Abb. 4.19b und c) beobachtet wurde. Im höherenergetischen Teil der Verteilung blieben allerdings spektrale Beiträge unberücksichtigt, da in diesen aufgrund ihrer geringen Intensität teilweise keine elektronischen Ansätze identifiziert werden konnten. Daher wurden, anstatt einer Anpassung der gesamten Verteilung mit einer einzelnen Gauß-Funktion, der nieder- ($<18000\text{ cm}^{-1}$) und der hochenergetische Teil ($>18000\text{ cm}^{-1}$) separat (mit jeweils einer Gauß-Funktion) angepasst. Die Anpassung des niederenergetischen Teils der Verteilung ist bei einer Wellenlänge von 577 nm zentriert und zeigt damit interessanterweise starke Ähnlichkeit zu den Verteilungen von den Proben A, C und E, die aus Toluol-Lösung hergestellt wurden.

Genauso wie bei den Proben deren Herstellung aus Toluol erfolgte, waren auch bei denen aus Chloroform ZPLs von emittierenden Chromophoren sichtbar. Beispiele sind in den Abb. 4.19a und b dargestellt (Chromophor 1 bzw. 4). Die Häufigkeit für die Beobachtung von ZPLs betrug bei Probe G 10 % und ist somit ähnlich wie bei den Proben, die aus Toluol-Lösung hergestellt wurden. Die Tatsache, dass bei Probe F nahezu keine ZPLs beobachtet werden konnten, wird auf eine geringere Fluoreszenzintensität der Ketten und damit verstärkten Einfluss von Signalrauschen zurückgeführt.

4.2.2 Vergleich der Proben anhand von Quasiensemblespektren und Diskussion

Wie bereits an mehreren Stellen in der vorangegangenen Diskussion erwähnt, ist eine zuverlässige Interpretation der Verteilungen der Emissionsmaxima nur bei den Proben A, C und E gewährleistet. Aus diesem Grund wurden die Proben zusätzlich anhand ihrer aufsummierten Einzelmolekülspektren charakterisiert. Die so bezeichneten Quasiensemblespektren wurden bereits in Abschnitt 4.1.1 zur Beschreibung der Proben in einer PMMA-Matrix verwendet. In Abb. 4.20 sind die Quasiensemblespektren aller MEH-PPV-Proben mit und ohne PMMA-Matrix den Ensemblespektren in Toluol-Lösung sowie eines reinen MEH-PPV-Films gegenübergestellt.

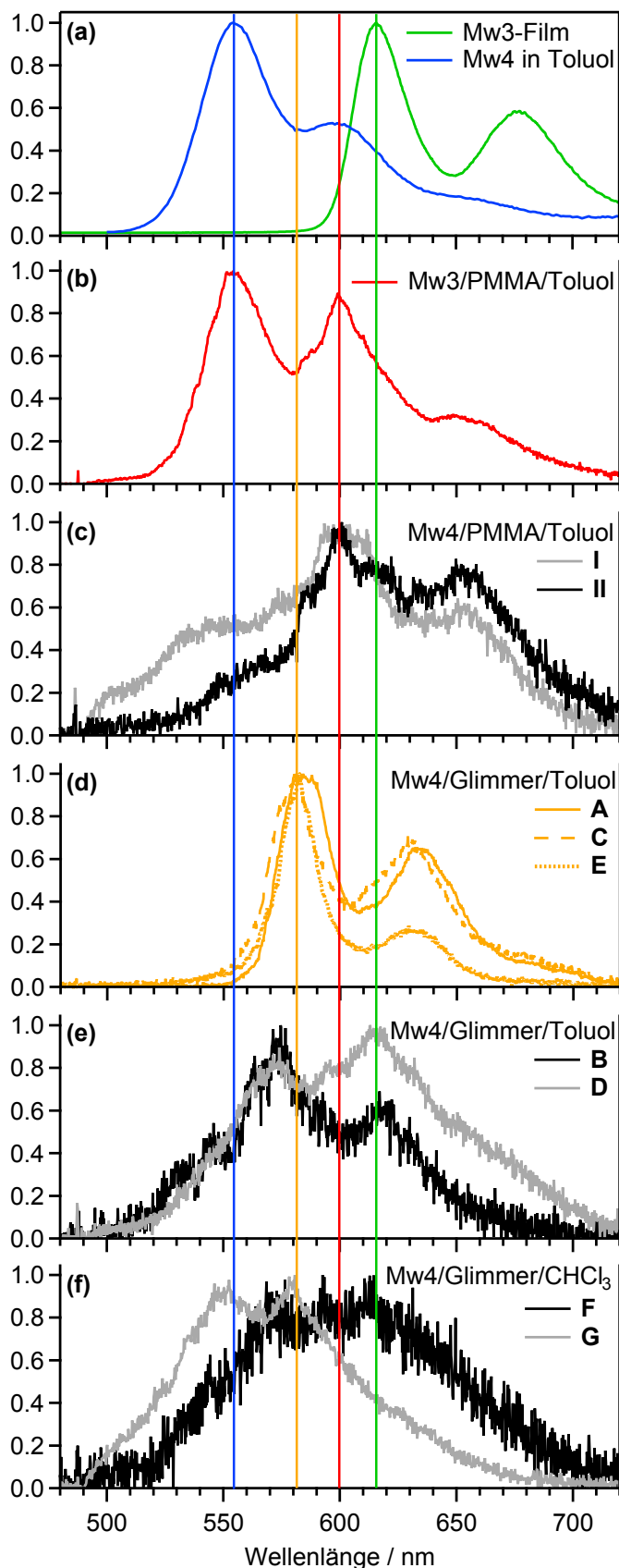


Abbildung 4.20: Vergleich der Emission von MEH-PPV anhand von Quasiensiblespektren unter verschiedenen Bedingungen. **(a)** Ensemblespektren: Mw4 in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur (—) und reiner Film (Mw3, aus [44]) bei 1,2 K (—). **(b)** Mw3/PMMA/Toluol (—), aus Abb. 4.3. **(c)** Mw4/PMMA/Toluol, Probe I (—) und II (—), aus Abb. 4.3. **(d)** Mw4/Glimmer/Toluol: Probe A (—), C (—) und E (—). **(e)** Mw4/Glimmer/Toluol: Probe B (—) und D (—). **(f)** Mw4/Glimmer/Chloroform: Probe F (—) und G (—). Die vertikalen, farbigen Linien markieren die Emissionsmaxima in Toluol-Lösung (—), des reinen Films (—), der „roten“ Population in PMMA-Matrix (—) sowie der Proben A, C und E auf Glimmer (—). | $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm bzw. 514 nm (reiner Film).

Die Quasiensemblespektren der Proben A, C und E, die aus einer Toluol-Lösung präpariert wurden, zeigen – in Übereinstimmung mit den Verteilungen der Emissionsmaxima – untereinander eine sehr ähnliche Form¹³ und eine spektrale Lage bei etwa 580 nm (gelbe vertikale Linie in Abb. 4.20). Die Proben B und D weisen eine Bande mit einem Maximum bei 570–580 nm auf, das dem zuvor beschriebenen Emissionsmerkmal in seiner Lage ähnlich ist. Die Banden sind allerdings deutlich breiter, was auf eine Verbreiterung der Einzelmolekülspektren zurückzuführen ist. Aufgrund der hohen Intensität im Bereich der Schwingungsprogression (~615 nm) bei Probe D und des Unterschieds zu Probe B scheinen zumindest bei Probe D in diesem Bereich weitere spektrale Beiträge zu existieren. Ein zusätzliches Indiz stellt in diesem Zusammenhang der energetische Abstand beider Emissionsmaxima bei Probe D von etwa 1225 cm^{-1} dar, der geringer ist, als die bei MEH-PPV typischerweise dominierenden Schwingungsfrequenzen von 1310 cm^{-1} bzw. 1580 cm^{-1} (siehe z. B. Abb. 4.17a).

Auch die Proben, die aus Chloroform-Lösung hergestellt wurden, zeigen breite Quasiensemblespektren, die ebenfalls aus der Verbreiterung der Einzelmolekülspektren resultieren. In Übereinstimmung mit den Proben aus Toluol tritt eine Emissionsbande bei 570–580 nm auf (gelbe Linie in Abb. 4.20). Dieses Emissionsmerkmal stellt somit eine kollektive Eigenschaft aller Proben dar, die ohne PMMA-Matrix hergestellt wurden. Bezüglich weiterer Emissionsbeiträge unterscheiden sich Probe F und G deutlich. Bei Probe G tritt eine Bande bei 550 nm auf, die bei keiner anderen Probe ohne Matrix beobachtet wurde. Das Spektrum von Probe F besitzt demgegenüber eine hohe Intensität um 615 nm, die außerdem bei Probe D deutlich in Erscheinung tritt (grüne Linie in Abb. 4.20). Damit handelt es sich neben dem Emissionsmerkmal bei 570–580 nm auch bei den spektralen Beiträgen im Bereich von 615 nm um eine probenübergreifende, charakteristische Emissionswellenlänge.

Die folgende Diskussion soll klären, welchen Ursprung die unter den Proben variierenden Emissionsmerkmale bei 550, 580 und 615 nm besitzen. In Abschnitt 2.4.3 wurde diskutiert, dass die „blaue“ und „rote“ Population bei MEH-PPV in PMMA (blaue bzw. rote vertikale Linie in Abb. 4.20) auf 2 verschiedene Phasen, die sich in ihrem Ordnungsgrad unterscheiden, zurückgeführt werden. Der Phasenübergang wurde in spektroskopischen Untersuchungen von MEH-PPV in MeTHF-Lösung¹⁴ in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet [45]. Allerdings waren bei den relativ

¹³Probe E weicht in der Intensität der vibronischen Progression deutlich von den beiden anderen Proben ab, was auf eine abweichende Justage des Setups zurückgeführt wird.

¹⁴Methyltetrahydrofuran

kurzen Ketten in dieser Studie hohe Konzentrationen nötig, um den Phasenübergang durch Bildung von Agglomeraten zu induzieren. Da das Emissionsmerkmal von Probe G bei 550 nm mit der Übergangswellenlänge der „blauen“ Chromophore in einer PMMA-Matrix übereinstimmt, wird diese Emission bei Probe G ebenfalls auf Segmente zurückgeführt, die, wie die „blaue“ Population, ein geringes Maß an Ordnung besitzen.

Insbesondere bei den Emissionskomponenten um 570–580 nm ist es schwieriger, eine Zuordnung zu einer der beiden Populationen vorzunehmen. Studien von reinen MEH-PPV-Filmen haben gezeigt, dass bei derartigen Proben eine große Diversität an Übergangswellenlängen existiert [44, 132, 133]. Während sehr dünne Filme (<10 nm), die aus verdünnten MEH-PPV-Lösungen (<0,01 g/L) hergestellt wurden, bei tiefen Temperaturen Emissionsmaxima im Bereich von 575 nm zeigten [132], offenbarten dickere Filme aus konzentrierteren Lösungen (6 g/L) Emissionsmaxima um 615 nm (grüne vertikale Linie in Abb. 4.20) [44, 133]. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass für die ungeordnete „blaue“ Phase beim Abkühlen einer MeTHF-Lösung von Raumtemperatur auf ~80 K eine kontinuierliche Verschiebung des Emissionsmaximums von 550 nm auf 580 nm beobachtet wurde [116]. Die Hauptursache für die Verschiebung ist laut den Autoren eine im Mittel zunehmende Planarisierung der (dennoch weiterhin als ungeordnet klassifizierten) Kettenabschnitte beim Übergang von einer flüssigen in eine feste Lösung. Auch für die „rote“ Phase wurde eine temperaturabhängige Verschiebung der Emission zu niedrigeren Energien beobachtet [45], für die eine ähnliche Ursache eine Rolle spielen dürfte. Auf Basis dieser Erkenntnisse stehen Übergangswellenlängen von 570–580 nm bzw. 615 nm in Einklang mit der Emission der „blauen“ bzw. „roten“ Phase in reinen Filmen, d. h. im festen Aggregatzustand.

Damit ist festzuhalten, dass die Proben A, C und E ohne Matrix (Abb. 4.20d) gegenüber den Proben I und II mit Matrix (Abb. 4.20c) anscheinend eine Verschiebung der „blauen“ Emission von 550 nach 580 nm zeigen. Außerdem ist bei den Proben D und F gegenüber den Proben I und II vermutlich eine Verschiebung der „roten“ Emission von 600 nach 615 nm für das niederenergetische Emissionsmerkmal verantwortlich. Unklar ist, ob die Konformationen, die den gegenüber Proben in PMMA erniedrigten Übergangsenergien zugrunde liegen, bereits während des Spincoatings ausgebildet werden, oder ob sich die Ketten beim langsamen Abkühlen auf 1,2 K reorientieren können. Letztere Möglichkeit muss zumindest bei Ketten ohne eine sie umgebende Matrix in Erwägung gezogen werden.

4.2.3 Anregungsspektroskopie mit Rhodamin 6G

Neben emissionsspektroskopischen Untersuchungen wurde Probe C der MEH-PPV-Ketten auf einem Glimmersubstrat auch anregungsspektroskopisch untersucht. Dazu wurde der Laserfarbstoff Rhodamin 6G eingesetzt, mit dem der Spektralbereich von 565–620 nm zugänglich war.

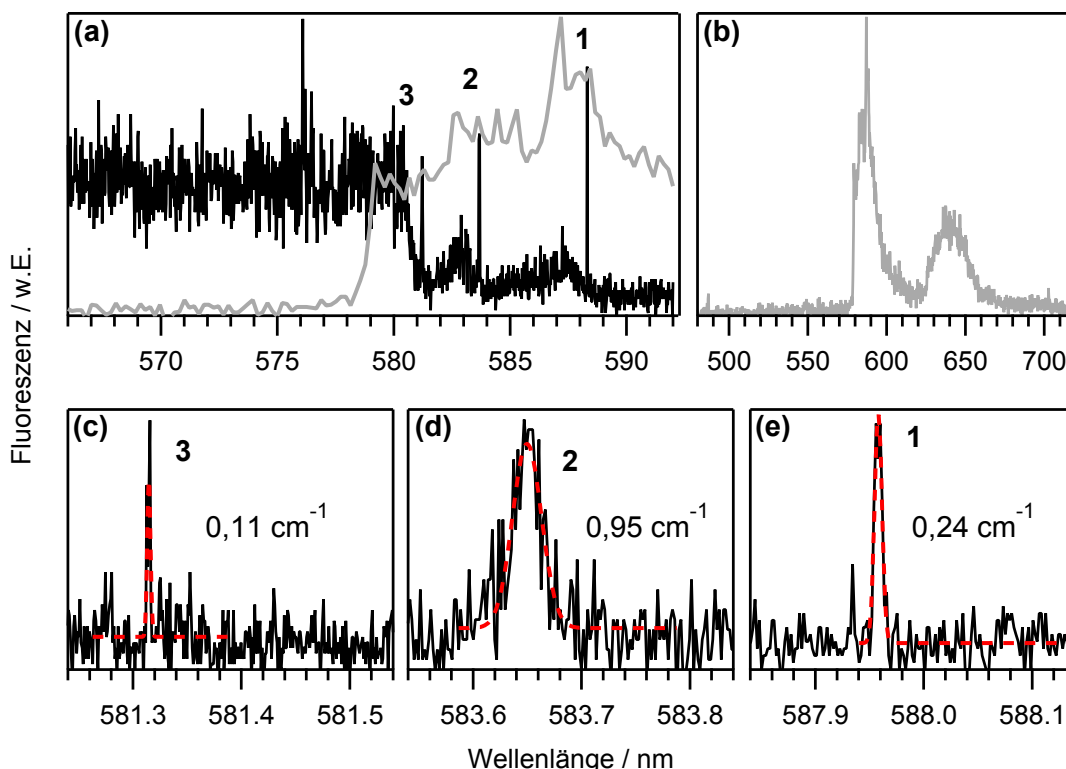


Abbildung 4.21: Fluoreszenzanregungsspektrum (—) und Emissionsspektrum (—) einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Glimmer/Toluol: Probe C). (a) Im Anregungsspektrum sind 3 Chromophore mit ZPL sichtbar. (b) Im Emissionsspektrum können dieselben 3 Chromophore zugeordnet werden. (c–e) Eine Abtastung der Spektralbereiche um die elektronischen Ansätze mit erhöhter Auflösung erlaubte die Bestimmung der Linienbreiten durch Anpassung von Gauß-Funktionen (- - -). | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s; Exc: (a) $I_{\text{exc}}=20$ W/cm², (c) 10 W/cm², (d,e) 5 W/cm²; (a) $t_{\text{int}}=2,0$ s/nm, (c) 30,7 s/nm, (d,e) 15,4 s/nm.

In dem exemplarischen Anregungsspektrum eines MEH-PPV-Moleküls in Abb. 4.21a sind 3 Chromophore, die ZPLs zeigen, zu erkennen. Zum Vergleich ist das vollständige Emissionsspektrum in Abb. 4.21b dargestellt. Bei Gegenüberstellung des Emissions- und Anregungsspektrums sind in ersterem ebenfalls Signaturen von diesen 3 Chromophoren zu erkennen. Nach einer anregungsspektroskopischen Untersuchung der in Abb. 4.21c–e dargestellten elektronischen Ansätze mit veringertem Integrationsstrittweite konnten die Linienbreiten durch Anpassung von Gauß-Funktionen bestimmt werden. Während die Linienbreiten der Chromophore

1 und 3 im Bereich des experimentellen Auflösungsvermögens liegen, offenbart Chromophor 2 in allen Spektren eine deutlich größere Linienbreite. In 5 Spektren konnten reproduzierbar Linienbreiten von $0,9\text{--}1,1\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden, die nicht alleine mit der Lebensdauer des angeregten Zustands erklärt werden können, und die daher auf einen weiteren Linienverbreiterungsmechanismus schließen lassen. Hervorzuheben ist dabei, dass diese ZPL keine Anzeichen von spektralen Sprüngen zeigt. Diese Beobachtung könnte entweder auf schnelle spektrale Diffusion, die auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala als das Experiment ($\sim 0,5\text{ s}$) abläuft, oder auf partiellen EET hindeuten.

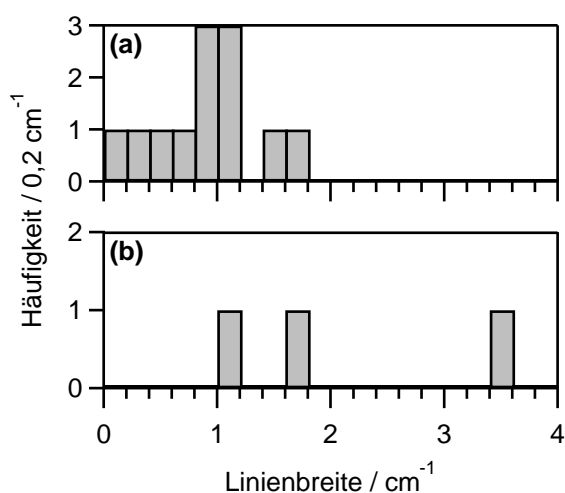


Abbildung 4.22: Verteilungen der Linienbreiten von MEH-PPV auf Glimmer in Anregungsspektren bei 1,2 K. Die Breiten der ZPLs von (a) Emittoren wurden durch die Anpassung einer Gauß-Funktion bestimmt, die von (b) Donoren durch Anpassung einer Lorentz-Funktion.

Die Verteilung der Linienbreiten von emittierenden Chromophoren, die ausgehend von den Anregungsspektren von 29 Ketten der Probe C (aus Lösungsmittel Toluol, vgl. Abschnitt 4.2.1) ermittelt wurde, ist in Abb. 4.22a dargestellt. In der Mehrheit der Fälle lagen die Linienbreiten oberhalb der experimentellen Auflösung und weisen somit auf unbekannte Verbreiterungsprozesse (s. o.) hin.

Neben dem spektralen Bereich der emittierenden Chromophore wurde der höherenergetische Bereich auf Signaturen von möglichen Donorchromophoren hin untersucht. Das Anregungsspektrum in Abb. 4.23a zeigt eine ZPL bei 586 nm, bei der es sich um ein Merkmal des Emitters in Abb. 4.23b handelt. Daneben ist der elektronische Ansatz eines weiteren Chromophors bei 565 nm zu erkennen, der keine Entsprechung im Emissionsspektrum besitzt und somit auf einen Donor hindeutet. Beide elektronischen Ansätze wurden, wie in Abb. 4.23c,d dargestellt, mit verringerter Integrationsschrittweite untersucht. Dabei fand sich auch bei Chromo-

phor 2 eine ZPL. Durch Anpassung mit einer Gauß- bzw. Lorentz-Funktion konnten die Linienbreiten des Emitters und des Donors ermittelt werden. Diese liegen mit $\sim 0,9$ bzw. $\sim 1,3 \text{ cm}^{-1}$ beide deutlich oberhalb der experimentellen Auflösung. Bei dieser Kette handelt es sich damit um ein weiteres Beispiel, bei dem die ZPL eines emittierenden Chromophors in allen Spektren durch einen unbekanntem Prozess verbreitert war.

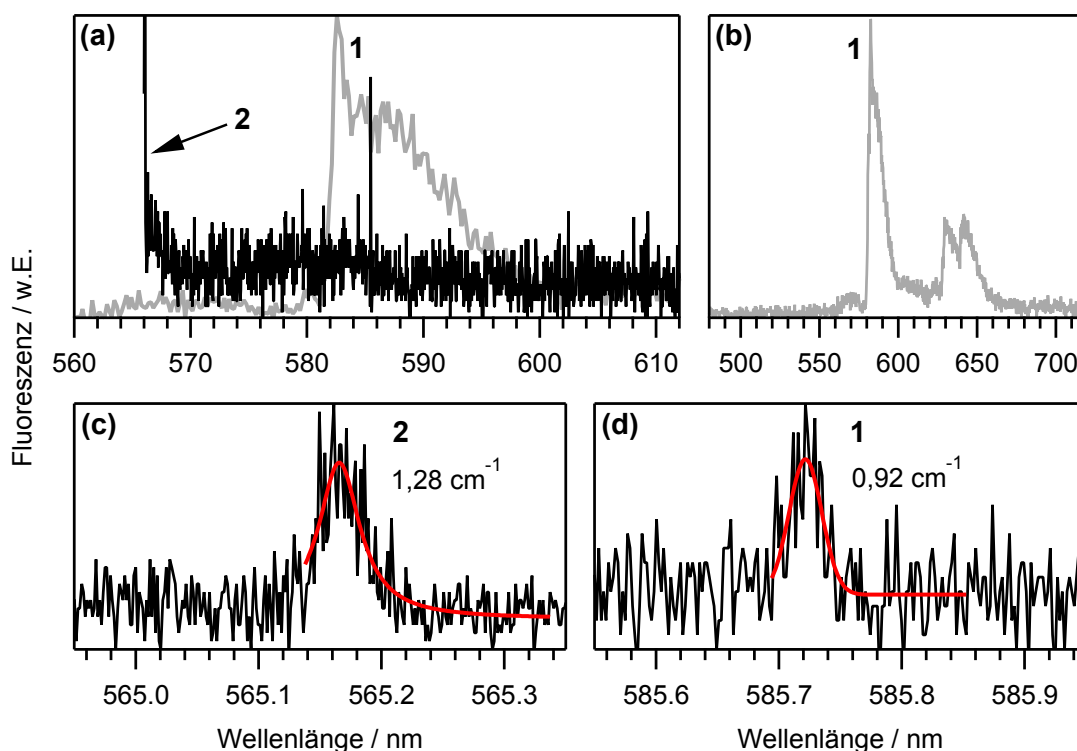


Abbildung 4.23: Fluoreszenzanregungsspektrum (—) und Emissionsspektrum (—) einer MEH-PPV-Kette bei 1,2 K (Glimmer/Toluol). (a) Im Anregungsspektrum sind 2 Chromophore sichtbar, wobei sich Chromophor 2 an der Grenze des zugänglichen Spektralbereichs befindet. (b) Im Emissionsspektrum ist Chromophor 2 nicht sichtbar, weshalb es sich um einen Donor handelt. (c,d) Eine Abtastung der Spektralbereiche um die elektronischen Ansätze der Chromophore mit erhöhter Auflösung erlaubt die Bestimmung der Linienbreiten der ZPLs durch Anpassung mit einer (c) Lorentz- bzw. (d) Gauß-Funktion (—). | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$; $I_{\text{exc}}=1 \text{ kW/cm}^2$; (a) $t_{\text{int}}=5 \text{ s}$, (b) 15 s ; Exc: (a) $I_{\text{exc}}=30 \text{ W/cm}^2$, (c,d) 5 W/cm^2 ; (a) $t_{\text{int}}=1,1 \text{ s/nm}$, (c) $20,5 \text{ s/nm}$, (d) $15,4 \text{ s/nm}$.

Die Beobachtung von Donorchromophoren gelang bei Probe C bei insgesamt 3 (10%) von 29 Ketten. In diesen Fällen war auch eine Bestimmung von Linienbreiten möglich. Die ermittelten Donorlinienbreiten sind in Abb. 4.22b dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl sind statistische Aussagen nicht möglich.

4.2.3.1 Polarisationsaufgelöste Anregungsspektroskopie mit Rhodamin 6G

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen der Proben E und G mithilfe von polarisationsaufgelöster Anregungsspektroskopie vorgestellt. Mit dieser Methode sind, wie bereit in Abschnitt 4.1.2.2 vorgestellt, die individuelle Orientierung von Chromophoren sowie die Anregungsmodulationstiefe von MEH-PPV-Ketten zugänglich. Für die „blaue“ und „rote“ Population in PMMA konnten unterschiedliche Anregungsmodulationstiefen beobachtet werden, die auf ein höheres Maß an Ordnung bei den „roten“ Chromophoren hindeuten. In Anbetracht des deutlichen Unterschieds der Modulationstiefen erscheint eine Charakterisierung bei einzelnen Ketten auf einer Glimmer-Oberfläche ebenfalls interessant, da ein Teil der Proben (Proben A, C und E, vgl. Abschnitt 4.2.1) eindeutig eine monomodale Verteilung der Emissionsmaxima zeigte. Diese lag spektral zwischen den Emissionsmaxima der „blauen“ und „roten“ Chromophore in einer PMMA-Matrix.

In Abb. 4.24a ist ein exemplarisches Anregungsspektrum einer MEH-PPV-Kette dargestellt. Der Vergleich mit dem Emissionsspektrum (ebenfalls in Abb. 4.24a) zeigt, dass es sich bei dem hochenergetischsten Chromophor (PSB markiert in grün) um einen Donor handelt. Donoren wurden bei 4 (8 %) von 53 Ketten in Probe E identifiziert.

Bestimmung der Orientierung von einzelnen Chromophoren und der Modulationstiefe von einzelnen Ketten Um die Polarisationsabhängigkeit der Ketten bei Probe E zu untersuchen, wurden bei den Anregungspolarisationen 0° , 45° , 90° und 135° typischerweise 3–4 Anregungsspektren aufgenommen. Von diesen sind jeweils 2 in Abb. 4.24a–j dargestellt, um auch zeitliche Veränderungen, die zwischen einzelnen Aufnahmen ein und derselben Kette auftraten, zu illustrieren. Um irreversible Änderungen des Spektrums (wie z. B. Photodegradierung) besser aufspüren zu können, wurden, die Untersuchung einer Kette abschließend, erneut Spektren bei der zuerst verwendeten Anregungspolarisation von 0° detektiert. Das Beispiel in Abb. 4.24 repräsentiert einen typischen Fall, bei dem zeitliche Intensitätsfluktuationen die Identifizierung von Chromophoren erschwerten, allerdings nicht vollständig verhinderten. Die Abb. 4.24a,c,e,g und i (linke Seite) zeigen Spektren, in denen wenige zeitliche Intensitätsfluktuationen auftreten und daher eine Identifizierung von Chromophoren möglich ist. Zum Vergleich handelt es sich bei Abb. 4.24b,d,f,h und j (rechte Seite) um Spektren ebenfalls dieser Kette, in denen zeitliche Intensitätsfluktuationen deutlich ausgeprägter sind.

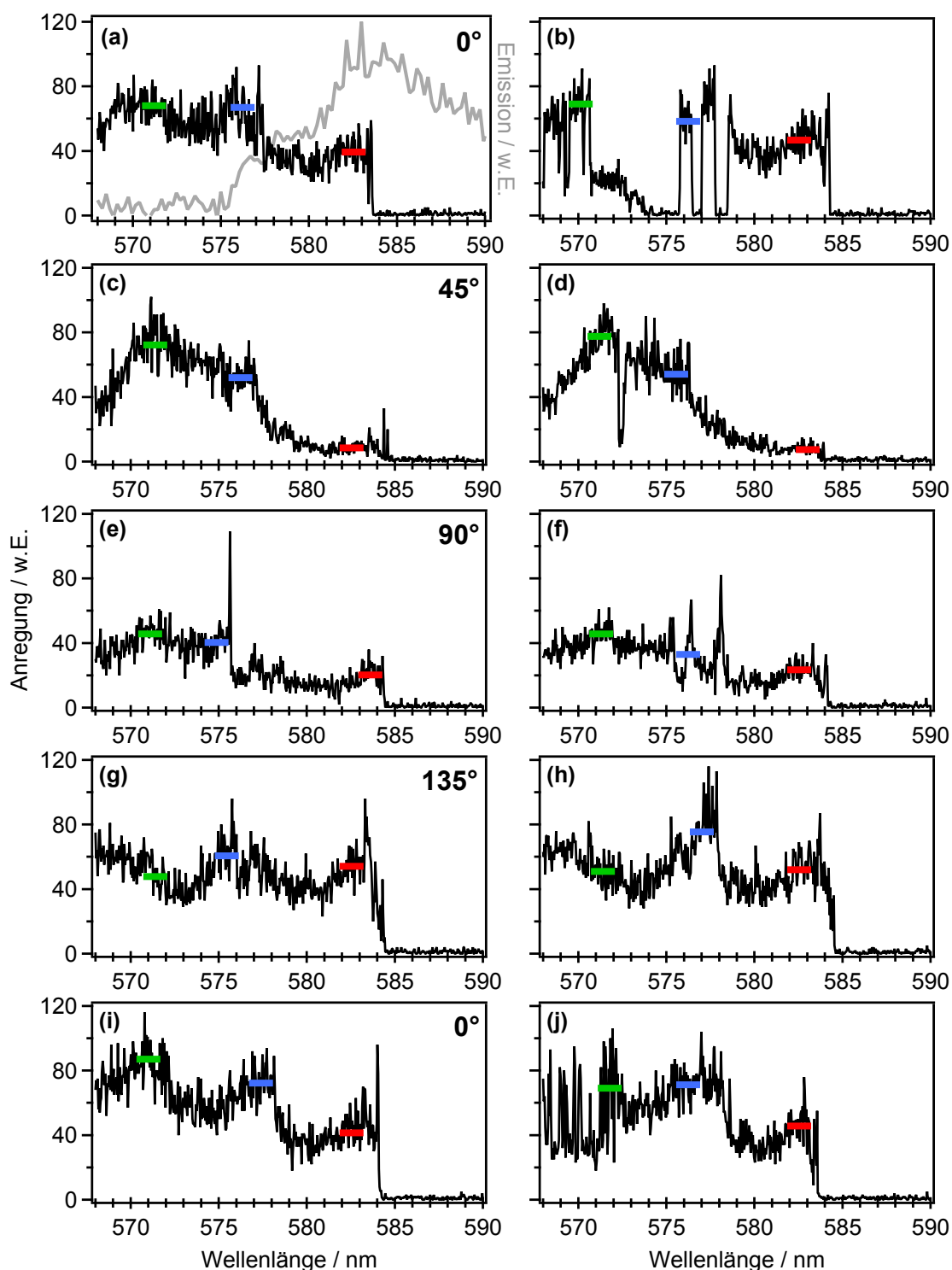


Abbildung 4.24: Anregungsspektren einer MEH-PPV-Kette (Mw4/Glimmer/Toluol) bei 1,2 K. Es sind jeweils 2 Spektren bei den Anregungspolarisationen (a,b) 0°, (c,d) 45°, (e,f) 90°, (g,h) 135° und (i,j) erneut bei 0° dargestellt, die die Variation der Spektren mit der Zeit und der Anregungspolarisation demonstrieren. Die Intensitäten von Spektralbereichen, in denen Signaturen von Chromophoren beobachtet wurden, sind farbig in energetisch aufsteigender Reihenfolge (—/—/—) hervorgehoben. In (a) ist zusätzlich das Emissionsspektrum (—) dargestellt, um zu illustrieren, dass es sich bei dem hochenergetischsten Chromophor (—) um einen Donor handelt. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$; $I_{\text{exc}}=100 \text{ W/cm}^2$; $t_{\text{int}}=10 \text{ s}$; Exc: (a-j) $I_{\text{exc}}=100 \text{ W/cm}^2$; $t_{\text{int}}=0,7 \text{ s/nm}$.

Sofern Signaturen von Chromophoren in den Spektren identifiziert werden konnten, wurde als Maß für die Intensität die über einen Bereich von ca. 2 nm gemittelte Intensität herangezogen. In dem Beispiel in Abb. 4.24 wurden 3 Spektralbereiche identifiziert, die den PSBs von 3 Chromophoren zugeordnet wurden. Die mittleren Intensitäten der PSBs sind farbig eingezeichnet. Faktoren wie spektrale Diffusion, zeitliche Intensitätsfluktuationen und spektrale Überlagerungen führten in vielen Fällen zu einer komplexen Gestalt der Spektren und erschwerten eine eindeutige Zuordnung von spektralen Merkmalen zu den PSBs einzelner Chromophore. So illustrieren beispielsweise die Spektren in Abb. 4.24e, g und i, dass es sich bei dem Intensitätsanstieg zwischen 576–578 nm möglicherweise nicht um den elektronischen Ansatz eines einzelnen Chromophors sondern um eine Überlagerung der elektronischen Ansätze zweier Chromophore handelt. Insgesamt konnten bei rund drei Viertel der Ketten 2–3 Chromophoren identifiziert werden.

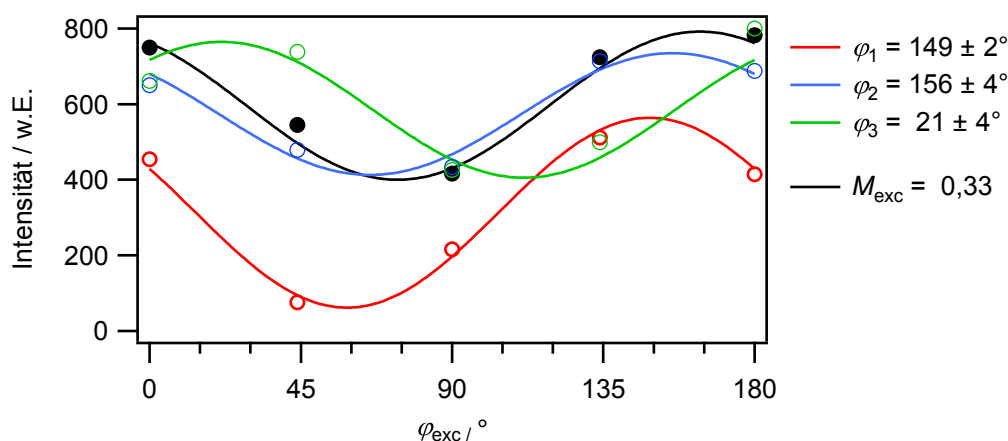


Abbildung 4.25: Anregungsmodulationen zu Abb. 4.24. Die Intensitäten der 3 spektralen Bereiche (energetisch aufsteigend: $\circ/\circ/\circ$) wurden gemittelt und nach Gl. (2.7) angepasst. Daneben ist auch die Anregungsmodulation der gesamten Spektralfläche (\bullet) dargestellt.

Die Anregungsmodulationen der 3 dominierenden Chromophore sind in Abb. 4.25 dargestellt. Die relative Orientierung der Chromophore 1 und 3 zueinander beträgt etwa 52° ($(360^\circ - 149^\circ) + 21^\circ$). Infolge der Komplexität der Spektren war es nicht möglich, die Intensität des Untergrunds bei einer Energie kleiner als der des (0,0)-Übergangs des jeweiligen Chromophors zu ermitteln und zu berücksichtigen. Die erhaltenen Anregungsmodulationen stehen somit unter gewissem Einfluss der niederenergetischeren Chromophore in der jeweiligen Kette, sodass in dem präsentierten Beispiel der Winkel zwischen Chromophor 1 und 3 vermutlich fehlerbehaftet ist. Darüber hinaus war eine Trennung der spektralen Beiträge von Chromophoren zusätzlich erschwert, wenn deren elektronische Ansätze lediglich 5 nm oder weniger separiert waren. Bei einer typischen Übergangswellenlänge

des niederenergetischsten Chromophors von 585 nm (und dem hochenergetischen Ende des Durchstimmbereichs des Farbstofflasers bei etwa 565 nm) war demzufolge eine Identifizierung von mehr als 3 Chromophoren nicht zuverlässig möglich.

Bei Ketten, bei denen kein Einfluss von Photobleichen auftrat, wurde die Gesamtanregungsmodulationstiefe M_{exc} bestimmt. Als Maß für die Intensität wurde dazu die für die jeweilige Anregungspolarisation gemittelte Spektrenfläche herangezogen. Diese ist für das oben präsentierte Beispiel ebenfalls in Abb. 4.25 zusammen mit einer Anpassung nach Gl. (2.7) dargestellt. Nach Gl. (2.8) beträgt M_{exc} in diesem Fall 0,33. Eine entsprechende Analyse wurde bei 41 (77 %) von 53 Ketten der Probe E, die aus Toluol hergestellt wurde, durchgeführt. Der Rest der Ketten zeigte zu starke zeitliche Intensitätsfluktuationen oder Photobleichen. Weiterhin wurde eine solche Analyse bei 17 (77 %) von 22 Ketten der Probe G, die aus Chloroform hergestellt wurde, durchgeführt. Die Anregungsmodulationen aller analysierten Ketten befinden sich im Anhang ab S. 159.

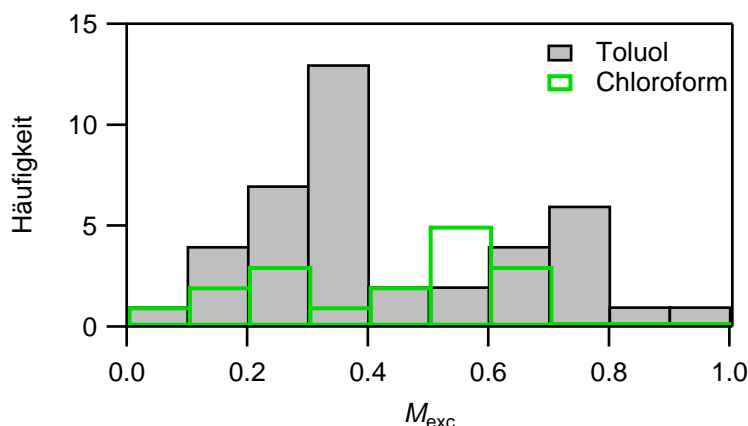


Abbildung 4.26: Verteilungen der Anregungsmodulationstiefen einzelner MEH-PPV-Ketten (Mw4) auf Glimmer bei 1,2 K. Die Proben wurden durch Spincoating aus Toluol (■) bzw. Chloroform (□) hergestellt.

Die Verteilungen der Modulationstiefen für die Proben E und G, die aus den unterschiedlichen Lösungsmitteln Toluol bzw. Chloroform hergestellt wurden, sind in Abb. 4.26 gegenübergestellt. Die Verteilung für Probe E aus Toluol-Lösung weist eine bimodale Form auf, die sich aus einem Teil niedrigerer und höherer Modulationstiefen zusammensetzt. Eine ähnliche Struktur offenbart auch das Histogramm für Probe G aus Chloroform-Lösung. Bei letzterer Probe ist allerdings die Statistik weniger aussagekräftig, da nur wenige Fluoreszenzspots untersucht wurden und die Präparation weiterer Proben, die für eine Untersuchung geeignet waren, fehlschlug (vgl. Abschnitt 4.2.1).

4.2.3.2 Diskussion

Nachdem die emissionsspektroskopische Charakterisierung der MEH-PPV-Fraktion Mw4 auf einem Glimmer-Substrat ohne Matrix deutliche Unterschiede im Vergleich zu MEH-PPV in einer PMMA-Matrix aufwies, wurde zusätzlich eine Anregungsspektroskopische Charakterisierung durchgeführt. Die Anregungsspektroskopischen Untersuchungen erlaubten die Bestimmung von Linienbreiten emittierender Chromophore. Diese liegen in der Mehrzahl der Fälle deutlich über dem spektralen Auflösungsvermögen, was einen Unterschied zu den Beobachtungen bei MEH-PPV-Ketten in einer PMMA-Matrix darstellt. Eine erhöhte Beweglichkeit von Segmenten aufgrund der Abwesenheit einer Matrix könnte Libration und Rotation von Substituenten begünstigen, die als Ursachen für spektrale Diffusion und die Verbreiterung von ZPLs bei konjugierten Polymeren vorgeschlagen wurden [35, 152].

Neben einer Beobachtung von emittierenden Chromophoren wurden die Anregungsspektren auch auf Donoren hin untersucht. Aufgrund der im Mittel höheren Übergangsenergie der Emitter im Vergleich zu den Proben mit einer PMMA-Matrix war der Spektralbereich, der auf potentielle Donorchromophore untersucht werden konnte, reduziert. Dennoch gelang in insgesamt 7 Fällen (bei Probe C und E) die Beobachtung von Donorchromophoren. Obwohl keine statistisch aussagekräftigen Daten vorliegen, bleibt festzuhalten, dass die Donorlinienbreiten von MEH-PPV auf Glimmer denen von MEH-PPV in PMMA (Abb. 4.6, S. 67) nicht grundsätzlich widersprechen.

Die Methode der polarisationsaufgelösten Anregungsspektroskopie ermöglicht die Untersuchung des Ordnungsgrads der Chromophore innerhalb einzelner Ketten. Darüber hinaus hilft die Methode, die Signaturen individueller Chromophore besser unterscheiden zu können. Die Komplexität der Spektren und die Änderung ihrer Struktur, selbst in Spektralbereichen, in denen keine Signaturen von individuellen Einheiten identifiziert werden konnten, deutet auf die Beteiligung vieler Chromophore hin – eine Beobachtung, die sich mit der Untersuchung von Mw3 in PMMA deckt.

Die Anregungsmodulationstiefe, die Rückschlüsse auf die Konformationen der MEH-PPV-Knäuel zulässt, deutet bei Proben, die aus Toluol hergestellt wurden, auf eine bimodale Verteilung der Modulationstiefe hin. Die häufigsten Modulationstiefen betragen $\sim 0,3$ und $\sim 0,7$. Ein Vergleich mit simulierten Modulationstiefen für verschiedene Konformationen zeigt, dass diese Werte denen eines Defektknäuels bzw. denen eines Stäbchens entsprechen [49]. Für die Chloroform-Probe ist die Statistik

aufgrund der geringeren Anzahl untersuchter Moleküle limitiert. Die tendenziell geringeren maximalen Modulationstiefen bei der Chloroform-Probe von etwa 0,6 deuten auf einen geringeren maximalen Ordnungsgrad, der tendenziell eher dem eines Defektzylinders als dem eines Stäbchens entspricht, hin. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Studien, denen zufolge es sich bei Chloroform um das für MEH-PPV tendenziell bessere Lösungsmittel handelt, was zu expandierteren Konformationen führt, die selbst nach dem Spincoating erhalten bleiben („solvent memory“) [55, 153–155].

Die im Rahmen dieser Arbeit bei Proben ohne Matrix beobachteten Häufigkeitsmaxima der Modulationstiefen (Toluol: 0,3 bzw. Chloroform: 0,6) sind deutlich kleiner als die für Proben in einer PMMA-Matrix in der Literatur veröffentlichten ($\sim 0,8$) [53–58]. Vermutlich tritt ohne Matrixpolymer ein schnelleres Verdampfen des Lösungsmittels während der Probenpräparation auf, was zu einem stärkeren Gedächtnis der Ketten für ihre Konformation in Lösung führen könnte. Das Resultat sind ungeordnetere Konformationen, in denen (wie in Lösung) „rote“ Chromophore abwesend sind.

Der Vollständigkeit halber wird auf eine Publikation hingewiesen, bei der für eine Probe mit Polycarbonat-Matrix ein dominierender Anteil ähnlich niedriger Modulationstiefen um 0,2–0,3 berichtet wurde [49] wie bei der aus Toluol und ohne Matrix präparierten Probe E. Möglicherweise handelt es sich bei Polycarbonat um eine Matrix, die eine gute Umgebung (im Sinne eines guten festen Lösungsmittels) für MEH-PPV darstellt, und so ungeordnetere Konformationen wie in flüssiger Lösung begünstigt.

Im Zusammenhang mit emissionsspektroskopischen Untersuchungen von MEH-PPV auf Glimmer wurde in Abschnitt 4.2.1 in Übereinstimmung mit Studien von MEH-PPV-Filmen [44, 132, 133] argumentiert, dass es sich bei den im Bereich von 570–580 nm verteilten Übergangswellenlängen um „blaue“ Chromophore handelt. Diese These wird dadurch unterstützt, dass für die Mehrheit der MEH-PPV-Ketten ohne Matrix Modulationstiefen bestimmt wurden, die dem Wert von $\sim 0,4$ ähneln, der in Abschnitt 4.1.2.2 für „blaue“ Chromophore in PMMA ermittelt wurde.

5

Spektroskopie von einzelnen LPPentP-Ketten

Bei dem konjugierten Polymer Poly(ladder-type Penta-*p*-phenylen) (LPPentP) handelt es sich um einen engen Strukturverwandten des umfassend untersuchten ladder-type Poly-*p*-phenylen (LPPP) [35, 44, 152, 156]. Das im Rahmen dieser Arbeit studierte LPPentP unterscheidet sich von LPPP lediglich durch die Abwesenheit einer leiterartig verknüpfenden Methylenbrücke nach 5 Phenyleneinheiten (diese entsprechen einer Wiederholeinheit, vgl. Abb. 3.6, S. 47) entlang der Hauptkette. Konjugierte Polymere mit einer leiterartig verknüpften Hauptkette besitzen eine hohe Steifigkeit auf molekularer Ebene. Daraus resultiert eine eingeschränkte Fähigkeit einzelner Ketten zur strukturellen Relaxation nach elektronischen Übergängen und somit ein geringes Ausmaß an linearer Elektron-Phonon-Kopplung. Die Folge geringer linearer Elektron-Phonon-Kopplung ist eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung von ZPLs bei tiefen Temperaturen, was die Untersuchung von photophysikalischen Eigenschaften wie EET prinzipiell erleichtert.

In der Literatur wurde von emissionsspektroskopischen Untersuchungen der strukturverwandten konjugierten Polymere LPPP und LPPentP berichtet. Die Beobachtung von ZPLs in Emissionsspektren von LPPP wurde als typischer Fall diskutiert

[152, 156]. Bei LPPentP wurden ZPLs in 33 % [44] und bei MEH-PPV, entsprechend einer höheren molekularen Flexibilität, lediglich in etwa 10 % [128] (bei vergleichbarem Molekulargewicht) der Fälle registriert. ZPLs in beiden leiterartigen Polymeren waren breiter als die natürliche Linienbreite, die auf Grundlage der Fluoreszenzlebensdauer zu erwarten ist [157]. Für LPPP wurden die Linienbreiten mittels Emissionsspektroskopie bestimmt. Als Erklärung für die großen Linienbreiten bei LPPP wurde schnelle¹ spektrale Diffusion aufgeführt [152]. Bei LPPentP gelangen Bestimmungen von Linienbreiten in Emissionsspektren nur in wenigen Fällen, was ebenfalls in Verbindung mit spektraler Diffusion stehen könnte. Stattdessen konnten bei LPPentP mittels Anregungsspektroskopie Linienbreiten bestimmt werden, die spektrale Diffusion oder optische Dephasierung als Linienverbreiterungsmechanismus vermuten ließen [44].

Im Vergleich zu der vorangegangenen Untersuchung von LPPentP [44] wurde eine empfindlichere Spektrographenkamera eingesetzt, die eine höhere Quanteneffizienz besaß und infolge dessen kürzere Integrationszeiten gestattete. Erstmals konnten so auch umfassendere Untersuchungen der ZPLs von LPPentP-Chromophoren mittels hochauflösender Emissionsspektroskopie durchgeführt werden, welche die spektroskopische Charakterisierung von LPPentP vervollständigten. Die Untersuchungen der ZPLs von LPPentP mittels hochauflösender Emissionsspektroskopie ermöglichen einen Vergleich mit LPPP. Daneben kann eine Gegenüberstellung der so bestimmten Linienbreiten von LPPentP mit den anregungsspektroskopisch bestimmten Hinweise auf den zugrundeliegenden Prozess der Linienverbreiterung liefern. Hierzu wurden bereits durchgeführte anregungsspektroskopische Experimente [44] erweitert und alle Daten einer gemeinsamen Analyse der Linienform unterzogen.

5.1 Emissionsspektroskopie

Abb. 5.1a–c zeigt exemplarische Emissionsspektren einzelner LPPentP-Ketten bei 1,2 K. Die Zahl der identifizierten Emitter variierte zwischen 1 und 4. In Abb. 5.1a geht die Emission von einer einzelnen chromophoren Einheit aus, was auf effizienten strahlungslosen Energietransfer zu diesem Chromophor zurückgeführt wird. Einchromophore Emission wurde bei 91 (55 %) von 171 Ketten beobachtet. Abb. 5.1b zeigt das Spektrum einer Kette, das aus der Überlagerung der Emission von 2 Chromophoren resultiert. Bei multichromophorer Emission kann zumindest auf ineffizienten Energietransfer zwischen den Emittern geschlossen werden. Neben

¹ d. h. schneller als die Integrationszeit

Spektren mit klar identifizierbarer Zahl an Chromophoren wurden solche wie in Abb. 5.1c beobachtet, in denen die Anzahl der Chromophore nicht bestimmt werden konnte. Dies kann von einer Überlagerung der Beiträge mehrerer Chromophore und/oder einem Einfluss von spektraler Diffusion herrühren.

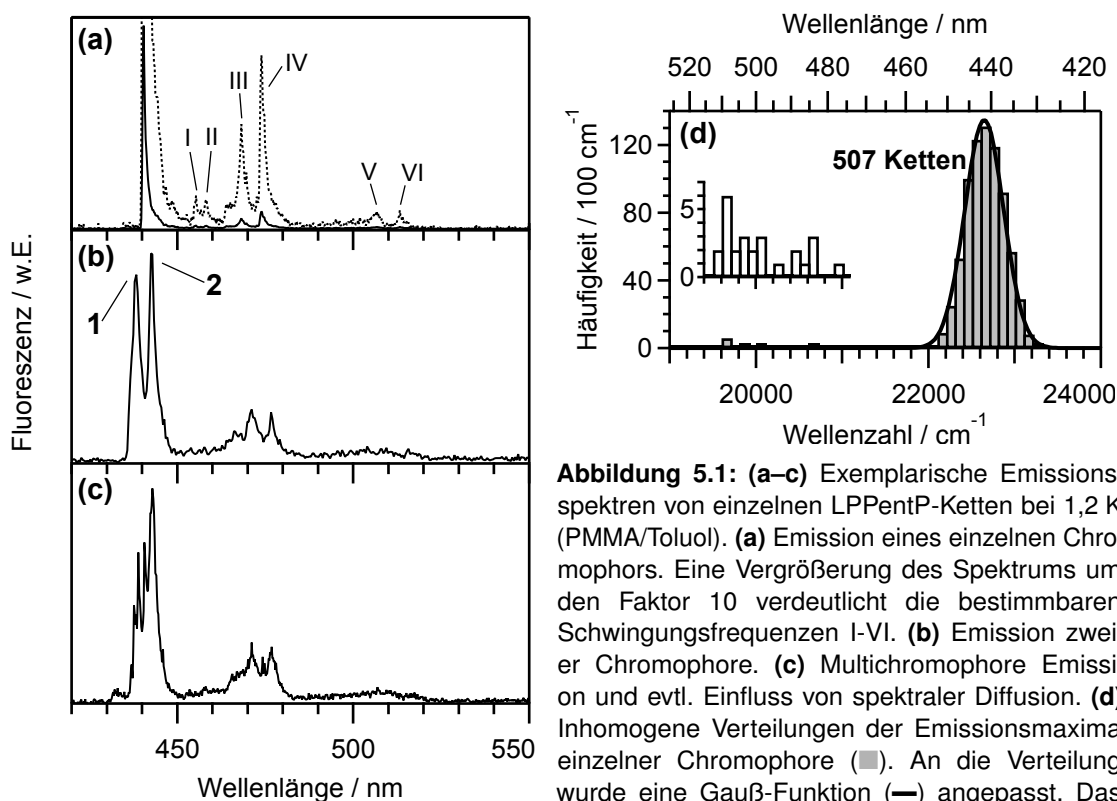


Abbildung 5.1: (a–c) Exemplarische Emissionsspektren von einzelnen LPPentP-Ketten bei 1,2 K (PMMA/Toluol). (a) Emission eines einzelnen Chromophors. Eine Vergrößerung des Spektrums um den Faktor 10 verdeutlicht die bestimmbareren Schwingungsfrequenzen I-VI. (b) Emission zweier Chromophore. (c) Multichromophore Emission und evtl. Einfluss von spektraler Diffusion. (d) Inhomogene Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner Chromophore (■). An die Verteilung wurde eine Gauß-Funktion (—) angepasst. Das eingesetzte Histogramm stellt einen Ausschnitt der deutlich rotverschobenen Übergangsenergien dar. | $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$; (a,c) $I_{\text{exc}} = 0,2 \text{ kW cm}^{-2}$ (b) $0,1 \text{ kW cm}^{-2}$; (a,c) $t_{\text{int}} = 5 \text{ s}$ (b) 3 s

Die in Emissionsspektren sichtbaren Chromophore zeigten eine scharfe Bande an ihrem elektronischen Ursprung sowie weitere vibronische Übergänge (I-VI), wie in dem vergrößerten Spektrum in Abb. 5.1a dargestellt (für eine Diskussion der beobachteten Schwingungsfrequenzen siehe S. 121). Die schwächeren Übergänge (I, II, V, VI) hoben sich aufgrund ihrer geringen Intensität häufig nicht deutlich genug von Untergrund und Signalrauschen ab, um einzeln beobachtet werden zu können.

Die Verteilung der Emissionsmaxima einzelner Chromophore von 507 Ketten in Abb. 5.1d stellt eine Kombination der Verteilung von 171 Ketten mit der von 236 Ketten einer früheren Messung dar [44]. Die Breite der Verteilung beträgt 530 cm^{-1} (FWHM). Die deutlich geringere Breite gegenüber MEH-PPV ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, vgl. Abb. 4.2) spiegelt die geringere molekulare Flexibilität von LPPentP wider.

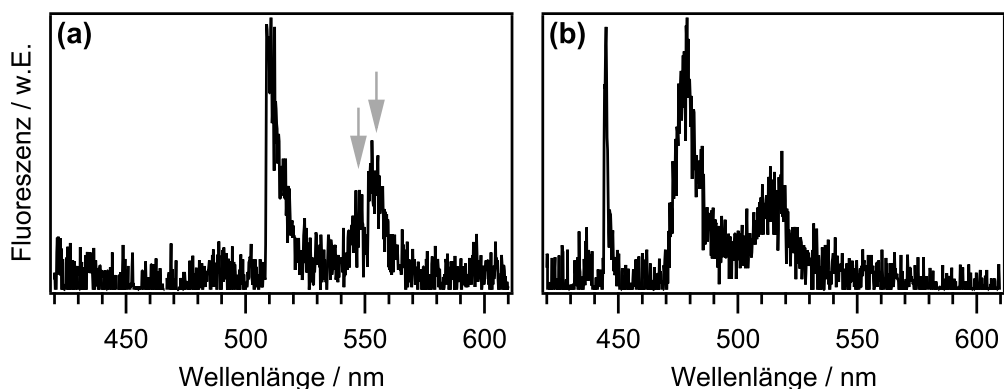


Abbildung 5.2: Exemplarische Emissionsspektren von einzelnen LPPentP-Ketten mit rotverschobener Emission bei 1,2 K (PMMA/Toluol). **(a)** Die rotverschobene Emission trat abwechselnd mit der gewöhnlichen Emission auf. Es sind 2 separate Schwingungsfrequenzen (graue Pfeile) erkennbar. **(b)** Die rotverschobene Emission trat simultan mit der gewöhnlichen Emission (ZPL bei ca. 450 nm) auf. Diskrete Schwingungsfrequenzen sind nicht erkennbar. | $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; $I_{\text{exc}}=0,2$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s

Neben der gewöhnlichen Emission (verteilt um ca. 440 nm, s. Abb. 5.1d), wurde bei etwa 6 % der Ketten deutlich rotverschobene Emission, wie in Abb. 5.2a,b dargestellt, beobachtet. Die eingesetzte Graphik in Abb. 5.1d stellt die Verteilung dieser deutlich rotverschobenen Übergangsenergien dar. Die rotverschobene Emission trat bei rund der Hälfte der Ketten abwechselnd mit der gewöhnlichen Emission auf (s. Abb. 5.2a). Bei der anderen Hälfte der Ketten wurde die rotverschobene Emission gleichzeitig (über mehrere Spektren einer Serie hinweg) zur gewöhnlichen Emission beobachtet, wie ein weiteres Spektrum einer Kette in Abb. 5.2b illustriert. Diskrete Schwingungsfrequenzen waren bei der großen Mehrheit der Ketten mit niederenergetischer Emission aufgrund der geringen Signalintensität, wie in Abb. 5.2b nicht erkennbar. In diesen Fällen besaß die Schwingungsbande einen energetischen Abstand zur (0,0)-Bande von im Mittel 1520 cm⁻¹ (Mittelwert aus 22 Ketten). In dem Beispiel aus Abb. 5.2a betragen die einzeln bestimmbar Schwingungsfrequenzen 1320 bzw. 1600 cm⁻¹.

5.1.1 Hochauflösende Emissionsspektroskopie

Anhand der in Abb. 5.1 gezeigten Spektren (Auflösung: 20 cm⁻¹) können keine Aussagen darüber getroffen werden, ob es sich bei den schmalen Banden an den elektronischen Ansätzen um die rein elektronischen Nullphononenlinien handelt oder nicht. Um den elektronischen Ansatz einzelner Chromophore näher zu untersuchen und ggf. die Linienbreiten zu bestimmen, wurden daher Emissionsspektren

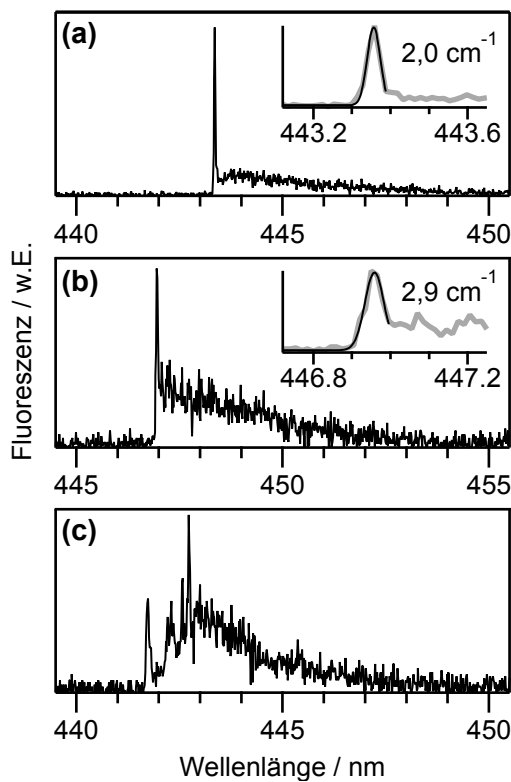


Abbildung 5.3: Hochaufgelöste Emissionsspektren einzelner LPPentP-Ketten bei 1,2 K (PMMA/Toluol). (a) ZPL und PSB sind separiert (Einsatz: vergrößerte Darstellung der ZPL mit Gauß-Anpassung). (b) ZPL und PSB gehen ineinander über (Einsatz: vergrößerte Darstellung der ZPL mit Gauß-Anpassung). (c) Die ZPL erfährt Veränderungen ihrer spektralen Lage während der Detektionszeit aufgrund spektraler Diffusion. | $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; $I_{\text{exc}}=0,2$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s; Auflösung 1,5 cm⁻¹

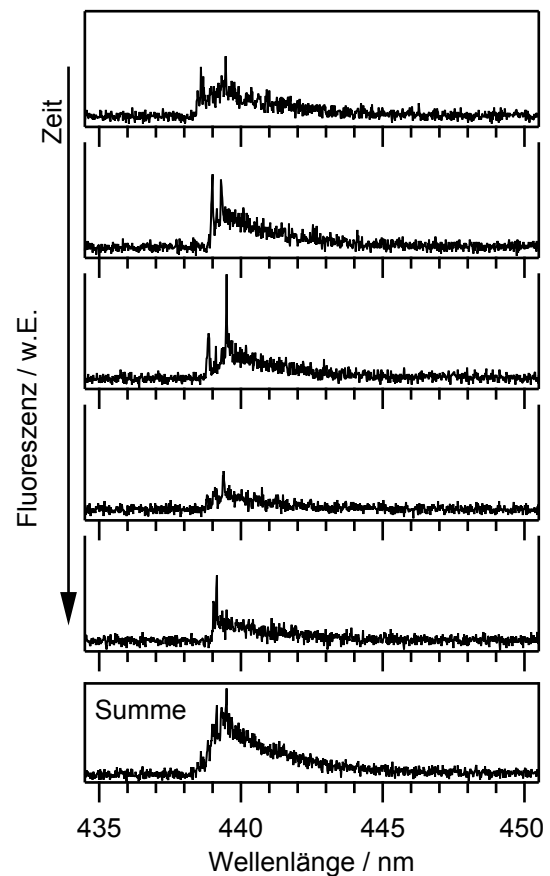


Abbildung 5.4: Hochaufgelöste Emissionsspektren einer LPPentP-Kette bei 1,2 K (PMMA/Toluol). In 5 aufeinander folgenden Spektren sind jeweils klare Anzeichen für eine ZPL erkennbar. Zuunterst ist die Summe der 5 Spektren dargestellt, in der die Identifizierung der ZPL kaum mehr möglich ist. | $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; $I_{\text{exc}}=0,2$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s; Auflösung 1,5 cm⁻¹

mit erhöhter spektraler Auflösung (1,5 cm⁻¹) aufgenommen. Für 25 (66%) von 38 Chromophoren konnten Anzeichen für eine ZPL (Abb. 5.3a-c) identifiziert werden. Die Abwesenheit von scharfen Strukturen in den übrigen Fällen, kann auf starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung oder möglicherweise spektrale Diffusion zurückgeführt werden. Abb. 5.3a zeigt eine ZPL mit deutlich separierter PSB, deren Maximum bei etwa 25 cm⁻¹ liegt. Bemerkenswerterweise lag in den meisten Fällen (22 (88%) von obigen 25) keine klare Separierung vor, und ZPL und PSB gingen ineinander über, wie in Abb. 5.3b zu erkennen ist. Den elektronischen Ansatz eines Chromophors, welcher eine ZPL unter dem Einfluss von spektraler Diffusion zeigte, stellt Abb. 5.3c dar.

Der Einfluss der spektralen Diffusion auf die Beobachtbarkeit von ZPLs ist anhand von Abb. 5.4 verdeutlicht. Die 5 aufeinander folgenden, hochaufgelösten Emis-

onsspektren einer Kette zeigten bei 5 s Integrationszeit eine ZPL, die spektraler Diffusion unterworfen war. Nach Aufsummieren dieser 5 Spektren – was einer Integrationszeit von 25 s entspricht – verschwinden die Anzeichen für eine ZPL fast gänzlich. Dies demonstriert den starken Einfluss der Integrationszeit.

In 23 (92 %) von 25 Fällen konnte, wie in Abb. 5.3a,b dargestellt, die Breite der ZPL durch eine Anpassung ermittelt werden. Da die beobachteten ZPLs unterschiedliche Formen aufwiesen, die visuell beurteilt Gauß-förmig, Lorentz-förmig und dreieckig² waren, wurden alle Linien sowohl mit einer Gauß- als auch mit einer Lorentz-Funktion angepasst. Die Anpassungsgüte wurde mit Hilfe des Parameters Chi-Quadrat³ für die jeweilige Funktion ($\chi_{\text{Gauß}}^2$ bzw. χ_{Lorentz}^2) quantifiziert. Eine Klassifizierung der Linienform erlaubte der in Gl. (5.1) definierte Formparameter $\log V$.

$$\log V = \log \frac{\chi_{\text{Gauß}}^2}{\chi_{\text{Lorentz}}^2} = \begin{cases} < 0, & \text{bessere Beschreibung mittels Gauß-Funktion} \\ > 0, & \text{bessere Beschreibung mittels Lorentz-Funktion.} \end{cases} \quad (5.1)$$

Eine Auftragung des Formparameters $\log V$ gegen die Linienbreite ist in Abb. 5.5b dargestellt. Gauß-Anpassungen lieferten im Mittel die besseren Anpassungsgüten (15 von 23 Fällen; $\overline{\log V} = -0,068$) unabhängig von der Linienbreite, weshalb ausschließlich diese für die weitere Diskussion herangezogen werden. Die resultierende Verteilung der Linienbreiten ist in Abb. 5.5a dargestellt und repräsentiert die schmalste gemessene Breite der jeweiligen ZPLs. Die Linienbreiten lagen in allen Fällen oberhalb des experimentellen Auflösungsvermögens⁴ von $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Der Mittelwert der Verteilung in Abb. 5.5a betrug $4,2 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). Für eine weiterführende Analyse wurden in Abb. 5.5b die Datenpunkte von Chromophoren hervorgehoben, bei denen es sich um die niederenergetischste (bzw. einzige) emittierende Einheit einer Kette handelte. Für solche Chromophore kann ein möglicher Beitrag zur Linienbreite aufgrund von Energietransfer (nach Gl. (2.4)) ausgeschlossen werden, da kein niederenergetischerer Emitter als Energieakzeptor existierte. Interessanterweise bestand eine Tendenz der niederenergetischsten Chromophore

²Das Charakteristikum einer dreieckigen Linie war, dass sie am Fuß abrupt, ähnlich wie eine Gauß-Funktion anstieg, ihr Maximum jedoch einen so geringen Krümmungsradius aufwies, dass dort eine bessere näherungsweise Beschreibung mittels Lorentz-Profil erzielt wurde.

³Der Parameter χ^2 ist ein Maß für die Abweichung der Funktion von den mit ihr angepassten Datenpunkten.

⁴Zur Bestimmung der Auflösungsgrenze von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ wurde die Linie des Farbstofflasers bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 420–450 nm aufgenommen. Die tatsächliche Linienbreite betrug $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abschnitt 3.1.3).

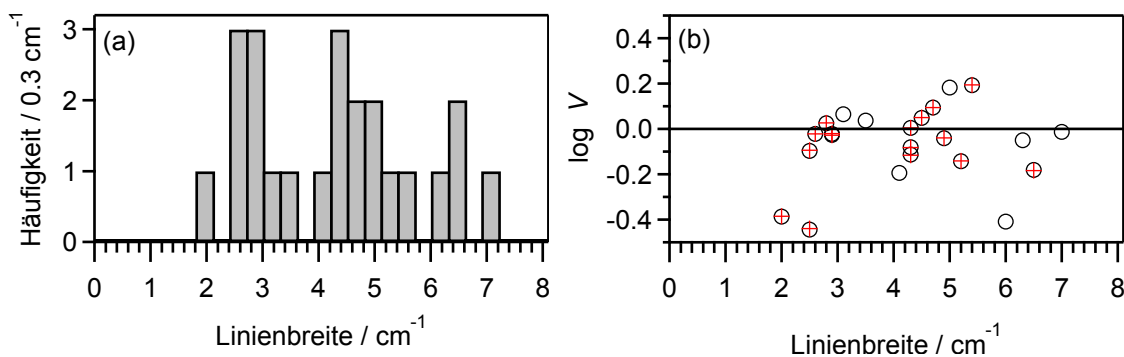


Abbildung 5.5: Analyse der Linienprofile in hochauflösten Emissionsspektren von LPPentP bei 1,2 K (PMMA/Toluol). **(a)** Verteilung der Linienbreiten ermittelt durch Gauß-Anpassungen. **(b)** Formparameter $\log V$ in Abhängigkeit der Linienbreite. Zusätzlich hervorgehoben sind die Daten von jeweils niederenergetischsten Chromophoren einzelner Ketten (+).

zu geringeren Linienbreiten, die auf einen Beitrag durch Energietransfer in den übrigen Fällen hindeuten könnte.

5.2 Anregungsspektroskopie

Abb. 5.6a zeigt ein exemplarisches Anregungsspektrum einer LPPentP-Kette. Im korrespondierenden Emissionsspektrum ist ein einzelner Emittor zu beobachten. Die ZPL des Emittors besitzt in Emission und Anregung leicht unterschiedliche Lagen, was auf spektrale Diffusion zurückgeführt wird. In Abb. 5.6c ist der Bereich um die ZPL dargestellt, der mit erhöhter spektraler Auflösung untersucht wurde. Die Linienbreite der ZPL wurde durch Anpassung eines Lorentz-Profiles zu $1,14 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Überprüfung des spektralen Auflösungsvermögens geschah mit Hilfe eines Spektrumanalysators (s. S. 42), dessen Transmissionssignal simultan mit dem Spektrum in Abb. 5.6c aufgezeichnet wurde. Das Transmissionssignal des Spektrumanalysators in diesem Bereich war gleichmäßig und die Laserlinienbreite spezifikationsgemäß um $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Zum Vergleich mit der ZPL im Anregungsspektrum zeigt Abb. 5.6d ein hoch aufgelöstes Emissionsspektrum derselben ZPL, in dem durch Anpassung einer Gauß-Funktion eine ebenfalls nicht auflösungsbegrenzte Linienbreite von $2,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde.

Neben emittierenden Chromophoren wurden in Anregungsspektren auch Donorchromophore identifiziert. In den Spektren in Abb. 5.7 wurde ein emittierender Chromophor im Emissionsspektrum beobachtet. Im Anregungsspektrum war diese Einheit ebenfalls sichtbar. Zusätzlich waren bei höheren Anregungsenergien 3 weitere Chromophore (2–4) anhand ihrer ZPL erkennbar, die keine Emission zeigten. Bei ihnen handelt es sich um Donoren, die ihre Energie strahlungslos auf den Emittor

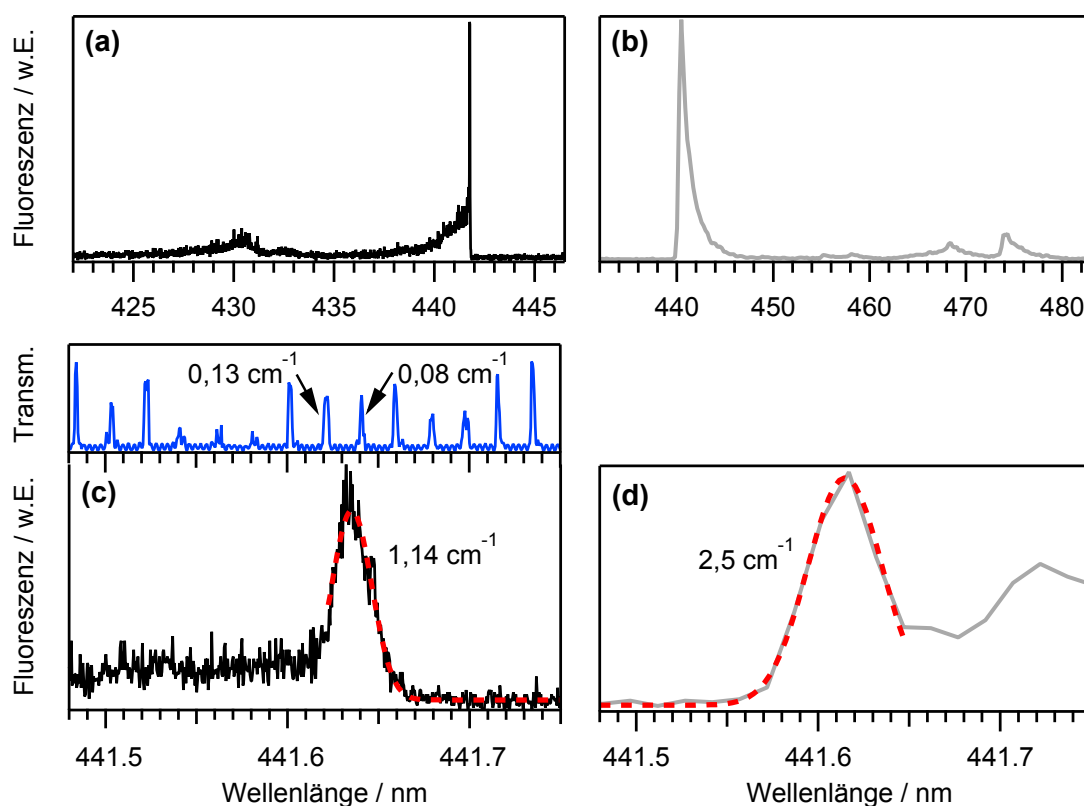


Abbildung 5.6: (a,b) Anregungs- (—) und Emissionsspektrum (—) derselben LPPentP-Kette bei 1,2 K (PMMA/Toluol). In beiden Spektren ist derselbe Chromophor sichtbar. (Ob es sich bei der Struktur bei ca. 431 nm um einen weiteren Chromophor handelt, ist unklar.) (c) Der Bereich um die ZPL wurde mittels Anregungsspektroskopie mit erhöhter Auflösung untersucht. An die ZPL wurde eine Lorentz-Funktion (•••, Linienbreite angegeben) angepasst. Das Auflösungsvermögen im Bereich der ZPL wurde anhand der Transmissionen des Spektrumanalysators (—) zu $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. (d) Zum Vergleich ist der Ausschnitt eines hochauflösten Emissionsspektrums desselben Chromophors mit Anpassung einer Gauß-Funktion (•••, Linienbreite angegeben) an die ZPL dargestellt. | Em: (b,d) $\lambda_{\text{exc}}=405 \text{ nm}$; $I_{\text{exc}}=200 \text{ W/cm}^2$; $t_{\text{int}}=5 \text{ s}$; Exc: (a) $I_{\text{exc}}=10 \text{ W/cm}^2$, (c) 1 W/cm^2 ; (a) $t_{\text{int}}=2,2 \text{ s/nm}$, (c) $61,4 \text{ s/nm}$.

übertragen. Die in Abb. 5.7a angegebenen Linienbreiten der Donor-ZPLs wurden durch Anpassungen von Lorentz-Funktionen bestimmt.

Insgesamt wurden Anregungsspektren von 46 Ketten aufgenommen. Die in diesen Anregungsspektren beobachteten ZPLs wurden zusammen mit denen einer früheren Studie [44] erneut analysiert. Für LPPentP wird auf Basis einer Fluoreszenzlebensdauer von etwa 300 ps [157] eine natürliche Linienbreite von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ erwartet. Alle Chromophore – Emittierer wie auch Donoren – besaßen allerdings Linienbreiten oberhalb des experimentellen Auflösungsvermögens ($0,1 \text{ cm}^{-1}$). Als Ursachen kommen spektrale Diffusion, optische Dephasierung und Energietransfer in Betracht, wobei letzteres beim niederenergetischsten Chromophor einer Kette ausgeschlossen werden kann. Daher wurden die Chromophore, bei denen ZPLs zu

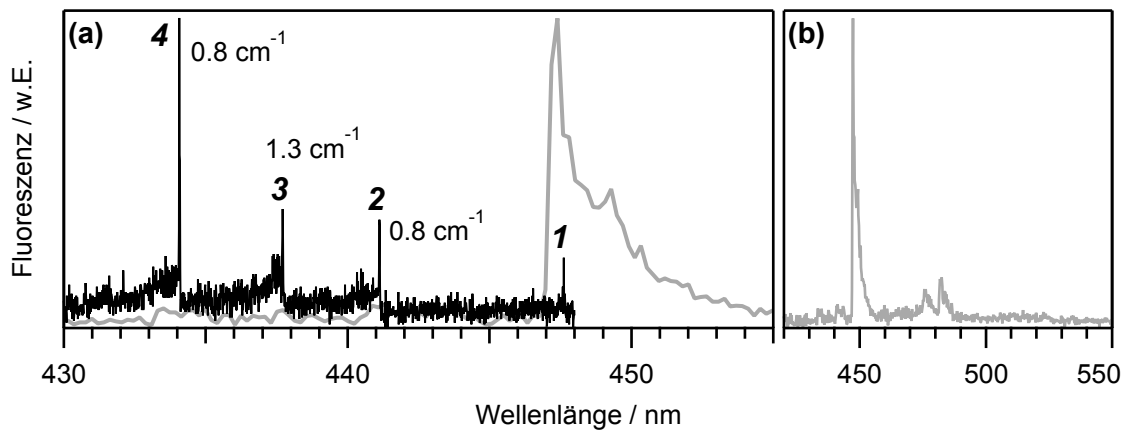


Abbildung 5.7: Anregungs- und Emissionsspektrum einer LPPentP-Kette bei 1,2 K (PMMA/Toluol). **(a,b)** Das Emissionsspektrum (—) resultiert von einem einzelnen Chromophor. **(a)** Im Anregungsspektrum (—) ist der emittierende Chromophor (1) ebenfalls sichtbar. Bei kürzeren Anregungswellenlängen sind außerdem 3 weitere Chromophore (2–4) anhand ihrer ZPLs zu erkennen, die im Emissionsspektrum keinerlei Entsprechung besitzen. Die Linienbreiten sind neben den ZPLs angegeben. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; $I_{\text{exc}}=200$ W/cm²; $t_{\text{int}}=5$ s; Exc: $I_{\text{exc}}=10$ W/cm², $t_{\text{int}}=3,9$ s/nm

beobachten waren, in 2 Kategorien eingeteilt:

- niederenergetischster Chromophor
- höherenergetische Chromophore

Um die Linienbreiten zu quantifizieren, wurden alle ZPLs sowohl mit einem Gauß-, als auch einem Lorentz-Profil angepasst. Zur Bewertung der Linienform wurde der in Abschnitt 5.1.1 definierte Parameter $\log V$ verwendet. Dieser stand in allen Fällen in Einklang mit der visuell beurteilten Tendenz der Linienform (Gauß/Lorentz). Abb. 5.8 zeigt die Auftragung von $\log V$ gegen die Linienbreite⁵. Die ermittelten Linienbreiten und Formparameter $\log V$ stellen Mittelwerte der jeweiligen ZPL in verschiedenen Spektren dar.

Da für beide Klassen in Abb. 5.8 eine Häufung der Ereignisse bei $\log V > 0$ auftrat (Mittelwerte 0,034 bzw. 0,023), wurden die Linienprofile in beiden Fällen besser mit einer Lorentz- als einer Gauß-Funktion beschrieben. Ferner besteht keine signifikante Abhängigkeit der Linienform von der Linienbreite. Für die folgende Diskussion wurden daher die Linienbreiten der Lorentz-Anpassungen verwendet.

⁵Als Maß für die Linienbreite wurde eine Lorentz-Anpassung verwendet, da sie im Mittel die bessere Anpassungsgüte lieferte.

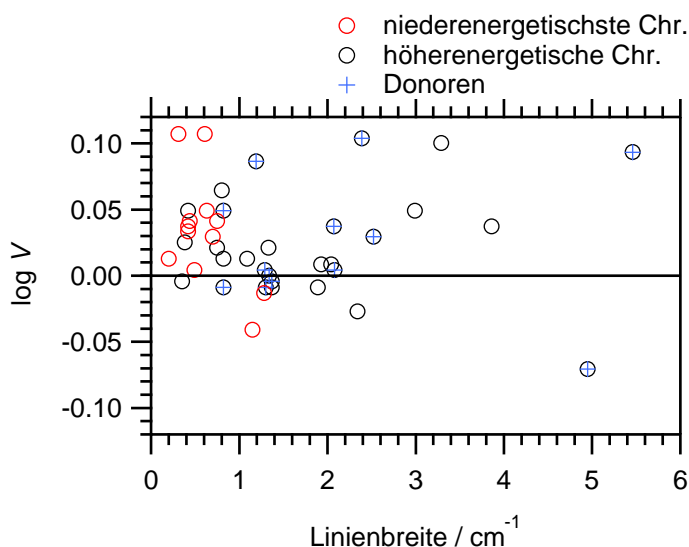


Abbildung 5.8: Analyse der Linienprofile in Anregungsspektren von LPPentP bei 1,2 K (PMMA/Toluol). Formparameter $\log V$ der ZPLs von niederenergetischsten (\circ) und höherenergetischen (\circ) Chromophoren in Abhängigkeit ihrer Linienbreite. Zusätzlich ist die Untermenge der Donorchromophore ($+$) gekennzeichnet.

In Abb. 5.9a,b sind die erhaltenen Histogramme der Linienbreiten für niederenergetischste und höherenergetische Chromophore dargestellt. Die mittlere Linienbreite der niederenergetischsten Chromophore beträgt $0,6 \text{ cm}^{-1}$ und liegt somit deutlich über dem spektralen Auflösungsvermögen ($0,1 \text{ cm}^{-1}$). Im Vergleich dazu sind die Linienbreiten der höherenergetischen Chromophore über einen breiteren Bereich verteilt. Donoren ohne Entsprechung im Emissionsspektrum, deren Linienbreiten in Abb. 5.9b hervorgehoben sind, wiesen bemerkenswerterweise in der Gruppe der höherenergetischen Chromophore keine Linienbreiten unter $0,8 \text{ cm}^{-1}$ auf. Insbesondere ihre Linienverbreiterung im Vergleich zu den niederenergetischsten Chromophoren weist auf einen Beitrag durch Energietransfer zu ihrer Linienbreite hin.

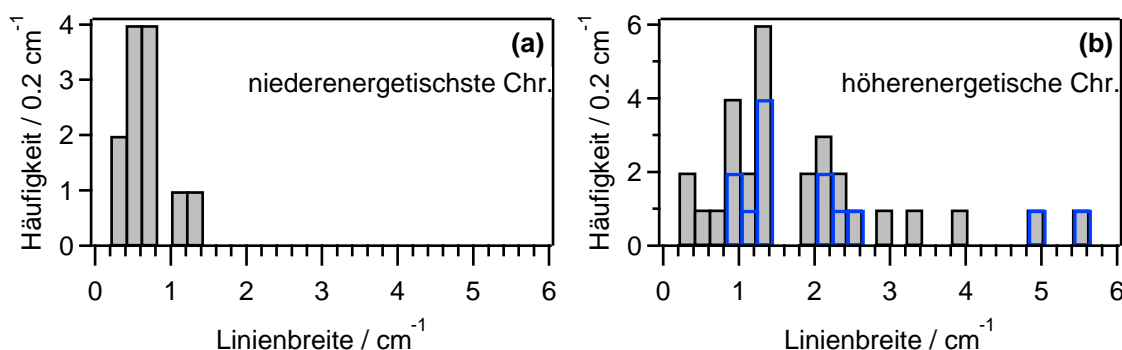


Abbildung 5.9: Verteilungen von Linienbreiten erhalten durch Lorentz-Anpassungen in Anregungsspektren von LPPentP bei 1,2 K (PMMA/Toluol). Die Verteilungen wurden nach **(a)** niederenergetischsten Chromophoren und **(b)** höherenergetischen Chromophoren separiert. Zusätzlich ist die Untermenge der Donorchromophore hervorgehoben (\rightarrow).

5.3 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde in Emissionsspektren von einzelnen LPPentP-Ketten die Emission nur eines einzelnen Chromophors deutlich häufiger beobachtet als zuvor berichtet wurde [44]. Der Unterschied von 55 % gegenüber 23 % lässt sich auf die kürzere Integrationszeit (5 s gegenüber 20 s; ermöglicht durch einen Detektor mit höherer Quanteneffizienz) zurückführen, in deren Folge sich spektrale Dynamik, wie z. B. ein Erscheinen oder Verschwinden von Chromophoren durch Photobleichen, sich geringer auswirkte. Daneben könnten auch Unterschiede bei der Probenpräparation aufgetreten sein, die einen Einfluss auf die Konformation der Ketten ausüben könnten.

Schwingungsfrequenzen Die höhere Detektionsempfindlichkeit erlaubte auch eine genauere Analyse der vibronischen Struktur als in der vorangegangenen Studie [44]. Tab. 5.1 zeigt eine Übersicht der aus Abb. 5.1a ermittelten Schwingungsfrequenzen im Vergleich mit Literaturwerten. Die Frequenzen der dominierenden Schwingungen III und IV, welche Inter- bzw. Intra-Ringstretschwingungen darstellen [158], sind in guter Übereinstimmung mit den bei LPPentP zuvor beobachteten [44] und denen von LPPP [159]. Die geringen Abweichungen zu LPPP können durch die unvollständige leiterartige Verbrückung und unterschiedliche Substituenten an den Methylenbrücken hervorgerufen werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die schwächeren Schwingungsmoden I und II bei einigen LPPentP-Ketten mit intensiver Emission einzeln identifiziert werden. Eine mit I vergleichbare Schwingungsfrequenz konnte in Fluoreszenzemissionsspektren von einzelnen Ketten bei 5 K [159]

Tabelle 5.1: Experimentell ermittelte Schwingungsfrequenzen von LPPentP und LPPP. Die Frequenzen wurden relativ zum (0,0)-Übergang und in cm^{-1} aus Abb. 5.1a ermittelt und sind Werten aus der Literatur gegenübergestellt.

vibronischer Übergang	Schwingungsfrequenz	LPPentP	LPPentP ^a	LPPP ^b	LPPP ^c
I	ν_1	744	–	778	~750
II	ν_2	886	879	840	–
III	ν_3	1346	1355	1314	1318
IV	ν_4	1602	1629	1573	1578
V	$\nu_3 + \nu_4$	2968	–	–	beobachtet
VI	$2 \times \nu_4$	3219	–	–	beobachtet

^{a,c}Fluoreszenzemissionsspektroskopie einzelner Ketten. ^a[44]. ^c[159]. ^bIR- und Raman-Spektroskopie [158].

und zuvor in Ensemblefluoreszenz- und Raman-Spektren beobachtet werden [158]. Die Frequenz der Mode II ist in Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Untersuchungen, ihr wurden Beiträge einer CH_2 -out-of-plane-Schwingung (*wagging*) [158] und transversalen Phenylen-Streckschwingung [160] zugeschrieben. Die Schwingungen V und VI stellen die Summenfrequenz $\nu_3 + \nu_4$ bzw. die zweite Harmonische $2 \times \nu_4$ dar und wurden ebenfalls für LPPP beobachtet, ebenso wie eine Schulter an der hochenergetischen Flanke von III [159]. Diese Beobachtungen unterstreichen die enge spektroskopische Verwandtschaft von LPPentP und LPPP, welche auf die starke strukturelle Ähnlichkeit zurückgeführt werden kann: Eine chromophore Einheit in LPPP entspricht in etwa seinem Undecamer⁶. Bei einer ähnlichen Länge der chromophoren Einheiten in LPPentP entspricht dies 2 Wiederholeinheiten, zwischen denen die leiterartige Verknüpfung lediglich ein einziges Mal ausgesetzt ist.

Niederenergetische Emission Sowohl in dieser Arbeit als auch in einer früheren Untersuchung [44] wurde bei einem geringen Teil der untersuchten Fluoreszenzspots (6%) deutlich rotverschobene Emission beobachtet. Diese trat entweder simultan oder abwechselnd mit der gewöhnlichen Emission auf. Dies lässt Verunreinigungen als Ursache unwahrscheinlich erscheinen. Die rotverschobene Emission wies eine (0,0)-Bande mit einer Schwingungsprogression auf. Der energetische Abstand zwischen diesen Banden steht mit dem bei der gewöhnlichen Emission in Einklang, was hier ebenfalls auf Inter- bzw. Intra-Ringstreckschwingungen hindeutet. Zumeist (aber nicht in allen Fällen) war die niederenergetische Emission jedoch breiter als die gewöhnliche Emission von LPPentP. Unwahrscheinlich er-

⁶Oligomer, bestehend aus 11 Wiederholeinheiten

scheint ein Zusammenhang mit der „roten“ Emission bei MEH-PPV, die mit einem Phasenübergang (siehe Abschnitt 2.4.3) in Verbindung steht, da für das mit LPPentP eng verwandte LPPP ein solcher bisher nicht beobachtet wurde [116]. Ebenfalls bezweifelt werden darf, dass die niederenergetische Emission bei LPPentP mit jener in Zusammenhang steht, die bei (zumeist zeitaufgelösten) ensemblespektroskopischen Studien anderer verbrückter ladder-type Poly(*p*-phenylene)⁷ berichtet wurde [157, 161–164]. Dort wurde als Erklärung die Bildung von Carbonylgruppen („Ketodefekte“) entlang der Hauptkette infolge von Oxidation oder einer Vorstufe davon [163] diskutiert. Allerdings war in diesen Studien die Rotverschiebung (Emission bei ca. 520–560 nm) tendenziell noch stärker ausgeprägt als in der vorliegenden Arbeit (um 500 nm). In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Honmou et al. wird über Spektren berichtet, die starke Ähnlichkeit mit der in dieser Arbeit diskutierten niederenergetischen Emission aufweisen [165]: Die Autoren untersuchten die Photo- und Elektrolumineszenz von Polyfluoren (PF)-Ketten mittels Einzelmolekülspektroskopie. Dabei beobachteten sie u.a. rotverschobene Emission, die um 500 nm verteilt war und teilweise im Wechsel mit der gewöhnlichen Emission (ca. 425 nm) auftrat. Aufgrund der Schwingungsstruktur schlossen sie Exzimer als Erklärung aus. Weiterhin konnte als Ursache das Vorliegen der PF-Ketten in der geordneten β -Phase ausgeschlossen werden, da dies laut den Autoren eine geringere Rotverschiebung zur Folge haben würde. In Übereinstimmung mit ihren parallel durchgeführten quantenchemischen Rechnungen schlossen Honmou et al., dass es sich um Aggregate mehrerer (kofacial orientierter) Fluoreneinheiten mit einem delokalisierten Grundzustand handelt [165]. Das verstärkte Auftreten dieser Aggregate bei ihren Elektrolumineszenzmessungen erklären die Autoren mit einer energetischen Begünstigung der Aggregatbildung insbesondere aus einem elektrisch neutralen PF-Monomer und einem PF-Kation (ca. -100 kJ/mol gegenüber -50 kJ/mol bei 2 neutralen PF-Monomeren). In Anbetracht der strukturellen Verwandtschaft von PF und LPPentP könnte es sich bei der Ursache der in dieser und einer früheren [44] Arbeit beobachteten niederenergetischen Emission von LPPentP ebenfalls um Aggregatbildungen handeln. In diesem Falle könnte das seltene (6 % der Ketten), aber dann häufig mit der gewöhnlichen Emission abwechselnde Auftreten mit einem Ladungsaustausch zwischen LPPentP-Ketten und Matrix erklärt werden.

⁷Polyfluoren [161, 162], Poly(indenofluoren) [163], Poly(ladder-type Tetra-*p*-phenylen) [157], Poly(ladder-type Penta-*p*-phenylen) und das vollständig verbrückte ladder-type Poly(*p*-phenylen) [164]

Hochaufgelöste Emissionsspektren In hochaufgelösten Emissionsspektren von LPPentP ließen sich ZPLs bei der Mehrheit der Chromophore (66 %) beobachten, was die Erwartungen basierend auf der geringen molekularen Flexibilität bestätigt. Im Gegensatz dazu berichtete eine vorangegangene Studie über LPPentP von ZPLs bei einer Minderheit von lediglich 31 % der Chromophore [44]. Die unterschiedliche Beobachtungshäufigkeit wird auf spektrale Diffusion zurückgeführt, deren Einfluss bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Integrationszeit von 5 s (gegenüber 20 s) reduziert wurde. Das scheinbare Verschwinden von ZPLs bei längeren Integrationszeiten wurde anhand von Abb. 5.4 direkt demonstriert.

In hochaufgelösten Emissionsspektren war in 88 % der Fälle keine klare Separierung von ZPLs und zugehörigen PSBs bei LPPentP-Chromophoren sichtbar. Diese Beobachtung wurde in der Literatur für LPPentP [44] und LPPP [35, 156] berichtet. Eine Verschmelzung von ZPL und PSB war bei LPPP zuerst auf intramolekulare akustische Moden zurückgeführt worden [35], die im Bereich von $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ theoretisch vorhergesagt worden waren [160, 166]. Eine detailliertere Untersuchung legte stattdessen eine Kopplung des elektronischen Übergangs an niederenergetische Moden $<50\text{ cm}^{-1}$ der Matrix nahe [156]. Im Rahmen dieser Arbeit war bei LPPentP das Maximum der PSBs aufgrund der Verschmelzung i. d. R. nicht bestimmbar. In Ausnahmefällen konnten jedoch Abstände zwischen der PSB und der entsprechenden ZPL im Bereich von $25\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, welche durch die geringe Energie auch bei LPPentP eher auf Kopplung an Moden der Matrix hindeuten.

Erstmals konnten anhand von hochaufgelösten Emissionsspektren bei LPPentP statistische Daten über Breite und Form von ZPLs ermittelt werden. Im Mittel konnten ZPLs besser durch Gauß-, als durch Lorentz-Funktionen beschrieben werden. Unterschiedliche Profile der ZPLs wurden zuvor sowohl für LPPentP [44] als auch für LPPP berichtet [152]. Überraschenderweise waren bei LPPentP bei längeren Integrationszeiten (20 s) beobachtete ZPLs in keinem der Fälle als Gauß-förmig eingestuft worden. Bei LPPP in Polystyrol und Hexadecan wurden Gauß- und Lorentz-förmige sowie dreieckige Linien beschrieben, wobei das Lorentz-Profil die schwach dominierende Linienform war [152]. Allerdings waren in dieser Studie noch kürzere Integrationszeiten (0,5–2 s) verwendet worden. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Linienformen in leiterartig verknüpften Poly-*p*-phenylenen uneinheitlich zu sein scheinen. Ein solches Verhalten deutet auf einen komplexen zugrunde liegenden Prozess hin, bei dem es sich in diesem Falle höchstwahrscheinlich um spektrale Diffusion handelt [69, 70]. Die gemessenen Linienbreiten lagen zwischen $2,0$ und $7,0\text{ cm}^{-1}$ (FWHM), mit einem Mittelwert von $4,2\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu waren

bei längeren Integrationszeiten vereinzelt bestimmbare Breiten tendenziell größer ($3,4\text{--}16,3\text{ cm}^{-1}$ @ 20 s) gewesen [44]. Folglich scheint, neben der Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung von ZPLs (s. o.), auch deren Breite mit der Integrationszeit zuzunehmen.⁸ Eine Integrationszeitabhängigkeit der Linienbreite in Verbindung mit uneinheitlichen Linienformen legt einen Einfluss von spektraler Diffusion nahe, die die Linienbreite dominiert. Die Zeitskala des Experiments lässt auf eine Zeitskala des Prozesses ebenfalls im Sekundenbereich schließen. Interessanterweise handelte es sich bei den schmalsten beobachteten ZPLs um solche von niederenergetischsten Chromophoren einzelner Ketten. Es kann daher spekuliert werden, dass im Falle höherenergetischer Emitter möglicherweise ein Beitrag von Energietransfer zur Linienbreite existiert.

Anregungsspektren Die Chromophore, bei denen mittels Anregungsspektroskopie ZPLs beobachtet wurden, wurden als entweder niederenergetischste Einheiten einer Kette oder höherenergetische Einheiten klassifiziert. Die Linienform in Anregungsspektren konnte sowohl für die niederenergetischsten als auch höherenergetische Chromophore in der Mehrheit der Fälle besser durch eine Lorentz- als durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Die Beobachtung von unterschiedlichen Linienformen lässt generell auf einen Einfluss von spektraler Diffusion auf die Linienbreite schließen.

Für die Gruppe der niederenergetischsten Chromophore ist ein Energietransferbeitrag zur Linienbreite nicht möglich. Die mittlere Linienbreite von $0,6\text{ cm}^{-1}$ lag dennoch oberhalb des spezifizierten Auflösungsvermögens von $0,1\text{ cm}^{-1}$ und gleichzeitig auch deutlich oberhalb der Erwartung von $0,02\text{ cm}^{-1}$ für die homogene Linienbreite auf Basis einer Fluoreszenzlebensdauer von etwa 330 ps [157]. Eine Abweichung der Laserlinienbreite und damit des spektralen Auflösungsvermögens von den Spezifikationen konnte als Ursache ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 3.1.3). Folglich reduzieren sich die Prozesse zur Erklärung der Linienbreiten der niederenergetischsten Chromophore auf spektrale Diffusion und optische Dephasierung.

In den Anregungsspektren war die mittlere Linienbreite für die niederenergetischsten Chromophore mit $0,6\text{ cm}^{-1}$ deutlich geringer, als die anhand von hochaufgelösten Emissionsspektren bestimmte. Als Ursache für den großen Unterschied der Linienbreiten in Emissions- und Anregungsspektren wird spektrale Diffusion

⁸Mit dieser Annahme in Einklang stehen auch die anhand von Anregungsspektren bestimmten Linienbreiten (s. u.), welche bei Integrationszeiten von $\sim 0,5$ s nochmals deutlich schmaler waren.

vermutet, die aufgrund von verschiedenen Integrationszeiten Einfluss auf die Linienbreite ausübt: Während die Integrationszeit der Emissionsspektren 5 s betrug, wurde in den Anregungsspektren zur Abtastung eines Bereichs von 1 cm^{-1} eine Zeit von lediglich etwa 0,5 s benötigt, was den Beitrag von spektraler Diffusion zur Linienbreite verringerte. Es muss in Erwägung gezogen werden, dass es sich bei den in Anregungsspektren bestimmten Linienbreiten von im Mittel $0,6 \text{ cm}^{-1}$ um die, durch optische Dephasierung beeinflusste, homogene Linienbreite handelt. Hierauf deutet die überwiegende Lorentz-Form der Anregungs-ZPLs hin. Die untere Grenze der Dephasierungszeit T_2^* lässt sich nach Umstellen von Gl. (2.3) mit einer Linienbreite von $0,6 \text{ cm}^{-1}$ zu etwa 15 ps berechnen (siehe auch [44]).

Für höherenergetische Chromophore kommt als Beitrag zur Linienbreite neben spektraler Diffusion und optischer Dephasierung möglicherweise zusätzlich elektronischer Energietransfer (EET) in Betracht. Zwar war eine untere Grenze für die EET-Zeit bei LPPentP bereits auf 1–6 ps abgeschätzt worden [44], der Befund, dass für „Akzeptoren“ (emittierende Chromophore) ebenso breite Linien gemessen wurden wie für Donoren [44] stellte bisher allerdings in Frage, ob überhaupt ein messbarer Beitrag durch EET zur Linienbreite auftritt. Die Erweiterung der anregungsspektroskopischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit und eine Analyse dieser Daten gemeinsam mit denen einer früheren Untersuchung [44] bestärken die Vermutung, dass ein Beitrag zur Linienbreite durch EET beobachtet werden kann: Niederenergetischste Chromophore und Donoren weisen deutlich zueinander verschobene Linienbreitenverteilungen auf, die fast keine Schnittmenge besitzen. Diese Tatsache deutet stark auf einen Beitrag durch EET zur Linienbreite der Donorchromophore hin. Nach Abzug eines mittleren Beitrags durch spektrale Diffusion oder Dephasierung von $0,6 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich nach Gl. (2.5) eine EET-Zeit von 3,5 ps berechnen. Diese steht mit theoretischen Abschätzungen zur EET-Zeit zwischen benachbarten Chromophoren in Einklang [145].

Wie demonstriert, erlaubt die Anregungsspektroskopie auch nicht-emittierende Chromophore nachzuweisen. Gegenüber der Emissionsspektroskopie ist so prinzipiell ein Zugang zu allen absorbierenden Chromophoren möglich, welche ihre Energie durch Fluoreszenz abgeben oder strahlungslos auf Emitter übertragen. In LPPentP kann die Ausdehnung einer chromophoren Einheit auf 2 Wiederholeinheiten geschätzt werden, wenn eine ähnliche Länge wie bei LPPP zugrunde gelegt wird [157]. Daraus ergibt sich eine Anzahl von 8–18 Chromophoren (basierend auf M_n bzw. M_w) pro Kette. Dass die in Anregungsspektren beobachtete Anzahl an Chromophoren deutlich unter den Erwartungen lag, wurde bereits für MEH-PPV in Abschnitt

4.1.2.4 (S. 84) diskutiert. Auch bei LPPentP wurde bei keiner der untersuchten Ketten die erwartete Anzahl an Chromophoren beobachtet, obwohl LPPentP gegenüber MEH-PPV schmalere elektronische Ansätze offenbarte und ZPLs mit größerer Häufigkeit auftraten. Allerdings ist anzumerken, dass die Diskrepanz zwischen der erwarteten Anzahl und der Beobachtung bei LPPentP in einigen Fällen lediglich den Faktor 2 betrug (vgl. Faktor ~ 10 – 20 bei MEH-PPV). Auch wenn LPPentP eine geeignetere Verbindung zur Beobachtung von ZPLs darstellt als MEH-PPV, ist mit der Abwesenheit eines Teils der Chromophore in den Anregungsspektren aufgrund einer statistischen, ungünstigen Orientierung zu erwarten. Es wird angemerkt, dass sich bei der in Abschnitt 6.1.2 untersuchten multichromophoren Modellverbindung HBC-6PMI im Mittel ebenfalls rund die Hälfte der Chromophore einer Anregungsspektroskopischen Detektion entzogen. Dennoch kann auch bei LPPentP Fluoreszenzlöschung durch niederenergetische Fallenzustände [147] als Ursache für die Abwesenheit eines Teils der Chromophore nicht ausgeschlossen werden. Diesbezüglich wäre die Untersuchung eines deutlich höheren Molekulargewichts und die damit verbundene Anzahl detektierter Chromophore interessant.

6

Spektroskopie von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen

Die multichromophore Verbindung HBC-6PMI besteht aus dem zentralen Chromophor Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC), an den sechs 2,6-Diisopropylphenylperylenmonoimid-Einheiten (pP-PMI) über molekulare Abstandshalter (substituierte Terphenylen-Einheiten) gebunden sind [127]. Eine Strukturformel der Verbindung ist in Abb. 3.7 (S. 48) dargestellt. Die photophysikalischen Eigenschaften von HBC-6PMI ergeben sich maßgeblich aus den Eigenschaften der Basischromophore (HBC und PMI) sowie deren elektronischer Kopplung. Abb. 6.1 zeigt ein Energieniveauschema mit den wichtigsten Prozessen:

- Aufgrund der (näherungsweise) D_{6h} -Symmetrie von HBC handelt es sich bei dessen Fluoreszenz um einen verbotenen Übergang. Nach Anregung in den elektronischen Zustand S_1 (z. B. $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm) erfolgt stattdessen ein Übergang in den Triplettzustand T_1 mit einer Quantenausbeute von nahezu 1 [167]. Wegen der großen Rate des Intersystemcrossings (ISC) und der langen T_1 -Lebensdauer im Sekundenbereich [168] kann i. d. R. keine Fluoreszenz detektiert werden.

- Die Anregung von PMI nach S_1 (z. B. $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm) führt dagegen zur Fluoreszenz.
- In der Verbindung HBC-6PMI sind durch die elektronische Kopplung der Chromophore auch die beiden zuvor genannten Zerfallskanäle gekoppelt, sodass der S_1 -Zustand des HBCs effizient durch elektronischen Energietransfer (EET) zu den PMI-Einheiten entvölkert wird, die ihrerseits zu anschließendem EET untereinander befähigt sind. Zwischen dem Zustand T_1 des HBCs und S_1 eines PMIs kann Singulett-Triplett-Annihilation (STA) auftreten, sodass ein Übergang von T_1 in einen höheren Triplettzustand T_n und gleichzeitig von S_1 nach S_0 stattfindet.

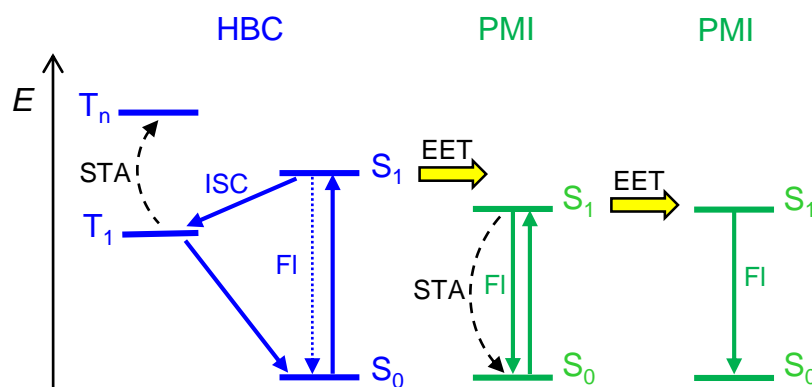


Abbildung 6.1: Vereinfachtes Energieniveauschema möglicher Prozesse nach elektronischer Anregung der Verbindung HBC-6PMI. Vom angeregten Singulettzustand S_1 des HBC-Kerns ist ein Übergang nach S_0 dipolverboten, daher erfolgt bevorzugt EET zu einem der PMIs oder es tritt ISC nach T_1 auf (Beim ISC handelt es sich um einen isoenergetischen Prozess, gefolgt von Schwingungsrelaxation, was zugunsten der Übersichtlichkeit der Abbildung vernachlässigt wurde). Neben einer Entvölkerung von T_1 durch erneutes ISC oder Phosphoreszenz kann auch STA mit dem angeregten Zustand S_1 eines PMIs auftreten. Der Zustand S_1 von PMI kann außerdem durch Fluoreszenz oder durch EET zu einem niedereenergetischeren PMI entvölkert werden.

Die deutlich verschiedenen Übergangsenergien der Basischromophore HBC und PMI ermöglichen (insbesondere bei tiefen Temperaturen) deren selektive Anregung und in der Folge diverse spektroskopische Studien. In den folgenden beiden Abschnitten werden zunächst Experimente vorgestellt, bei denen selektiv die PMI-Einheiten angeregt wurden, was Informationen über ihren Energietransfer untereinander liefert. Anschließend wird eine Untersuchung vorgestellt, bei der die Triplettlebensdauer des HBC-Kerns untersucht wurde.

6.1 Anregung der PMI-Substituenten

Bei den im Folgenden vorgestellten Experimenten wurde durch Anregung von HBC-6PMI im Spektralbereich von 488–550 nm eine selektive Anregung der PMI-Einheiten erzielt. Durch die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen waren die spektralen Beiträge von einzelnen PMIs separiert und somit individuell zu unterscheiden.

6.1.1 Emissionsspektroskopie

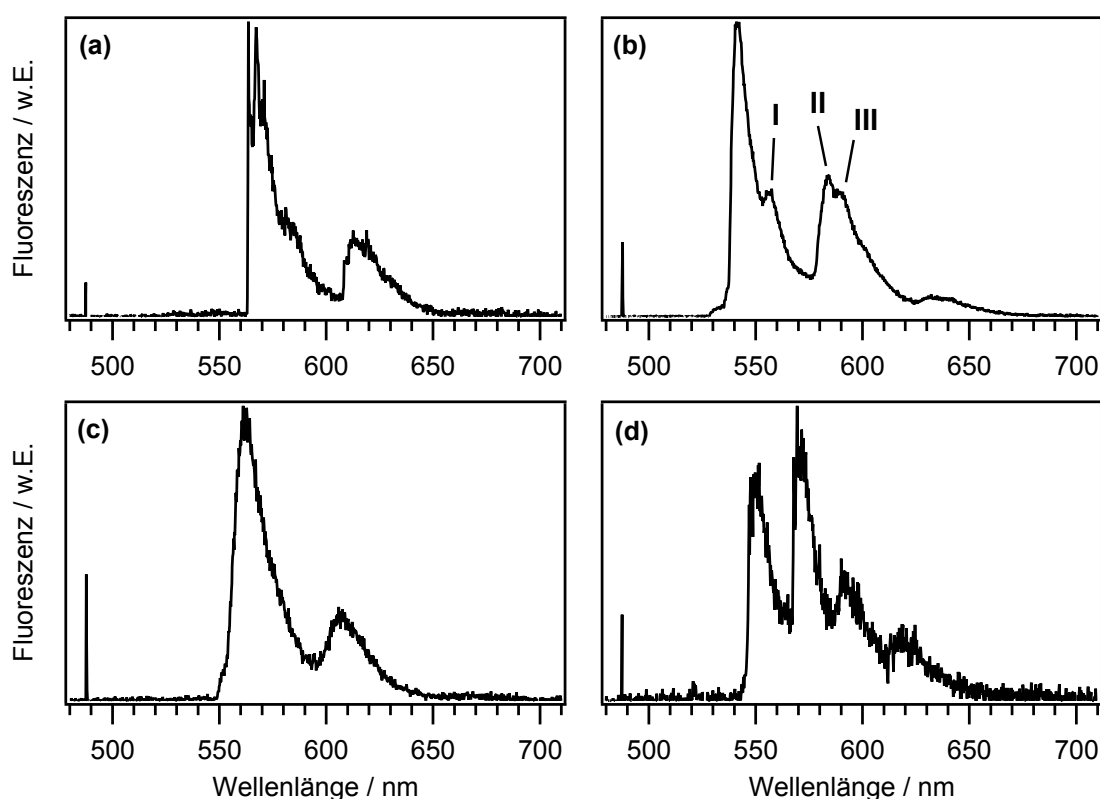


Abbildung 6.2: Emissionsspektren von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen bei 1,2 K (PMMA/Toluol) mit (a–c) einem oder (d) 2 emittierenden Chromophoren. In (b) sind die zu beobachtenden vibronischen Banden (I–III) gekennzeichnet. | $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; (a,c,d) $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm², (b) 3 kW/cm²; $t_{\text{int}}=10$ s.

In Abb. 6.2a–d sind repräsentative Emissionsspektren von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter Anregung mit einer Wellenlänge von 488 nm bei 1,2 K dargestellt. Die Spektren in Abb. 6.2a–c zeigen Emission von einem einzelnen PMI-Chromophor. Dieses Verhalten war bei der Mehrheit (88 %) der 229 untersuchten Moleküle zu beobachten und kann auf effizienten EET zu dem niedereenergetischsten der 6 PMIs zurückgeführt werden. Zum Vergleich repräsentiert

das Spektrum in Abb. 6.2d eine Minderheit (12 %) der Moleküle, bei denen die Emission von 2 Chromophoren eindeutig zu identifizieren war. In einem einzigen Fall waren 3 Chromophore sichtbar.

Die Spektren von einzelnen PMI-Chromophoren variieren in der Ausprägung ihrer vibronischen Struktur, wie die Spektren in Abb. 6.2a–c zeigen. ZPLs, wie in Abb. 6.2a, konnten bei einer Minderheit von 26 (10 %) der insgesamt 258 beobachteten Chromophore eindeutig identifiziert werden. Zu einem weiteren geringen Anteil (ca. 7 %) besaßen die Spektren einen scharfen elektronischen Ansatz, jedoch keine ausgeprägte ZPL. Abb. 6.2b zeigt ein strukturiertes Spektrum ohne ZPL, in dem 3 niederenergetische vibronische Moden (I–III) erkennbar sind, wobei Bande I in der Mehrzahl der Fälle lediglich als mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter erkennbar war. Das Spektrum in Abb. 6.2c ist deutlich verbreitert, sodass Bande I selbst als Schulter kaum wahrgenommen werden kann [146].

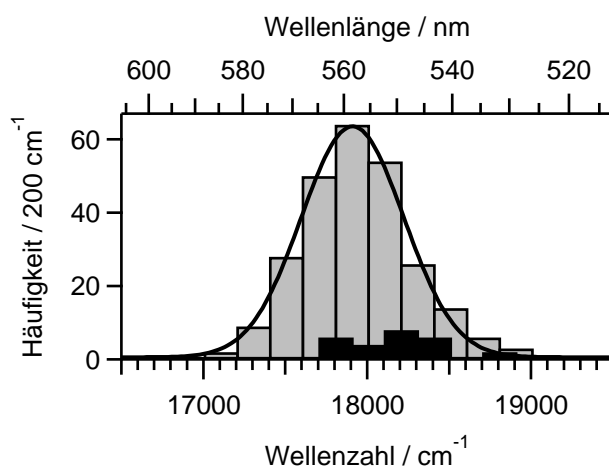


Abbildung 6.3: Inhomogene Verteilung der Emissionsmaxima einzelner PMI-Einheiten in HBC-6PMI (■) bei 1,2 K (PMMA/Toluol). An die Verteilung wurde eine Gauß-Funktion (—) angepasst. Zusätzlich ist für Chromophore, die eine ZPL zeigten, die Verteilung der ZPL-Positionen (■) dargestellt.

Anhand der Emissionsspektren wurde die inhomogene Verteilung der Emissionsmaxima der PMI-Substituenten in Abb. 6.3 ermittelt. Das Maximum der Verteilung liegt bei 17916 cm^{-1} (558 nm), ihre Breite beträgt 749 cm^{-1} (FWHM). Demgegenüber sind bei Chromophoren, die eine ZPL zeigten, deren spektrale Lagen tendenziell blauverschoben. Die Verschiebung beträgt etwa 6 nm.

6.1.2 Anregungsspektroskopie

Die Absorption von HBC-6PMI wurde mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie untersucht. Dabei kam als Laserfarbstoff Cumarin 334 mit einem Durch-

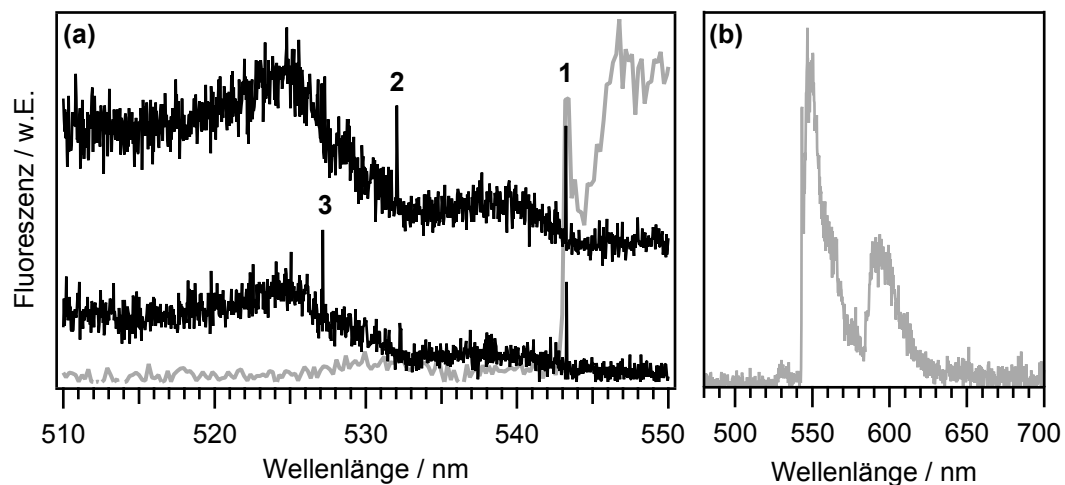


Abbildung 6.4: Fluoreszenzanregungs- (—) und -emissionsspektren (—) eines HBC-6PMI-Moleküls bei 1,2 K (PMMA/Toluol). **(a)** Im Anregungsspektrum sind 3 PMI-Chromophore anhand ihrer ZPLs zu identifizieren, die in energetisch aufsteigender Reihenfolge (1–3) nummeriert sind. Nicht alle ZPLs waren in allen Anregungsspektren sichtbar. **(b)** Im Fluoreszenzemissionsspektrum ist lediglich der niederenergetischste Chromophor sichtbar. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=10$ s; Exc: (oben) $I_{\text{exc}}=640$ W/cm², (unten) 300 W/cm²; $t_{\text{int}}=1,3$ s/nm.

stimmereich von ~ 505 – 550 nm zum Einsatz. In Abb. 6.4 sind Anregungsspektren eines einzelnen HBC-6PMI-Moleküls in PMMA bei 1,2 K dargestellt. Im Emissionsspektrum (Abb. 6.4b) ist ein emittierender Chromophor zu identifizieren, der an seinem elektronischen Ansatz eine ZPL zeigt. Dieser ist auch im Anregungsspektrum (Abb. 6.4a), ebenfalls mit ZPL (1), sichtbar. Bei kürzeren Anregungswellenlängen offenbart das Molekül eine intensive Bande, an deren niederenergetischen Ansatz (~ 532 nm) eine ZPL auf einen weiteren Chromophor (2) schließen lässt. Da dieser Chromophor keine Entsprechung im Emissionsspektrum besitzt, handelt es sich um einen Donor, der seine Anregungsenergie strahlungslos auf den Emitter überträgt. Chromophor 2 ist nicht in allen Spektren des Moleküls sichtbar. Teilweise ist eine weitere ZPL (3) bei einer Anregungswellenlänge um 527 nm zu erkennen. Aufgrund des deutlichen spektralen Abstands von 5 nm wird spektrale Diffusion als Ursache ausgeschlossen, weshalb es sich um einen weiteren Chromophor handelt, der von der PSB von Chromophor 2 spektral überlagert wird und daher schwierig zu identifizieren ist. Auch bei Chromophor 3 handelt es sich aufgrund der Abwesenheit von korrespondierender Emission bei 527 nm um einen Donor.

Ein typisches Beispiel für Spektren eines Moleküls, bei dem die Interpretation deutlich schwieriger ist als in dem zuvor präsentierten Fall, ist in Abb. 6.5 dargestellt. Das Emissionsspektrum (Abb. 6.5a) rührt von einem Chromophor her, der in den Anregungsspektren anhand seiner ZPL (1) identifiziert werden kann. Bei kürzeren Anregungswellenlängen ist eine intensive ZPL eines Donors (2) ohne Pendant

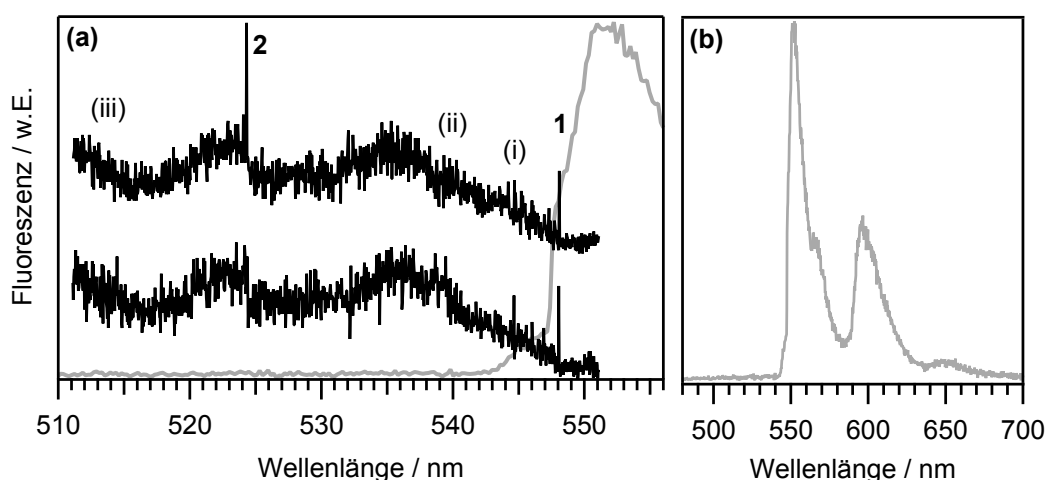


Abbildung 6.5: Fluoreszenzanregungs- (—) und -emissionsspektren (---) eines HBC-6PMI-Moleküls bei 1,2 K (PMMA/Toluol). **(a)** Im Anregungsspektrum sind 2 PMI-Chromophore anhand ihrer ZPLs zu identifizieren, die in energetisch aufsteigender Reihenfolge (1, 2) nummeriert sind. Nicht in allen Anregungsspektren waren beide ZPLs zu erkennen. Da Chromophor (2) keine Entsprechung im Emissionsspektrum besitzt, handelt es sich um einen Donor. Daneben traten in den Anregungsspektren Merkmale, wie nicht zu reproduzierende ZPLs und Intensitätsanstiege (i–iii), auf, die auf die Existenz weiterer PMI-Einheiten im Durchstimmbereich hindeuten. **(b)** Zum Vergleich ist das vollständige Emissionsspektrum dargestellt. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=10$ s; Exc: $I_{\text{exc}}=100$ W/cm²; $t_{\text{int}}=1,3$ s/nm.

in der Emission zu erkennen, die wiederholt auftrat. Neben diesen beiden leicht identifizierbaren Chromophoren können aufgrund der komplexen, aber wiederkehrenden Struktur des Anregungsspektrums weitere schwer zu identifizierende Chromophore vermutet werden. Entsprechende Spektralbereiche (i–iii) sind in Abb. 6.5a gekennzeichnet. Der Spektralbereich um 545 nm offenbart eine schwache, wiederholt auftretende Linie, die vermutlich der ZPL eines Chromophors zugeordnet werden kann. Interessanterweise zeigt das Emissionsspektrum in diesem Bereich eine schwache Schulter. Es könnte sich bei dieser Signatur demzufolge um einen weiteren Emittor handeln. Die in anderen Bereichen des Spektrums (ii/iii) registrierten Intensitätsanstiege können möglicherweise Indikatoren für weitere Chromophore sein, bei denen es sich mangels Emission in den korrespondierenden Bereichen um Donoren handelt.

Die beiden präsentierten Fälle illustrieren, dass die Identifikation eines Chromophors im Anregungsspektrum ohne sichtbare ZPL deutlich erschwert ist. Die Abwesenheit von ZPLs erfordert daher einen deutlich größeren spektralen Abstand der Chromophore zur Vermeidung von spektraler Überlagerung, um eine eindeutige Identifikation zu gewährleisten. Darüber hinaus besitzen PSBs generell eine geringere Intensität als scharfe ZPLs, was eine Unterscheidung ihres Signals von

Rauschen und anderen Intensitätsfluktuationen behindert.

Insgesamt wurden Anregungsspektren von 70 HBC-6PMI-Molekülen analysiert. In diesen wurden 164 Chromophore, 138 (84 %) davon mit ZPL, eindeutig identifiziert. Entsprechend ließen sich lediglich 26 (16 %) Chromophore ohne sichtbare ZPL anhand ihrer PSB identifizieren, was der eben erwähnten spektralen Überlagerung geschuldet ist. Die aus den spektralen Positionen der Chromophore gewonnene Verteilung der Übergangsenergien ist in Abb. 6.6 dargestellt.

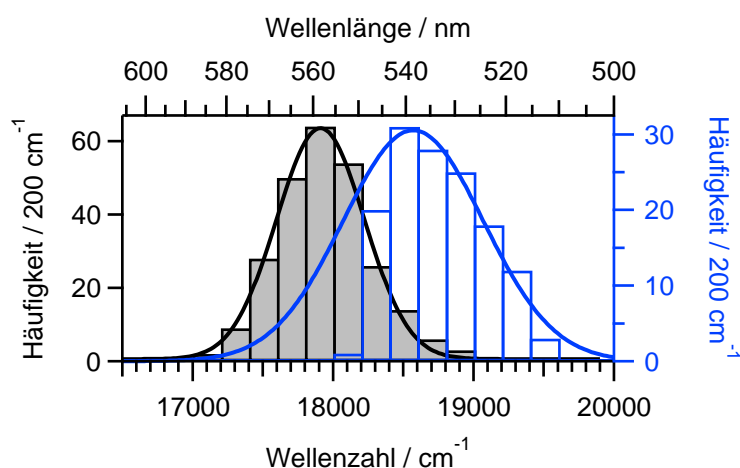


Abbildung 6.6: Spektrale Verteilung von ZPLs (□) bestimmt aus Anregungsspektren von HBC-6PMI bei 1,2 K. Zum Vergleich ist die Verteilung der Emissionsmaxima einzelner Chromophore (■) aus Abb. 6.3 dargestellt. An die Verteilungen wurden Gauß-Funktionen (—/—) angepasst.

Während die Verteilung an ihrer hochenergetischen Seite spektral nahezu vollständig zugänglich war, war sie an der niederenergetischen Seite durch den Durchstimmbereich des Laserfarbstoffs beschränkt. Dennoch ist die Verteilung mit einer Gauß-Funktion ($\text{FWHM} = 1177 \text{ cm}^{-1}$) gut zu beschreiben. Das Maximum der Verteilung liegt bei 18571 cm^{-1} (538 nm) und stimmt somit mit dem Wert von 534 nm überein, der für isolierte pP-PMI-hp-Moleküle (siehe Abschnitt 3.2.3) in PMMA bei 1,2 K beobachtet wurde [169]. Den Erwartungen entsprechend schließt die Verteilung der absorbierenden Chromophore die der emittierenden (Abb. 6.3) ein, die zum Vergleich ebenfalls dargestellt ist. Die tendenziell breitere Spreizung der Verteilung gegenüber der von isolierten pP-PMI-hp-Molekülen [169] wird auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den PMI-Einheiten zurückgeführt.

Um zu überprüfen, wie hoch die Detektionswahrscheinlichkeit der Chromophore ist, wurden alle HBC-6PMI-Moleküle selektiert, die einen elektronischen Ansatz eines Emitters im Durchstimmbereich ($\lambda \lesssim 552 \text{ nm}$) besitzen.¹ Abb. 6.7 zeigt die

¹Alle höherenergetischen PMI-Chromophore dieses Moleküls sind dann prinzipiell im Anregungs-

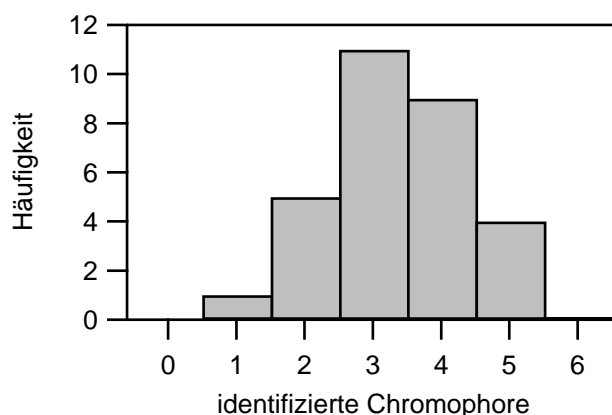


Abbildung 6.7: Verteilung der Anzahl an beobachteten Chromophoren in den Emissions- und Anregungsspektren von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen bei 1,2 K.

Anzahl der bei einzelnen HBC-6PMI-Molekülen beobachteten PMI-Chromophore. Die mittlere Anzahl der identifizierbaren PMI-Einheiten liegt mit 3,3 deutlich unter dem erwarteten Wert von 6 PMIs.²

6.1.3 Bestimmung von Energietransferzeiten

6.1.3.1 Experimentelle Bestimmung von EET-Zeiten

Abb. 6.8 zeigt exemplarische Spektren eines Moleküls, bei dem die Linienbreiten der ZPLs anregungsspektroskopisch ermittelt werden konnten. Im Emissionsspektrum (Abb. 6.8b) ist aufgrund von effizientem EET lediglich ein PMI-Chromophor zu erkennen. Ein vergrößerter Ausschnitt des Emissionsspektrums in Abb. 6.8a zeigt, dass sein elektronischer Ansatz spektraler Diffusion unterworfen war. Im korrespondierenden Anregungsspektrum ist diese emittierende PMI-Einheit anhand ihrer ZPL (1) zu identifizieren. Wie in Abb. 6.8c illustriert, kann die Linienbreite durch Anpassung eines Gauß-Profiles zu $0,08 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden, was der Auflösungsgrenze des Experiments (bestimmt durch die spektrale Linienbreite des Farbstofflasers von etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$, siehe Abschnitt 3.1.3) entspricht. Neben der ZPL des Emitters sind bei kürzeren Anregungswellenlängen die ZPLs von 4 weiteren Chromophoren sichtbar. Da an den jeweiligen spektralen Positionen keine Entsprechungen im Emissionsspektrum auftreten, handelt es sich in diesen Fällen um Donoren, die ihre Anregungsenergie strahlungslos zu der emittierenden Einheit

spektrum zugänglich, da der zugängliche Spektralbereich die (0,0)-Übergänge der hochenergetischen Chromophore, wie bereits erwähnt, nahezu vollständig einschließt.

²Eine reduzierte Anzahl an PMI-Substituenten aufgrund einer unvollständigen Umsetzung bei der Synthese kann anhand der Ensemblespektren (Abb. 3.8, S. 49) vernachlässigt werden.

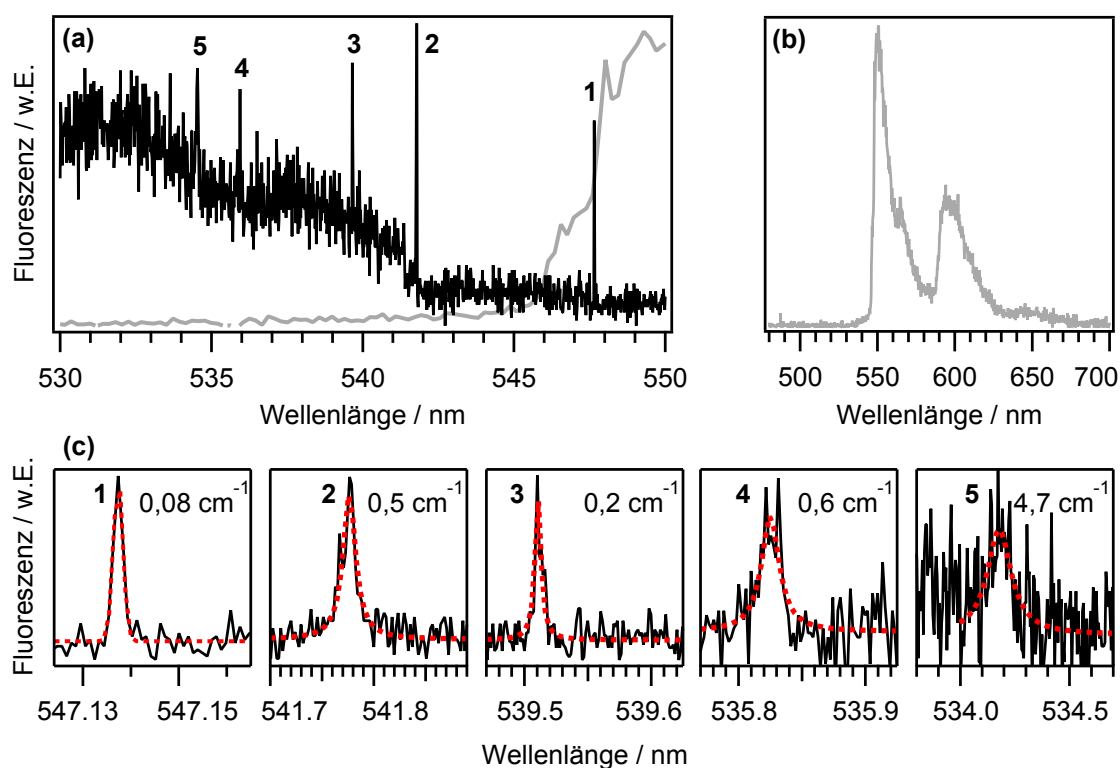


Abbildung 6.8: Fluoreszenzanregungs- (—) und -emissionsspektrum (—) eines HBC-6PMI-Moleküls bei 1,2 K (PMMA/Toluol). (a) Im Anregungsspektrum sind 5 PMI-Chromophore anhand ihrer ZPLs zu identifizieren, die in energetisch aufsteigender Reihenfolge (1–5) nummeriert sind. (b) Im Fluoreszenzemissionsspektrum ist lediglich der niederenergetischste Chromophor sichtbar. (c) Die Linienbreiten der ZPLs (1–5) wurden durch Anpassungen (---) von Gauß- (1) bzw. Lorentz-Funktionen (2–5) ermittelt. Die Linienbreiten sind angegeben. | Em: $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm; $I_{\text{exc}}=1$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=10$ s; Exc: (a) $I_{\text{exc}}=100$ W/cm², (c 1) 15 W/cm², (c 2,3) 10 W/cm², (c 4) 15 W/cm², (c 5) 10 W/cm²; (a) $t_{\text{int}}=2,6$ s/nm, (c 1) 51,2 s/nm, (c 2,4) 25,6 s/nm, (c 3) 34,1 s/nm, (c 5) 10,2 s/nm.

transferieren. Die ZPLs der Donoren (2–5), deren Lorentz-Anpassungen in Abb. 6.8c dargestellt sind, sind gegenüber der ZPL des Emitters verbreitert.

Bei einem Großteil der in Anregungsspektren beobachteten ZPLs konnten die Linienbreiten, wie anhand von Abb. 6.8 demonstriert, bestimmt werden. Abb. 6.9a,b zeigt die Verteilungen der aus Anregungsspektren ermittelten Linienbreiten von Emittlern und Donoren. Die Emitterlinienbreiten konzentrieren sich um den Wert der Auflösungsgrenze von etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Eine geringe Verbreiterung gegenüber diesem Wert in einigen Fällen kann vermutlich auf spektrale Diffusion zurückgeführt werden. Im Vergleich dazu wurde bei den Donor-ZPLs nur ein geringer Teil beobachtet, bei dem die Linienbreite der Auflösungsgrenze entsprach. Die deutliche Mehrheit der ZPLs war verbreitert. Die Verbreiterung der Donor-ZPLs infolge der schnellen Depopulation des angeregten Zustands der Donoren durch effizienten EET ermöglicht den direkten Zugang zur Rate des EETs [46–48]. Die Verteilung

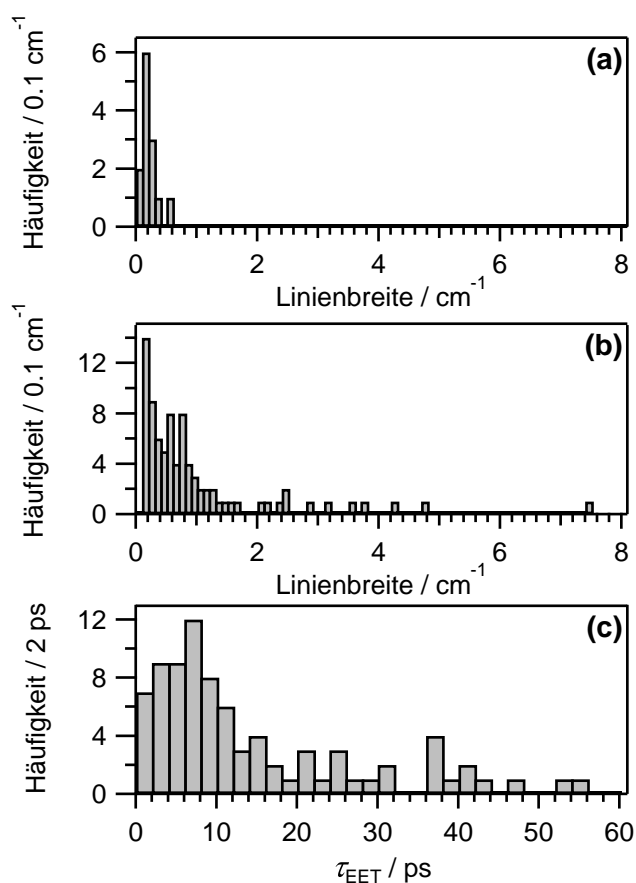


Abbildung 6.9: Verteilung von Linienbreiten in Anregungsspektren von HBC-6PMI bei 1,2 K von **(a)** Emittern und **(b)** Donoren. **(c)** Aus den Linienbreiten der Donorchromophore wurden nach Gl. (2.5) die Verteilung der EET-Zeiten berechnet.

der EET-Zeiten, die durch Verwendung von Gl. (2.5) berechnet wurde, ist in Abb. 6.9c dargestellt. Die Verteilung besitzt ein Maximum bei $\tau_{\text{EET}} \approx 7 \text{ ps}$. Die EET-Zeiten $> 20 \text{ ps}$ (entspricht schmalen Linienbreiten $< 0,3 \text{ cm}^{-1}$) sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da bei ihnen ein nicht vernachlässigbarer Einfluss von spektraler Diffusion möglich ist.

6.1.3.2 Abschätzung der EET-Zeit im Rahmen der Förster-Theorie

Für einen Vergleich der experimentell ermittelten EET-Zeiten mit den im Rahmen der Förster-Theorie erwarteten wurde eine Berechnung auf Grundlage der Einzelmolekülspektren durchgeführt. Um die EET-Rate nach Förster berechnen zu können, wird das Emissionsspektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors benötigt. Letzteres war zwar grundsätzlich in Form der oben präsentierten Anregungsspektren zugänglich, wurde allerdings im hochenergetischen Bereich durch den Durchstimmbereich des Farbstofflasers begrenzt. Aus diesem

Grund wurde stattdessen, wie im Folgenden erklärt, ein Absorptionsspektrum durch Spiegelung des Emissionsspektrums simuliert [47, 170].

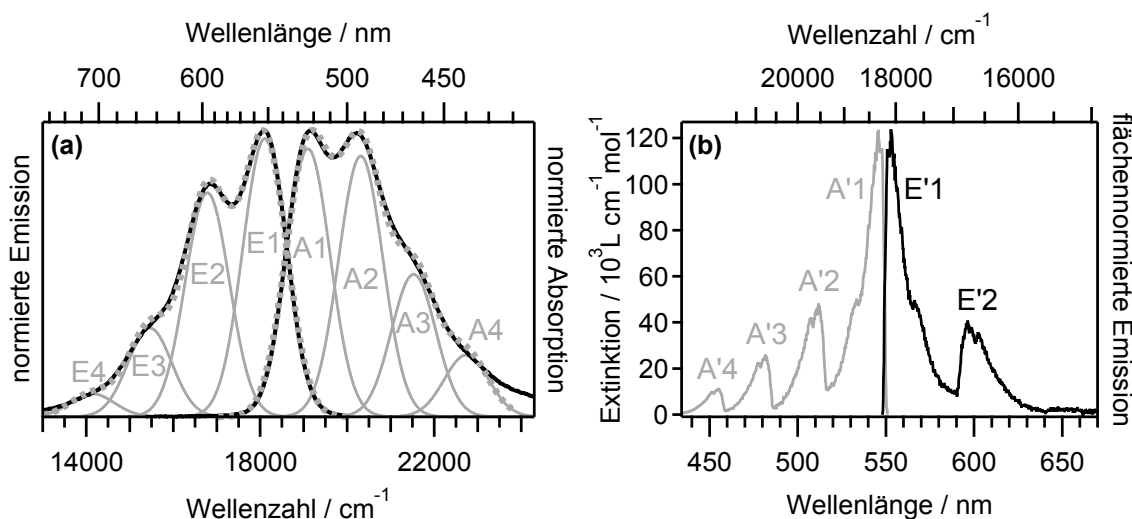


Abbildung 6.10: (a) Emissions- und Absorptionsspektrum (—) von hp-PMI in Toluol. Zur Anpassung der Spektren wurde jeweils eine Summe (---) aus 4 Gauß-Funktionen (A1–A4 bzw. E1–E4; —) verwendet. (b) Als Masterspektren von HBC-6PMI bei 1,2 K in PMMA wurden einerseits ein typisches experimentelles Emissionsspektrum (—) ausgewählt, andererseits wurde von Letzterem ausgehend ein Absorptionsspektrum (—) simuliert (Erklärung siehe Text).

Für die Simulation ist die Kenntnis des relativen Intensitätsverhältnisses der vibronischen Banden in der Absorption zueinander erforderlich. Das gesuchte Verhältnis der Banden kann durch Anpassung der Ensembleabsorptions- und -emissionsspektren in Lösung quantifiziert werden. Eine entsprechende Anpassung der Ensemblespektren von HBC-6PMI in Toluol liefert jedoch bereits mit einer Kombination von 4 Gauß-Funktionen aufgrund der verschmierten vibronischen Struktur (insbesondere im Absorptionsspektrum, siehe Abb. 3.8, S. 49) eine mehrdeutige Beschreibung. Daher wurden statt den Ensemblespektren von HBC-6PMI die in Abb. 6.10a dargestellten strukturierteren Spektren des Chromophors pP-PMI-hp in Toluol verwendet, welche mit einer Summe von jeweils 4 Gauß-Funktionen nahezu vollständig beschreibbar sind. Die 4 Gauß-Funktionen können den ersten 4 vibronischen Übergängen zugeordnet werden.

Die Energiedifferenz der beiden intensivsten Banden beträgt in der Absorption $\tilde{\nu}_0(A_2) - \tilde{\nu}_0(A_1) = 1215 \text{ cm}^{-1}$ und in der Emission $\tilde{\nu}_0(E_1) - \tilde{\nu}_0(E_2) = 1321 \text{ cm}^{-1}$. Alle Parameter der Anpassungen sind in Tab. 6.1 zusammengetragen. Diese spektralen Abstände wurden für die Energiedifferenzen der übrigen Banden in Absorption und Emission übernommen³ und während der Anpassung konstant gehalten, um

³d. h. $\tilde{\nu}_0(A_{n+1}) - \tilde{\nu}_0(A_n) = 1215 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\tilde{\nu}_0(E_n) - \tilde{\nu}_0(E_{n+1}) = 1321 \text{ cm}^{-1}$ mit $n=1$ bis 3.

Tabelle 6.1: Parameter für die Anpassung des Absorptions- und Emissionsspektrums von pP-PMI-hp aus Abb. 6.10a mithilfe von jeweils 4 Gauß-Funktionen (A1–A4 bzw. E1–E4). Die mit 'fest' gekennzeichneten Werte wurden in der Anpassungsroutine vorgegeben (siehe Text) und nicht variiert.

Absorptions- bande	y_0	$I/w. E.$	$\tilde{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}}/\text{cm}^{-1}$	normierte Fläche
A ₁	0 (fest)	0,936	19097	1199	1,000
A ₂	0 (fest)	0,911	20312	1199 (fest)	0,973
A ₃	0 (fest)	0,498	21527 (fest)	1199 (fest)	0,532
A ₄	0 (fest)	0,216	22742 (fest)	1199 (fest)	0,231

Emissions- bande	y_0	$I/w. E.$	$\tilde{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}}/\text{cm}^{-1}$	normierte Fläche
E ₁	0 (fest)	0,972	18105	1190	1,000
E ₂	0 (fest)	0,783	16784	1190 (fest)	0,806
E ₃	0 (fest)	0,310	15463 (fest)	1190 (fest)	0,319
E ₄	0 (fest)	0,081	14142 (fest)	1190 (fest)	0,083

mehrdeutige Beschreibungen zu verhindern. Die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}}$ wurde bei der intensivsten Bande (A₁ bzw. E₁) bestimmt und für die übrigen Banden (A₂–A₄ bzw. E₂–E₄) übernommen.

Für die Simulation des Absorptionsspektrums eines einzelnen Moleküls wurde ein typisches Einzelmolekülemissionsspektrum ausgewählt. Dieses ist in Abb. 6.10b dargestellt. Unter der näherungsweise Annahme von Spiegelsymmetrie zwischen Emission und Absorption, wurde das Einzelmolekülemissionsspektrum bei der Energie seines rein elektronischen (0,0)-Übergangs gespiegelt. Anschließend müssen die Intensitäten der vibronischen Banden im Absorptionsspektrum in ihrer Intensität angepasst werden. Da das Ensembleabsorptionsspektrum bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, für die Simulation des Einzelmolekül-Absorptionsspektrums aber das Verhältnis der Bandenflächen bei 1,2 K benötigt wird, wurde dieses Verhältnis anhand des Verhältnisses der Flächen der Emissionsbanden bei Raumtemperatur ($I(E_2)/I(E_1) = 0,806$; siehe Tab. 6.1) und bei 1,2 K ($I(E'_2)/I(E'_1) = 0,358$) nach Gl. (6.1) bestimmt.

$$\frac{I(E_2)}{I(E_1)} = k \cdot \frac{I(E'_2)}{I(E'_1)} \quad (6.1)$$

Es wird ein Proportionalitätsfaktor von $k = 2,25$ erhalten. Mithilfe dieses Faktors und den Flächenverhältnissen der Ensembleabsorptionsbanden bei Raumtemperatur (siehe Tab. 6.1) kann das für die Simulation abschließend benötigte Flächenver-

hältnis der Einzelmolekülabsorptionsbanden bei 1,2 K (Tab. 6.1) nach Gl. (6.2) berechnet werden.

$$I(A'_n) = \frac{1}{k} \cdot \frac{I(A_n)}{I(A_1)}, \quad \text{für } n=2 \text{ bis } 4. \quad (6.2)$$

Zur Berechnung der spektralen Überlappung wurde eine Matrix berechnet, welche die Überlappung als Funktion des Absorptions- und Emissionsmaximums beinhaltet. Die Absorptions- und Emissionsmaxima wurden dabei den experimentellen Verteilungen aus Abb. 6.6 entnommen. Das in Abb. 6.11 graphisch dargestellte Überlappungsintegral nimmt für typische Donor- und Akzeptorübergangsenergien Werte von $1,5$ bis $4 \cdot 10^{15} \text{ L nm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an.

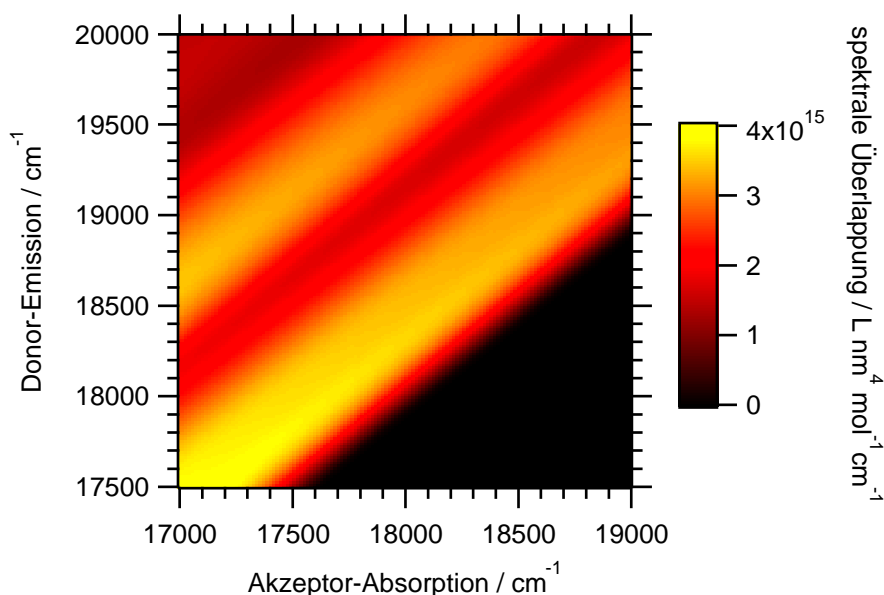


Abbildung 6.11: Graphische Darstellung des spektralen Überlappungsintegrals als Funktion der Übergangsenergien von Donoremissions- und Akzeptorabsorptionsmaximum.

Mit dem spektralen Überlappungsintegral lässt sich schließlich die Energietransferzeit nach Gl. (2.11) berechnen. Dazu werden die 3 in HBC-6PMI möglichen Donor-Akzeptor-Abstände und Orientierungsfaktoren benötigt. Die Abstände der PMIs und die Orientierungsfaktoren wurden auf Basis der Mittelpunktabstände einer planaren, symmetrischen Konformation bestimmt. Es wurden Berechnungen von τ_{EET} für den Transfer zwischen benachbarten und gegenüberliegenden PMIs durchgeführt, die den schnellen bzw. langsamen Grenzfall der Transfargeschwindigkeit repräsentieren. In Tab. 6.2 sind die Ergebnisse und die verwendeten Parameter aufgeführt. Im Falle des effizienten EETs zwischen benachbarten PMIs reduziert sich die Transferzeit rechnerisch auf die Hälfte (3,4 ps), wenn beide nächste Nachbarn des Donors als Akzeptoren fungieren.

Tabelle 6.2: Berechnete EET-Zeiten $\tau_{\text{EET}}^{\text{Förster}}$ und zugrundeliegende Parameter. Die verwendeten Parameter sind entsprechend Gl. (2.11) bezeichnet. Neben den tabellierten Werten wurde in die Gl. eingesetzt: $n_{\text{D}}^{\text{PMMA}} = 1,49$; $\phi_{\text{D}} = 0,9$ [171]; $\tau_{\text{FI}} = 4,6$ ns [171].

Transferpartner	R_{DA} / nm	κ^2	$J_{\text{Förster}}$ / $\frac{\text{L nm}^4}{\text{mol cm}}$	$\tau_{\text{EET}}^{\text{Förster}}$ / ps
PMIs gegenüberliegend	4,6	4,00	$1,5 \cdot 10^{15}$	453
			$4,0 \cdot 10^{15}$	170
PMIs benachbart	2,3	1,56	$1,5 \cdot 10^{15}$	18
			$4,0 \cdot 10^{15}$	6,8

6.1.4 Diskussion

Die spektroskopische Charakterisierung einzelner HBC-6PMI-Moleküle bei tiefer Temperatur erlaubt die spektrale Unterscheidung von einzelnen PMI-Substituenten. In Emissionsspektren ist in der Mehrheit der Fälle nur ein einzelner Chromophor zu identifizieren, was auf effizienten Energietransfer zwischen den 6 PMI-Einheiten schließen lässt. Rein elektronische ZPLs konnten lediglich bei einer Minderheit von 10 % der Emitter identifiziert werden. Dieser Umstand lässt sich auf starke lineare Elektron-Phonon-Kopplung aufgrund des permanenten Dipolmoments des Basischromophors PMI und die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit der Matrix PMMA zurückführen [172]. Daneben wird ein Einfluss von spektraler Diffusion auf die Beobachtbarkeit von ZPLs vermutet.

Die Verteilung der Emissionsmaxima einzelner pP-PMI-Substituenten ist bei 558 nm zentriert. Im Vergleich zum Maximum der ZPL-Verteilung von isolierten pP-PMI-Chromophoren (19090 cm^{-1} ; 524 nm) [172] ist die Verteilung rotverschoben, was durch eine Kombination verschiedener Effekte erklärt werden kann:

- Die Abwesenheit von ZPLs in den meisten Fällen (90 %) führt dazu, dass das Emissionsmaximum nicht dem elektronischen Ansatz entspricht, sondern rotverschoben in Form von phononischen Übergängen auftritt. Das Ausmaß dieses Effekts kann anhand von Abb. 6.3 auf 6 nm abgeschätzt werden.
- Ein vergrößertes π -Elektronensystem durch die molekulare Brücke führt zu einer niedrigeren Übergangsenergie als bei isoliertem pP-PMI. Die Verschiebung kann näherungsweise mithilfe der Verschiebung des Ensembleemissionsmaximums von pP-PMI ($18835 \text{ cm}^{-1} \cong 531 \text{ nm}$ [172]) gegenüber dem von pP-PMI-hp ($18083 \text{ cm}^{-1} \cong 553 \text{ nm}$) in Toluol, welche 22 nm beträgt, abgeschätzt werden.
- EET zwischen den 6 PMI-Einheiten in HBC-6PMI ist dafür verantwortlich,

dass in den meisten Fällen nur die niederenergetischste von 6 Einheiten emittiert (s. o.). Das Ausmaß dieser Rotverschiebung soll anhand einer einfachen Simulation abgeschätzt werden. Mittelpunkt und Breite der zu simulierenden Verteilung wurden einer Untersuchung von isolierten pP-PMI-hp-Molekülen in PMMA bei 1,2 K entnommen [169]. Die Simulation von 10002 Gauß-verteilten Übergangsenergien ist in Abb. 6.12 dargestellt. Von 6 aufeinanderfolgenden Energien wurde jeweils die niedrigste, repräsentativ für die Emissionsenergie eines HBC-6PMI-Moleküls, in eine zweite Verteilung (ebenfalls in Abb. 6.12) eingetragen. Die relative Verschiebung der Verteilungen stellt eine Näherung der Rotverschiebung aufgrund von EET zwischen den PMI-Einheiten dar und beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 340 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$).

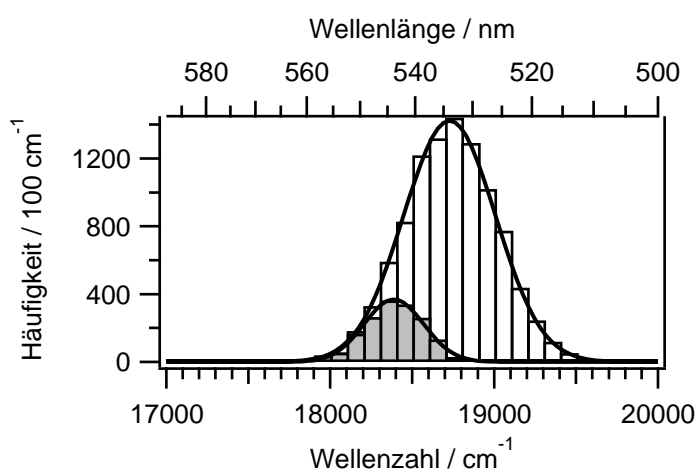


Abbildung 6.12: Simulation der Rotverschiebung der Emission von HBC-6PMI gegenüber isolierten pP-PMI-hp-Molekülen aufgrund von EET. Es wurden Gauß-verteilte Übergangsenergien für pP-PMI-hp-Moleküle simuliert (□). Von diesen wurde eine weitere Verteilung des jeweils niedrigsten von 6 fortlaufenden Werten (■) erstellt, um die Verschiebung der Emissionsenergie bei HBC-6PMI aufgrund von EET zu beschreiben. An die Verteilungen wurden Gauß-Funktionen (—) angepasst.

Die 3 präsentierten Einflüsse auf die spektrale Lage der Emission belaufen sich in der Summe auf etwa 38 nm, was die experimentell beobachtete Rotverschiebung von 34 nm bei HBC-6PMI gegenüber pP-PMI in guter Näherung erklären kann. Neben der spektralen Lage unterscheidet sich auch die Breite der Verteilung der Emissionsmaxima von der von einzelnen pP-PMI-Molekülen. Sie beträgt 749 cm^{-1} gegenüber 555 cm^{-1} bei pP-PMI [172]. Eine Ursache für die Verbreiterung ist die Tatsache, dass die rein elektronischen Übergangsenergien der PMIs in HBC-6PMI bei Abwesenheit einer ZPL nicht exakt zu bestimmen waren (s. o.). Darüber hinaus könnten auch intramolekulare Wechselwirkungen der PMI-Substituenten im Fall von HBC-6PMI eine Rolle spielen [60].

In den Anregungsspektren von HBC-6PMI konnten neben den emittierenden PMI-Einheiten auch PMI-Donorchromophore sichtbar gemacht werden, die ihre Anregungsenergie strahlungslos zu niederenergetischeren Einheiten innerhalb eines Moleküls weiterleiten. Die Verteilung der in den Anregungsspektren beobachteten Übergangsenergien lässt darauf schließen, dass im hochenergetischen Bereich des Durchstimmbereichs nahezu alle Donorchromophore spektral zugänglich waren. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, dass im Mittel lediglich 3,3 Chromophore identifiziert werden konnten. Eine unvollständige Umsetzungen bei der Synthese als Ursache für die große Diskrepanz lässt sich anhand der Äquivalenz der Intensität der Ensemblespektren von HBC-6PMI und $6 \times \text{PMI}$ (Abb. 3.8, S. 49) ausschließen. Als Ursache sind Intensitätsunterschiede unter den Chromophoren zu vermuten. Als eine grundsätzliche Erklärung hierfür kommen ungünstige Orientierungen der Übergangsdipole relativ zur Anregungspolarisation in Betracht. Die Orientierungen der PMIs in HBC-6PMI treten aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Moleküls paarweise auf. Ein alleiniger Einfluss der Orientierung erscheint allerdings unwahrscheinlich, da häufig weniger als 4 PMI-Signaturen sichtbar waren und in keinem der Fälle alle 6 PMI-Einheiten beobachtet wurden. Ein weitere Erklärung sind in einigen Fällen beobachtete spektrale Überlagerungen mehrerer PMI-Substituenten, die zu einer Behinderung ihrer Identifizierung in den Anregungsspektren führten. Hervorzuheben ist, dass bei lediglich 16 % der beobachteten PMI-Chromophore eine Identifizierung ohne Auftreten einer ZPL möglich war. Die Abwesenheit von ZPLs infolge starker Elektron-Phonon-Kopplung und möglicherweise spektraler Diffusion wirkt sich demzufolge ebenfalls hinderlich bei der Identifizierung von Chromophoren aus. Es wird eine Kombination der Effekte für die geringe Anzahl beobachteter Chromophore in den Anregungsspektren verantwortlich gemacht.

In den Fällen, in denen ZPLs zu beobachten waren, konnten teilweise deren Linienbreiten bestimmt werden. Die Linienbreiten der emittierenden Einheiten entsprechen in der Mehrheit der Fälle dem spektralen Auflösungsvermögen von $0,1 \text{ cm}^{-1}$, welches etwa 2 Größenordnungen über der auf Grundlage der Fluoreszenzlebensdauer (4,6 ns [171]) zu erwartenden Linienbreite von $\sim 0,001 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Eine leichte Verbreiterung einiger ZPLs wird auf spektrale Diffusion zurückgeführt. Den Linienbreiten der Emitter gegenüber sind die ZPLs von Donorchromophoren mehrheitlich deutlich verbreitert. Anhand der Verteilung der Donorlinienbreiten wurde nach Gl. (2.5) eine Verteilung von EET-Zeiten ermittelt. Das Maximum der Häufigkeitsverteilung liegt bei $\tau_{\text{EET}} \approx 7 \text{ ps}$.

Im Rahmen der Förster-Theorie wurden Abschätzungen der EET-Zeiten für mögliche

Kombinationen von Energiedonor und -akzeptor hinsichtlich der Entfernung und Orientierung für eine planare Konformation durchgeführt. Die Berechnung des spektralen Überlappungsintegrals erfolgte auf Basis von simulierten Einzelmolekülspektren bei tiefen Temperaturen. Die erhaltenen Grenzwerte von τ_{EET} umfassen mit Werten zwischen ~ 7 –450 ps näherungsweise die Verteilung der experimentell beobachteten EET-Zeiten. Allerdings weist Letztere eine Tendenz zu kürzeren EET-Zeiten auf. Dabei ist zu beachten, dass sich im Experiment mehrere koexistierende EET-Kanäle überlagern, sodass sich z. B. bei EET eines PMIs zu beiden nächsten Nachbarn τ_{EET} halbiert. Die experimentelle Verteilung von τ_{EET} steht daher in Einklang mit den Erwartungen. Die experimentell am häufigsten beobachtete EET-Zeit von 7 ps entspricht im Rahmen der Berechnungen einem Transfer zwischen benachbarten PMIs. In der Literatur wurden EET-Zeiten für verschiedene Donor-Akzeptor-Diaden gemessen [46–48, 61, 65, 75, 98]. In diesen Studien wurde gezeigt, dass Mechanismen auftraten, welche die Förster-Theorie alleine nicht zu beschreiben vermag und die zu einer systematischen Überschätzung der EET-Zeiten um ein Vielfaches führen. In diesen Fällen handelte es sich jedoch um EET zwischen Chromophoren, die über eine molekulare Brücke miteinander verknüpft waren und der EET entlang der Achse der kovalenten Bindung erfolgte. Quantenchemische Untersuchungen konnten höhere Multipolterme der vollen Coulomb-Kopplung in Verbindung mit der Polarisierbarkeit der kovalenten Brücke als eine Ursache für die Abweichung der Förster-Theorie von den experimentellen Ergebnisse identifizieren [75, 98]. Ein derartiger Effekt, der eine Verringerung von τ_{EET} auf einen Bruchteil der Förster-Vorhersage bewirkt, ist in den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht zu beobachten. Diese Tatsache ist vermutlich durch die nur mittelbare kovalente Verknüpfung der PMI-Chromophore zu erklären. Zudem handelt es sich im Gegensatz zu den zitierten Studien bei dem effizienten EET zwischen benachbarten PMIs um einen Transfer, der nicht entlang einer kovalenten Bindung verläuft.

Die spektroskopischen Eigenschaften von HBC-6PMI illustrieren, dass es sich um ein interessantes Modellsystem für das Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren handelt. Insbesondere zeigen sich spektroskopische Ähnlichkeiten zum konjugierten Polymer MEH-PPV. Bei beiden Verbindungen weisen einzelne Chromophore in den Emissionsspektren eine ähnliche (verbreiterte) vibronische Struktur auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Basischromophor PMI – wie auch MEH-PPV – ein permanentes Dipolmoment besitzt, das zu Wechselwirkungen mit der lokalen Umgebung führt. Diese Wechselwirkungen bedingen eine starke Elektron-Phonon-Kopplung, die sich in verbreiterten Spektren mit einer geringen Wahrscheinlichkeit für ZPLs (bei beiden Verbindungen 10 %) äußert. Die

Verteilungen der Emissionsmaxima einzelner Chromophore weisen zudem ähnliche Breiten und eine vergleichbare spektrale Lage (~ 562 bzw. ~ 555 nm) auf. Die Tatsache, dass bei beiden Verbindungen EET zwischen jeweils gleichartigen Chromophoren auftritt, bedingt auch Gemeinsamkeiten beim EET. Überraschenderweise sind sogar die experimentell ermittelten EET-Zeiten im Bereich von einigen Picosekunden ähnlich. Ein Rückschluss darauf, ob der EET in einzelnen MEH-PPV-Ketten benachbarte Chromophore entlang der Kette umfasst oder nicht, ist dennoch nicht ohne Weiteres möglich. Publikationen von zeitaufgelösten Untersuchungen bei MEH-PPV mittels stimulierter Emission deuten darauf hin, dass EET-Zeiten im Bereich weniger Picosekunden beim EET zwischen Segmenten auftreten, die durch Knäuelung der Kette in räumliche Nähe gebracht werden, während dieselben Messungen auf einen 2 Größenordnungen langsameren Transfer zwischen entlang der Kette benachbarten Segmenten hindeuten [142, 173]. Jedoch handelte es sich dabei um Ensembleexperimente, deren Resultate mit denen bei Einzelmoleküluntersuchungen nicht direkt gleichgesetzt werden können. Den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nach treten selbst bei MEH-PPV-Ketten, bei denen eine Rückfaltung aufgrund der sehr geringen Kettenlänge unwahrscheinlich erscheint, EET-Zeiten von wenigen Pikosekunden auf, sodass letztlich keine Rückschlüsse auf die geometrische Anordnung der Chromophore in MEH-PPV gezogen werden können.

Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass bei beiden Verbindungen die beobachtete Anzahl an Donorchromophoren deutlich unter den Erwartungen liegt. Bei HBC-6PMI werden als Ursachen starke Elektron-Phonon-Kopplung und spektrale Diffusion, die beide zur Abwesenheit von ZPLs führen, in Kombination mit spektraler Überlagerung der PSBs einzelner chromophorer Einheiten vermutet (s. o.). Aufgrund der starken Elektron-Phonon-Kopplung und spektralen Überlagerung auch bei MEH-PPV, sind hier ähnliche Erklärungen für die relativ seltene Beobachtung von Donorchromophoren naheliegend.

HBC-6PMI stellt somit ein geeignetes System dar, um EET zu untersuchen und Erkenntnisse über photophysikalische Eigenschaften in die Deutung der spektralen Eigenschaften von MEH-PPV einfließen zu lassen.

6.2 Bestimmung der Triplettlebensdauer von HBC nach Anregung des HBC-Kerns

Der Triplettzustand T_1 von HBC in HBC-6PMI ist aufgrund der magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung der Triplett-Elektronen in 3 energetisch unterschiedliche Subniveaus T_x , T_y und T_z aufgespalten [168]. Abb. 6.13 zeigt ein Energieniveauschema, das dies illustriert. Die Subniveaus unterscheiden sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrie auch in ihren Lebensdauern. Bei Raumtemperatur ist allerdings die thermische Aktivierung größer als die energetische Aufspaltung der T_1 -Subniveaus, sodass nur eine gemittelte Lebensdauer beobachtet werden kann, die näherungsweise der Lebensdauer des kurzlebigsten Subniveaus entspricht. In einer Untersuchung von einzelnen HBC-6PMI-Molekülen bei Raumtemperatur wurde diese kürzlich zu $\sim 2,3$ s bestimmt [60].

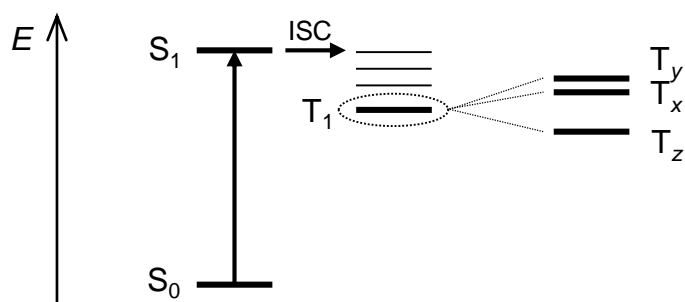


Abbildung 6.13: Vereinfachtes Energieniveauschema von HBC zur Illustration der Aufspaltung des Triplettzustands T_1 in die 3 Subniveaus T_x , T_y und T_z , nach [168]

Bei 1,2 K sollten aufgrund der energetischen Isolation der Triplett-Subniveaus im Mittel längere Auszeiten auftreten. Um die Triplettlebensdauer bei tiefen Temperaturen zu untersuchen und eine solche Verlängerung möglicherweise nachweisen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Experimente bei 1,2 K durchgeführt.

Bei der im Folgenden vorgestellten Untersuchung wurde der HBC-Kern selektiv mit einer Wellenlänge von 405 nm angeregt. Aufgrund von effizientem EET vom HBC-Kern zu den PMI-Substituenten wurde mehrheitlich Fluoreszenz eines einzelnen PMI-Chromophors, wie in dem Spektrum in Abb. 6.14, beobachtet. Diesbezüglich sei auf Abschnitt 6.1.1 verwiesen.

Das Hauptaugenmerk bei den Experimenten unter Anregung des HBC-Kerns lag allerdings auf der Untersuchung der Fluoreszenzauszeiten der PMIs anhand von

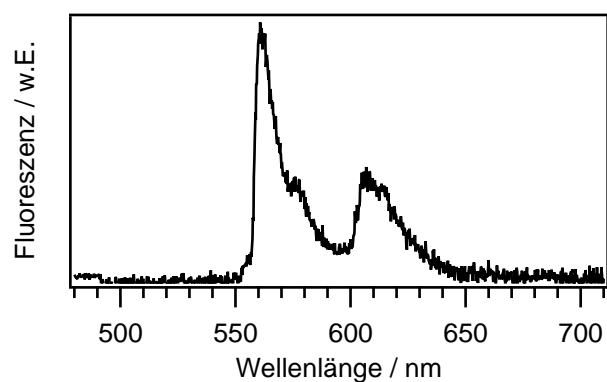


Abbildung 6.14: Fluoreszenzemissionsspektrum eines HBC-6PMI-Moleküls bei 1,2 K (PMMA/Toluol). | $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; $I_{\text{exc}}=1,5$ kW/cm²; $t_{\text{int}}=30$ s.

Fluoreszenzintensitätszeitspuren. Abb. 6.15a zeigt den Ausschnitt einer solchen Zeitspur eines HBC-6PMI-Moleküls bei Anregung mit einer Wellenlänge von 405 nm. Es sind zahlreiche abrupte Änderungen in der Fluoreszenzintensität (Fluoreszenzblinken) zu erkennen. Die graue Linie markiert das mittlere Niveau des Fluoreszenzuntergrunds, der u. a. von Fluoreszenz der Matrix und/oder des Glases herrührt. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist durch den großen Unterschied der Anregungs- und Detektionswellenlänge (siehe Verteilung der Emissionsmaxima, Abschnitt 6.1.1) und damit einhergehende Auswirkungen chromatischer Fehler der Optiken negativ beeinflusst. Zum Vergleich ist in Abb. 6.15b eine Zeitspur eines HBC-6PMI-Moleküls dargestellt, bei dem die PMI-Substituenten mit einer Wellenlänge von 488 nm direkt angeregt wurden. Während des Untersuchungszeitraums trat kein Fluoreszenzblinken auf. Ein solcher Verlauf der Fluoreszenzintensität war für die direkte Anregung der PMIs typisch und wurde auch bereits in Experimenten bei Raumtemperatur berichtet [75].

Für die Analyse von Fluoreszenzauszeiten in den Zeitspuren von HBC-6PMI bei Anregung mit einer Wellenlänge von 405 nm musste zunächst ein sinnvolles Kriterium definiert werden, das die Unterscheidung der beiden Intensitätsniveaus „an“ und „aus“ erlaubte. Um Zeitspuren mit geringem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zuverlässiger analysieren zu können und Rauschen nicht fälschlicherweise als einen Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand zu bewerten, wurde ein Algorithmus mit 2 Schwellenwerten programmiert. Diese sind für die Zeitspur in Abb. 6.15a eingezeichnet. Ein Molekül befindet sich definitionsgemäß im Aus-Zustand, sobald das untere Intensitätsniveau (rote Linie) unterschritten wird. Der An-Zustand tritt anschließend bei Überschreiten des oberen Grenzwerts (blaue Linie) ein. Trotz einer sorgfältigen Wahl der beiden Grenzwerte kann eine falsche Bewertung von Wechseln zwischen den beiden Zuständen nicht ausgeschlossen werden. Nach einer

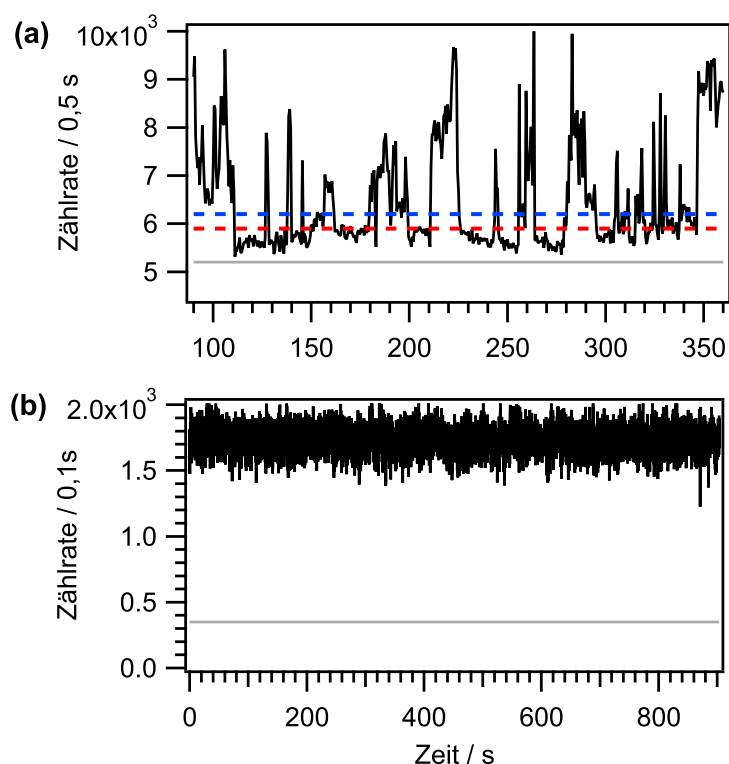


Abbildung 6.15: Fluoreszenzintensitätszeitspuren (—) einzelner HBC-6PMI-Moleküle bei 1,2 K. **(a)** Mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm wurde der HBC-Kern angeregt. Es treten Fluoreszenzauszeiten auf. Die Intensitätsniveaus des Untergrunds (—) sowie des unteren (•••) und oberen Grenzwerts (•••) sind eingezeichnet. **(b)** Mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm wurden die PMI-Substituenten direkt angeregt. Es treten keine Auszeiten in der Fluoreszenz auf. Das Intensitätsniveau des Untergrunds (—) ist eingezeichnet. | (a) $I_{\text{exc}}=1,5$ kW/cm²; (b) 1,0 kW/cm².

Auszeit von mehr als ~ 60 s wurde die Messung abgebrochen und diese letzte Auszeit verworfen, da das Molekül als photodegradiert betrachtet wurde.

Die Zeitspuren von 76 Molekülen erlaubten die zuvor beschriebene Analyse. Insgesamt konnten 91 Auszeiten ermittelt werden. Die geringe Anzahl von im Mittel nur ~ 1 Auszeit pro Molekül ist darauf zurückzuführen, dass häufig gar keine Auszeiten beobachtet werden konnten, was wiederum teilweise auf Photobleichen binnen weniger Sekunden zurückgeführt werden kann. Eine Verteilung der Fluoreszenzauszeiten für $t < 60$ s ist in Abb. 6.16 dargestellt. Sie zeigt einen großen Anteil an Auszeiten < 1 s, die nicht kompatibel mit der exponentiellen Verteilung der übrigen Auszeiten sind. Dieser Umstand kann teilweise durch die fälschliche Registrierung von Rauschen als Auszeit interpretiert werden. Auszeiten < 1 s wurden daher bei der Anpassung der Verteilung mit einer Exponentialfunktion

nach Gl. (6.3) vernachlässigt.

$$A(t_{\text{aus}}) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{aus}}}\right) \quad (6.3)$$

Die erhaltene Zerfallskonstante beträgt $7,4 \pm 0,7$ s.

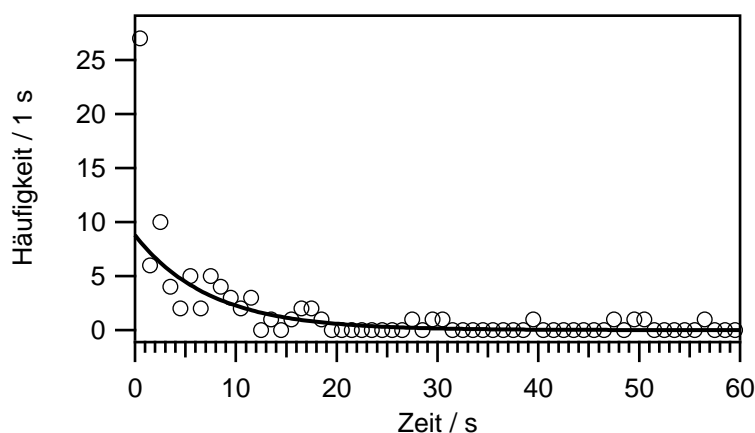


Abbildung 6.16: Verteilung von Fluoreszenzauszeiten einzelner HBC-6PMI-Molekülen bei 1,2 K. An die Verteilung wurde eine exponentielle Zerfallsfunktion angepasst. $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm.

6.2.1 Diskussion

Nach Anregung von HBC-6PMI mit einer Wellenlänge von 405 nm tritt der Übergang des HBC-Kerns in den Triplettzustand als Konkurrenzprozess zum EET von HBC zur PMI-Peripherie auf. Während der Besetzung des Triplettzustands von HBC kann kein EET zur PMI-Peripherie auftreten. Gleichzeitig kann ein angeregter Zustand S_1 eines PMIs durch Singulett-Triplett-Annihilation gelöscht werden. Daher kann die Besetzung des Triplettzustands des HBCs anhand von Auszeiten in der Fluoreszenz der PMIs beobachtet werden. Anhand der Verteilung der Fluoreszenzauszeiten kann die Triplettlebensdauer des HBC-Kerns durch Anpassung einer Exponentialfunktion bestimmt werden. Auffällig ist, dass in der experimentell erhaltenen Verteilung der Auszeiten deutlich mehr Auszeiten <1 s registriert wurden, als mit einer monoexponentiellen Anpassung zu beschreiben sind. Diese werden teilweise auf Rauschen, das als Auszeit fehlinterpretiert wurde, zurückgeführt. Bei den isolierten Chromophoren PMI und PDI (Perylendiimid) werden Ladungstransfers als Erklärung für reversible Fluoreszenzauszeiten verantwortlich gemacht [174, 175]. Diese kommen auch in der vorliegenden Arbeit als Erklärung für die Auszeiten <1 s in Betracht.

Die Auszeiten > 1 s lassen sich gut mit einem exponentiellen Zerfallsgesetz beschreiben, das eine Zerfallskonstante von 7,4 s liefert. Die ermittelte Lebensdauer ist damit deutlich länger, als die nach der gleichen Methode bei Raumtemperatur zu 2,3 s bestimmte, die darüber hinaus der Phosphoreszenzabklingzeit bei letztgenannter Temperatur entspricht [60]. Für die Auszeiten > 1 s muss grundsätzlich ebenfalls eine Ladungstrennung in Betracht gezogen werden. Allerdings wurde bei Untersuchungen von PDI bei Raumtemperatur und 1,2 K keine Temperaturabhängigkeit der (auf Ladungstransfer zurückgeführten) Auszeiten beobachtet [176]. Bei PDI wurde daher anstelle eines Ladungstransfers durch thermische Aktivierung ein auf Tunnelprozessen basierender als Erklärung für die Auszeiten vorgeschlagen. Bei der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Verlängerung der Fluoreszenzauszeiten bei 1,2 K gegenüber Raumtemperatur erscheint somit eine die PMI-Chromophore betreffende Ladungstrennung als Erklärung unwahrscheinlich. Da die experimentellen Bedingungen mit Ausnahme der Temperatur (z. B. Matrix und Anregungswellenlänge) konstant waren, kann der Unterschied mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Temperaturabhängigkeit der Triplettlebensdauer zurückgeführt werden.

Der Triplettzustand von HBC wurde von C. Bräuchle bei 1,3 K mittels Lumineszenz- und ODMR-Spektroskopie⁴ charakterisiert. Aufgrund einer antichinoiden Verzerrung von HBC erfahren die 3 Subniveaus des Triplettzustands eine energetische Aufspaltung und besitzen deutlich verschiedene Lebensdauern. Die Lebensdauer der höherenergetischen Niveaus T_x und T_y wurde zu 3,8 s bestimmt, während beim niederenergetischsten Niveau T_z etwa 40 s ermittelt wurden [168].

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Zerfallskonstante liegt mit einem Wert von 7,4 s zwischen den von C. Bräuchle bestimmten Lebensdauern, was grundsätzlich den Erwartungen entspricht. Eine genauere Vorhersage der zu erwartenden Triplettlebensdauer gestaltet sich allerdings schwierig, da im Einzelnen unbekanntes ISC-Raten, die zur Besetzung der 3 Triplett-Subniveaus führen, unbekannt sind. Dadurch ist die Häufigkeit mit der die verschiedenen Triplettlebensdauern auftreten ebenfalls unsicher.

Bei Raumtemperatur sind die 3 Subniveaus des Triplettzustands durch thermische Aktivierung miteinander gekoppelt. Wird der niederenergetischste Zustand T_z besetzt, kann vor dessen Zerfall eine thermische Anregung nach T_x oder T_y erfolgen, weshalb lediglich die kurze Lebensdauer dieser oberen beiden Subniveaus beobachtet wird. Entsprechend wurde eine Triplettlebensdauer von HBC bei Raumtemperatur in Form der Phosphoreszenzabklingzeit zu 2,6 s bestimmt [60]. Bei

⁴ODMR = optically detected magnetic resonance

tiefen Temperaturen ($\lesssim 1,5$ K), bei denen die thermische Aktivierung gering gegenüber der Aufspaltung ($\sim 0,1$ cm $^{-1}$) ist, sind die Subniveaus schwächer gekoppelt und zerfallen unabhängig voneinander. Die Wahrscheinlichkeit, dass das HBC im einmal besetzten Zustand T_z verweilt, bis dieser relaxiert, ist erhöht. Entsprechend verlängert ist die unterhalb von $\sim 1,5$ K beobachtete Triplettlebensdauer [168, 177].

Verwunderlich ist die Tatsache, dass bei einer Temperatur von 77 K (bei der eine thermische Aktivierung möglich ist) in gefrorenem Methyltetrahydrofuran eine Phosphoreszenzabklingzeit des HBCs von 8,9 s berichtet wurde [178]. Dabei handelte es sich allerdings um ein hexasubstituiertes HBC mit 3,7-Dimethyloctyl-Resten. Substituenten am HBC-Kern können einen Einfluss auf dessen Symmetrie ausüben, was Änderungen der Raten von spinverbotenen Übergängen (so u. a. der Phosphoreszenz) bewirken kann. Daher ist ein direkter Vergleich von Triplettlebensdauern bei unterschiedlichen Substituenten nur eingeschränkt möglich.

Da es sich bei der im Rahmen dieser Arbeit bei 1,2 K untersuchten Verbindung HBC-6PMI und der in [75] untersuchten um ein und dieselbe handelt, deutet der Unterschied der Auszeitenverteilungen mit der Temperatur auf eine Verlängerung der mittleren Triplettlebensdauer hin, die ihren Ursprung in der thermischen Isolation der Triplett-Subniveaus bei 1,2 K findet.

7

Zusammenfassung

Konjugierte Polymere stellen eine Stoffklasse organischer Halbleiter dar, die in OLEDs und organischer Photovoltaik eingesetzt werden können. Das für die optoelektronische Anwendung fundamentale Verständnis basiert auf der Beschreibung eines konjugierten Polymers als Kette von sog. Chromophoren – d. h. Bereichen, über die eine elektronische Anregung delokalisiert ist. Zwischen den Chromophoren besteht hingegen eine zu geringe elektronische Kopplung oder eine Einschränkung in der π -Konjugation (z. B. aufgrund von Torsionen oder chemischen Defekten), die die Delokalisation der Anregung räumlich begrenzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an einzelnen räumlich isolierten konjugierten Polymerketten und an einem multichromophoren organischen Farbstoffmolekül mithilfe der konfokalen Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie durchgeführt. Bei den Verbindungen handelt es sich um MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinyl]), LPPentP (Poly(ladder-type Penta-*p*-phenyl)) und HBC-6PMI, ein auf Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) basierender Multichromophor, der mit 6 Perylenmonoimid-Einheiten (PMI) substituiert ist. Die Moleküle waren zur Immobilisierung in amorphe PMMA-Matrizen eingebettet. Von MEH-PPV wurden Proben unterschiedlicher Molmasse (M_w1 , M_w3 und M_w4) untersucht. Die Charakterisierung der höchsten Molmasse (M_w4) erfolgte

zusätzlich auf einem Glimmersubstrat ohne Matrix. Die spektroskopische Untersuchung der hoch verdünnten Proben bei einer Temperatur von 1,2 K erlaubte – neben der räumlichen Separation der Moleküle – eine spektrale Separation. Diese basiert auf der Abwesenheit thermischer Verbreiterung in optischen Spektren bei tiefen Temperaturen und der daraus resultierenden Beobachtbarkeit von rein elektronischen Übergängen in Form sog. Nullphononenlinien (ZPL). Gepaart mit einer Verteilung der Übergangsenergien der Chromophore durch ihre unterschiedliche räumliche Ausdehnung und Umgebung ermöglicht diese Technik letztendlich die Unterscheidung von einzelnen Chromophoren in Fluoreszenzemissionsspektren.

Basierend auf dieser Methode war bei MEH-PPV eine bimodale Verteilung der Emissionsmaxima berichtet worden, der sog. „blaue“ und „rote“ Chromophore zugeordnet werden [40–42]. Die „rote“ Emission war in Übereinstimmung mit einer theoretischen Studie [112] auf längere Chromophore in geordneten Abschnitten der gefalteten Ketten zurückgeführt worden [44]. Dies untermauern auch neuere ensemblespektroskopische Untersuchungen, die von einer ungeordneten „blauen“ und einer geordneten „roten“ Phase in Abhängigkeit der Temperatur berichten [45]. Allerdings waren bei den relativ kurzen Ketten in dieser Studie hohe Konzentrationen nötig, um den Phasenübergang durch Bildung von Aggregaten zu induzieren.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine hohe Häufigkeit für „rote“ Emission bei der MEH-PPV-Fraktion mit hoher Molmasse (Mw4) beobachtet, die sich mit der Erwartung einer Begünstigung der Rückfaltung der Kette deckt. Darüber hinaus wurden weitere hoch- und niederenergetische Emissionsbeiträge beobachtet. Diese scheinen, aufgrund ihrer Abwesenheit bei leichteren Fraktionen (sowie in Lösung), mit der Konformation der langkettigen Knäuel in Verbindung zu stehen. In diesem Zusammenhang besonders erwähnenswert ist ein niederenergetisches Emissionsmerkmal, das in Einzelmoleküluntersuchungen von MEH-PPV bisher nicht berichtet wurde und Charakteristika einer Exzimerspezies trägt.

Die emissionsspektroskopische Untersuchung einzelner Ketten der Fraktion Mw4 auf Glimmer förderte deutliche Abweichungen von den Emissionsmaxima in PMMA zu Tage. Überraschenderweise wurde bei 3 von 7 Proben, anstatt der in PMMA beobachteten bimodalen Verteilung der Emissionsmaxima, eine monomodale gefunden. Allen Proben war ein Emissionsmerkmal bei 570–580 nm gemein, welches mit dem Emissionsmaximum der „blauen“ Phase in reinen Filmen übereinstimmt. Daneben wurde bei einem Teil der Proben ein zusätzliches Emissionsmerkmal bei etwa 615 nm beobachtet, das dem Emissionsmaximum der „roten“ Phase in Filmen

entspricht. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass eine PMMA-Matrix deutlichen Einfluss auf die Kettenkonformationen ausübt und dass, ohne eine solche, lange MEH-PPV-Ketten spektroskopische „Bulk“-Eigenschaften zeigen.

Neben der Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie wurde auch die Methode der -Anregungsspektroskopie verwendet, die einen Zugang zu nicht-emittierenden Donorchromophoren eröffnet. Diese sind im Emissionsspektrum, aufgrund ihres strahlungslosen elektronischen Energietransfers (EET) zu niederenergetischen, emittierenden Einheiten, unsichtbar. Die ZPLs solcher Donoren gewähren unter bestimmten Voraussetzungen aufgrund ihrer Verbreiterung in Folge der schnellen Depopulation ihres angeregten Zustands durch EET einen direkten Zugang zur EET-Zeit [46, 47]. Bei MEH-PPV in PMMA waren statistisch aussagekräftige EET-Zeiten bisher nur auf Mw3 und den mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G zugänglichen Spektralbereich von 565–620 nm, dem Bereich „roter“ Chromophore, begrenzt. Sie konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des Farbstoffs Cumarin 334 (505–550 nm) erstmalig auch für den Bereich der „blauen“ Chromophore bei Mw1 gemessen werden: Das Experiment ergab Linienbreiten von 0,5–8 ps, die sich bemerkenswerterweise mit dem Bereich decken, der für „rote“ Chromophore bestimmt worden war [44]. Besonders interessant ist diese Übereinstimmung, weil die Ketten der Fraktion Mw1 lediglich 2–3 Chromophore umfassen – der EET also mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht *through space*, sondern zwischen benachbarten Chromophoren entlang der Kette abläuft.

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit war, ob ein – bisher nicht gelungener – Nachweis von Donoren im Spektralbereich der „blauen“ Chromophore“ bei Mw3 möglich ist. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Anregungsspektren zwischen 505–550 nm bei verschiedenen Anregungspolarisationen aufgenommen. Durch eine anschließende umfassende Analyse der Spektren gelang eine empfindlichere Identifizierung von Chromophoren. Tatsächlich konnten auf diese Weise in 39 % der Fälle „blaue“ Donoren identifiziert werden. Obschon in dieser Untersuchung in der Mehrheit der Fälle ebenfalls keine Donoren beobachtet wurden, lassen die hier detektierten Spektren vermuten, dass eine große Zahl an Chromophoren aufgrund der Abwesenheit von ZPLs (durch starke Elektron-Phonon-Kopplung und möglicherweise spektrale Diffusion) und der daraus resultierenden spektralen Überlagerung der (breiten) Phononen-Seitenbanden zwar sichtbar, jedoch nicht zu identifizieren sind. Daneben wirkten sich zeitliche Intensitätsfluktuationen, von denen in einem ähnlichen Spektralbereich bereits berichtet worden war [44] auf die Identifizierung von Donoren im Allgemeinen, wie auch auf die Beobachtung

von ZPLs zur Bestimmung von Linienbreiten im Speziellen, stark störend aus. In 2 Fällen konnten dennoch Linienbreiten „blauer“ Chromophore bestimmt werden, die auf äußerst ähnliche EET-Zeiten wie bei der kurzkettigen Fraktion Mw1 hinweisen. Des Weiteren ist eine bei Mw4 gemessene Linienbreite eines „roten“ Chromophors ebenfalls mit diesen EET-Zeiten in Übereinstimmung, weshalb in allen Fällen EET zwischen unmittelbar benachbarten Segmenten entlang der Kette erwogen werden muss.

Anhand der polarisationsaufgelösten Anregungsspektren von Mw3 in PMMA waren auch die Orientierungen von einzelnen „blauen“ Chromophoren bestimmbar: Diese weisen auf deutlich unterschiedlichere Orientierungen als in einer vorausgegangenen Untersuchung der „roten“ Chromophore [111] hin. Dieses Ergebnis komplettiert das Bild, dass „blaue“ Chromophore in ungeordneteren Bereichen der Kette auftreten als „rote“. Eine erstmals durchgeführte Analyse der Anregungsmodulationstiefen mit spektraler Differenzierung zwischen „blauen“ und „roten“ Chromophoren erlaubte es, durch Vergleich der Modulationstiefen mit Simulationen [49] den Bereichen „blauer“ Chromophore die Konformation eines Defektzylinders und denen „roter“ Chromophore die eines Stäbchens zuzuordnen.

Weiterhin wurden polarisationsaufgelöste Anregungsexperimenten einer Probe von Mw4 auf einem Glimmersubstrat durchgeführt. Durch Anregung zwischen 565–620 nm wurden hier die „blauen“ Chromophore adressiert. Die Untersuchung ergab eine bimodale Verteilung der Modulationstiefen, was, ebenso wie die Interpretation der Emissionsspektren, auf einen deutlichen Einfluss der PMMA-Matrix auf die Kettenkonformation hinweist. Die dominierenden Modulationstiefen von 0,3 stehen in Einklang mit dem ausschließlichen Vorliegen von Emission „blauer“ Chromophore in ungeordneten Bereichen. Besonders hervorzuheben ist auch, dass die Linienbreiten der emittierenden Chromophore in den wenigsten Fällen – anders als in PMMA – durch das spektrale Auflösungsvermögen begrenzt waren, was z. B. auf spektrale Diffusion hindeutet und damit die Bestimmung von EET-Zeiten in diesen Proben behindert. Drei ermittelte Donorlinienbreiten lassen jedoch auf EET-Zeiten schließen, die abermals im Bereich weniger Picosekunden liegen. Dieses Ergebnis steht grundsätzlich in Einklang mit den bei Mw1, Mw3 und Mw4 in PMMA ermittelten EET-Zeiten und könnte ein Indiz dafür darstellen, dass bei MEH-PPV unabhängig von Kettenlänge *und Umgebung* EET häufig zwischen benachbarten Chromophoren entlang der Kette stattfindet.

Mit LPPentP wurde ein weiteres konjugiertes Polymer untersucht und die Charakterisierung seiner vibronischen Struktur anhand von Emissionsspektren komplettiert.

Auf Basis der steiferen molekularen Struktur von LPPentP gegenüber MEH-PPV wird eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für ZPLs erwartet. Während dies in einer früheren Studie nicht bestätigt werden konnte [44], gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit unter Verwendung kürzerer Integrationszeiten eine Verifizierung dieser Vorstellung. Die Erklärung für die Diskrepanz wird auf den steigenden Einfluss spektraler Diffusion mit der Integrationszeit zurückgeführt. Durch eine Analyse der ZPL-Profile in hochaufgelösten Emissionsspektren konnte hier weiterhin eine Linienverbreiterung quantifiziert werden, die bereits in schwächerer Form in Anregungsspektren beobachtet worden war [44]. Die Tatsache, dass in hochaufgelösten Emissionsspektren durch vergleichsweise lange Integrationszeiten breitere ZPLs beobachtet wurden, lässt auf spektrale Diffusion anstelle von optischer Dephasierung als dominierenden Beitrag zur Linienbreite schließen. Die Analyse neuer und bestehender Anregungsspektren konnte außerdem – trotz des störenden Verbreiterungsmechanismus – die Beobachtbarkeit eines Beitrags von EET auf die Anregungs-ZPLs erhärten, was die Abschätzung einer unteren Grenze für die EET-Zeit von 3,5 ps zulässt.

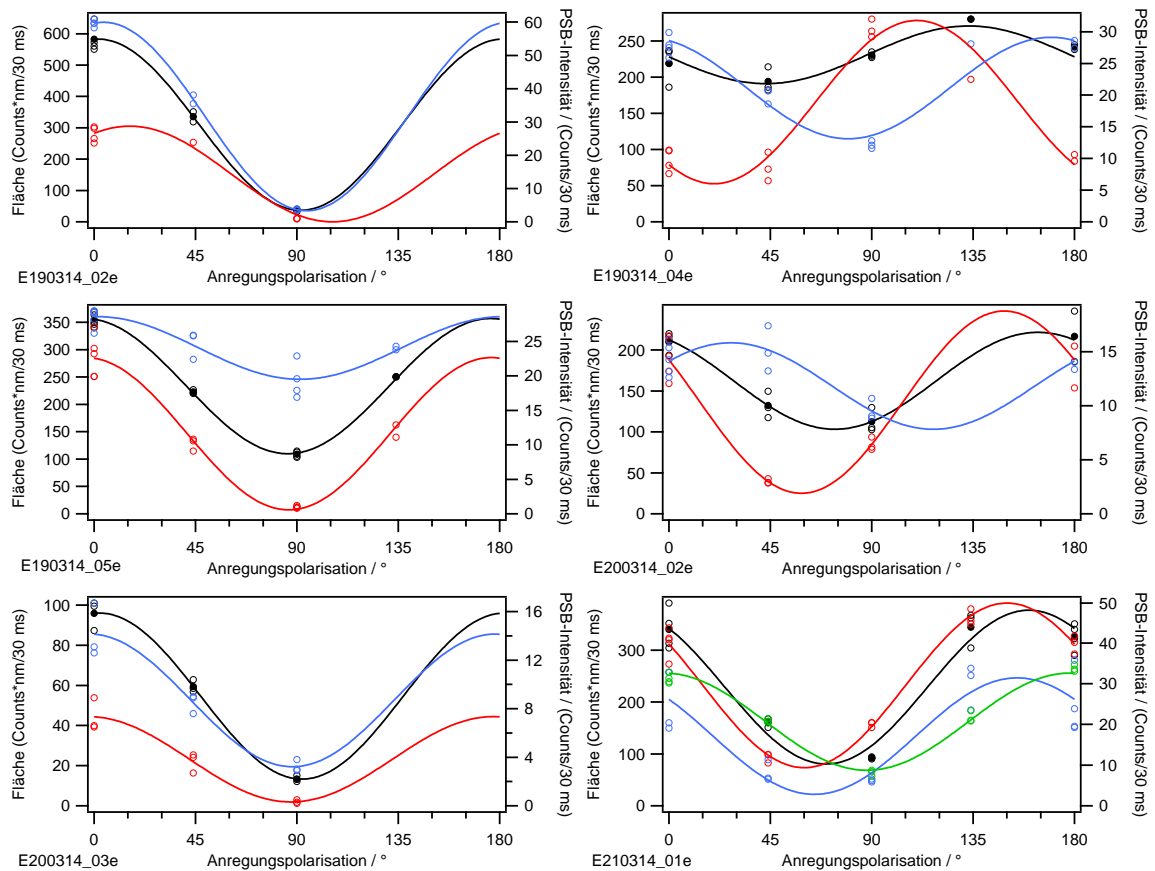
Schließlich wurde die Verbindung HBC-6PMI erstmals bei 1,2 K spektroskopisch untersucht. Bei dieser Verbindung ist eine selektive Anregung sowohl des HBC-Kerns als auch der PMI-Peripherie möglich. Experimente unter Anregung des HBCs erlaubten aufgrund von effizientem EET von HBC zu PMI eine direkte Beobachtung der HBC-Triplettlebensdauer anhand von Auszeiten der PMI-Fluoreszenz. Derartige Untersuchungen waren bereits bei Raumtemperatur durchgeführt worden [60]. Aufgrund der Aufspaltung der Triplet-Subniveaus und ihrer thermischen Isolation bei 1,2 K wird eine Erhöhung der Triplettlebensdauer gegenüber dem bei Raumtemperatur bestimmten Wert [60] vermutet, was nun im Rahmen dieser Arbeit ansatzweise bestätigt werden konnte.

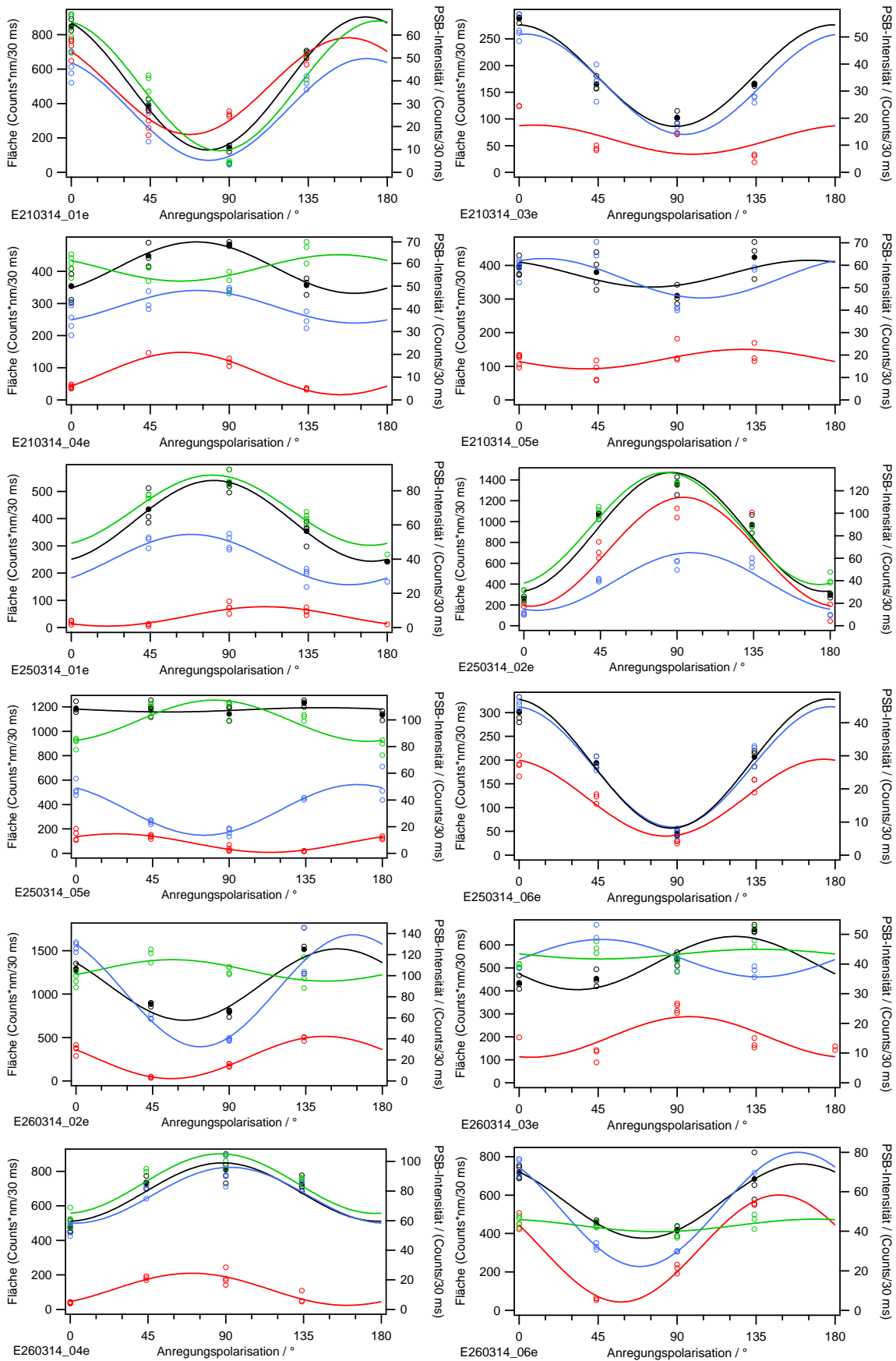
Darüber hinaus wurden Untersuchungen mithilfe von Fluoreszenz-Emissions- und -anregungsspektroskopie durchgeführt, bei denen die PMI-Peripherie selektiv angeregt wurde. Wie bei konjugierten Polymeren findet bei tiefen Temperaturen effizienter EET (mehrheitlich) zu einem einzelnen niederenergetischen PMI-Chromophor statt. Die Verbindung besitzt interessanterweise einige starke Gemeinsamkeiten speziell mit MEH-PPV – u. a. dieselbe geringe Wahrscheinlichkeit von 10 % für das Auftreten von ZPLs in Emissionsspektren bei 1,2 K. Diese wird wie bei MEH-PPV auf das permanente Dipolmoment der Chromophore zurückgeführt. Daneben gewährte die Anregungsspektroskopie auch bei dieser Verbindung einen direkten Zugang zu EET-Zeiten, die in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen auf Grund-

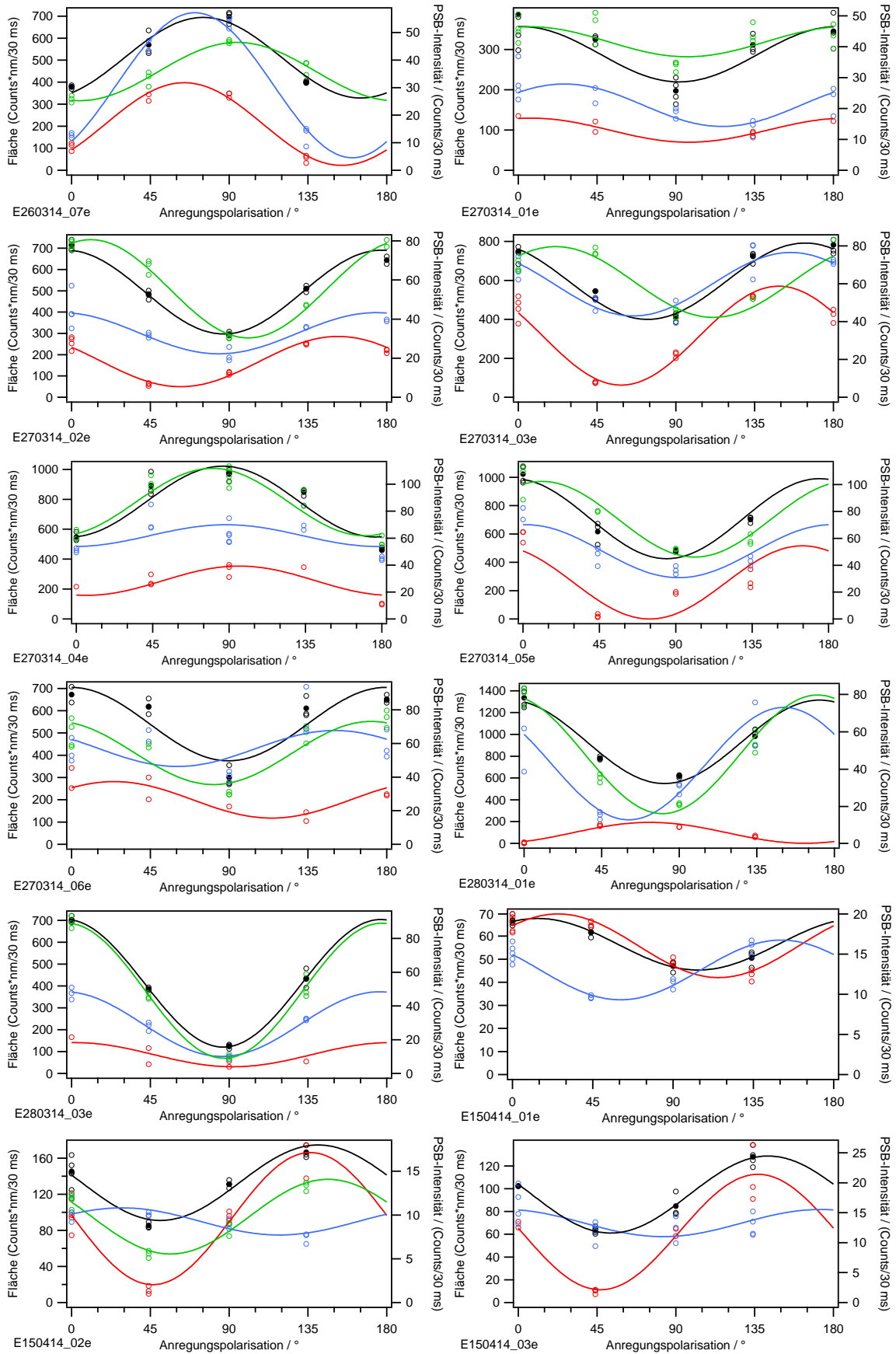
lage der Förster-Theorie stehen. Besonders hervorzuheben ist, dass in Analogie zu den Beobachtungen bei MEH-PPV selbst mittels Anregungsspektroskopie in keinem Falle eine den Erwartungen entsprechende Anzahl von (6 PMI-) Chromophoren aufgespürt werden konnte. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass auch bei MEH-PPV die geringe Anzahl beobachteter Donoren eine Folge der starken Elektron-Phonon-Kopplung (und von spektraler Diffusion) und nicht, wie vorgeschlagen, von „dunklen“ Regionen (die einer Löschung der Fluoreszenz unterliegen) innerhalb von Polymerketten ist [147]. Weitere Experimente an neuen multichromophoren Modellsystemen, die (anstelle von starker) schwacher Elektron-Phonon-Kopplung unterliegen und folglich eine hohe Häufigkeit für ZPLs aufweisen, könnten weitere Einblicke gewähren.

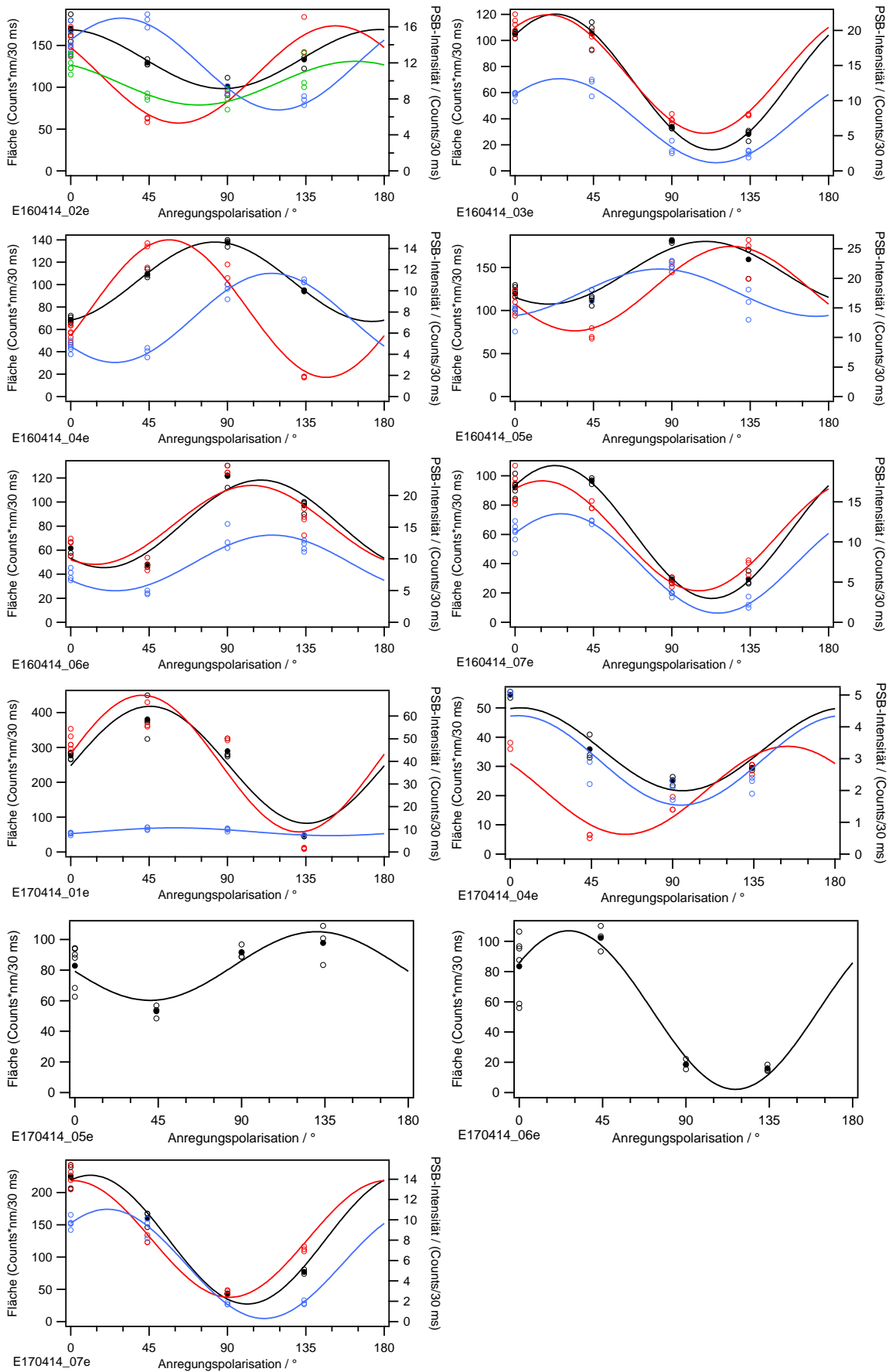
Anhang: Anregungsmodulationen von Mw4 auf Glimmer

Spincoating aus Toluol-Lösung

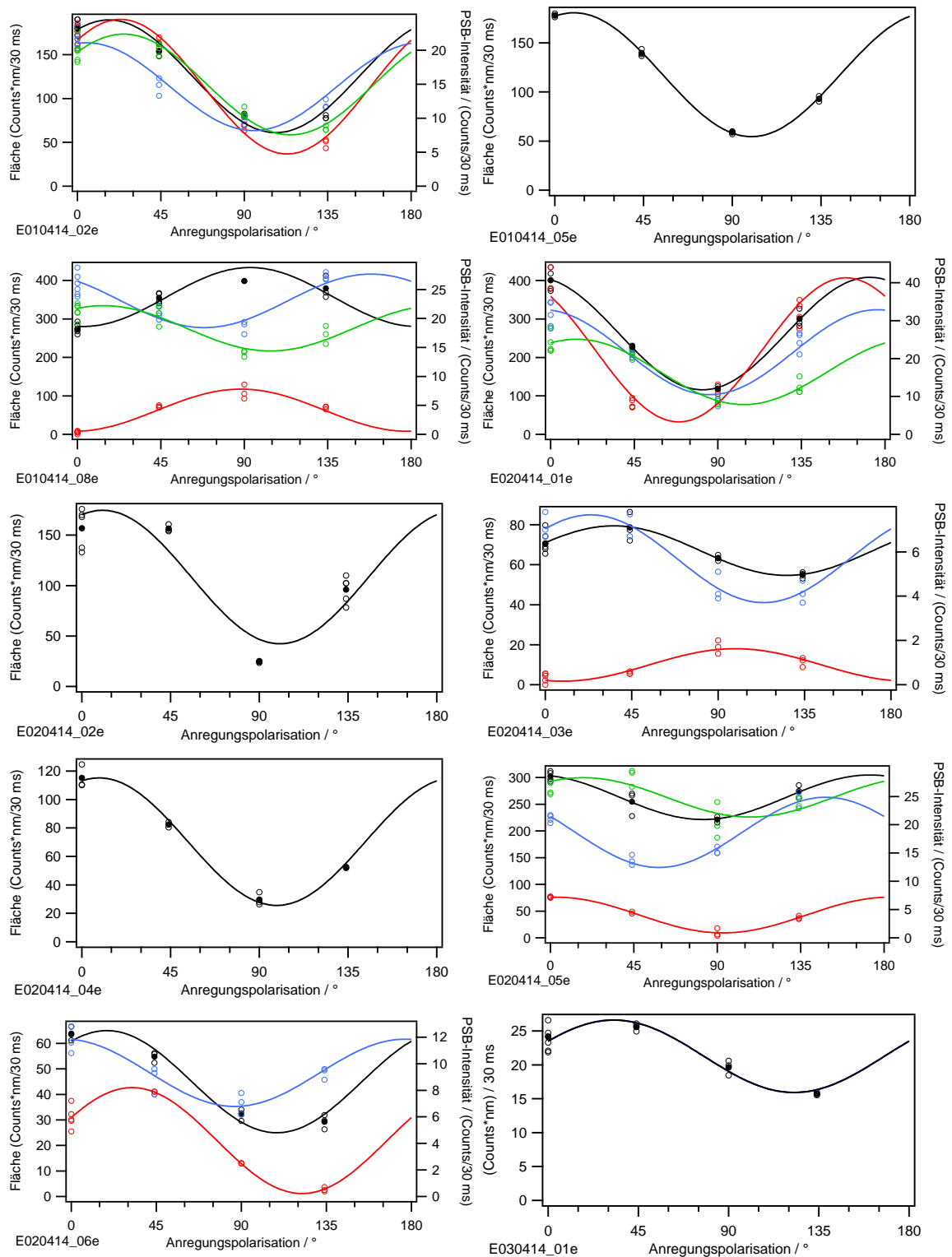


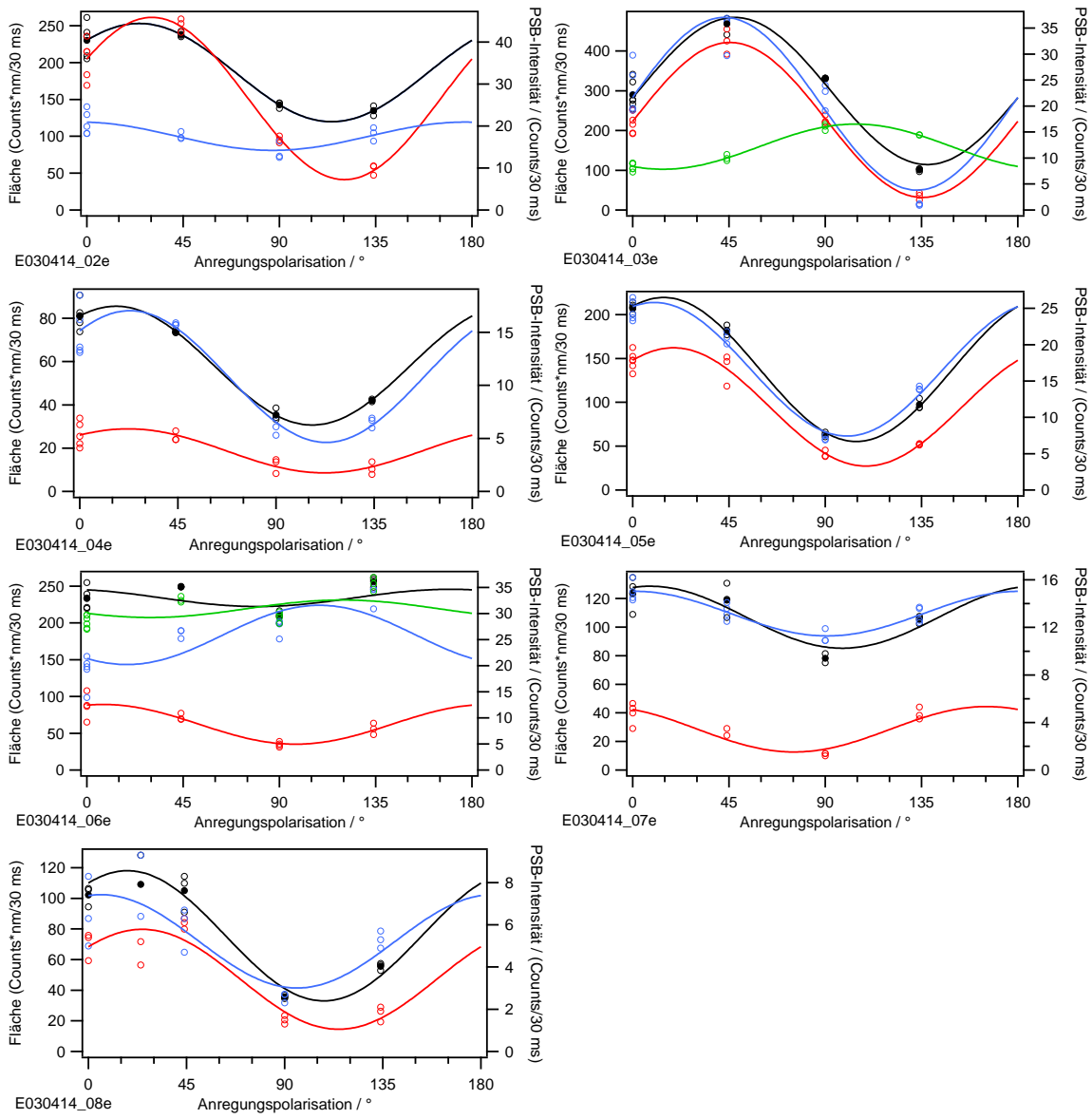






Spincoating aus Chloroform-Lösung





Literaturverzeichnis

- [1] R. L. Carroll, C. B. Gorman: *The genesis of molecular electronics*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4379–4400.
- [2] S. R. Forrest: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [3] LG Electronics, *Produkte: LG 77EC980V*, <http://www.lg.com/de/tv/lg-77EC980V>, Abgerufen: 24.11.2015.
- [4] C. W. Tang, S. A. Vanslyke: *Organic Electroluminescent Diodes*. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [5] C. W. Tang: *Two-Layer Organic Photovoltaic Cell*. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop: *Solar cell efficiency tables (version 46)*. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2015**, *23*, 805–812.
- [7] Heliatek GmbH, Dresden, *HeliaFilm® Anwendungen*, <http://www.heliatek.com/de/anwendungen>, Abgerufen: 20.08.2015.
- [8] Q. Gan, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi: *Plasmonic-enhanced organic photovoltaics: breaking the 10% efficiency barrier*. *Adv Mater* **2013**, *25*, 2385–96.
- [9] B. Kippelen, J.-L. Brédas: *Organic photovoltaics*. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251–261.
- [10] B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren: *Principles of phosphorescent organic light emitting devices*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 1719–1758.
- [11] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo: *White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency*. *Nature* **2009**, *459*, 234–8.
- [12] H. Sirringhaus: *25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon*. *Adv Mater* **2014**, *26*, 1319–35.
- [13] M. Mas-Torrent, C. Rovira: *Novel small molecules for organic field-effect transistors: towards processability and high performance*. *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 827–38.
- [14] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo: *Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review*. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 8612–28.

- [15] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull: *Organic semiconductor lasers*. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1272–1295.
- [16] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger: *Synthesis of electrically conducting organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x*. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1977**, 578–580.
- [17] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid: *Electrical-conductivity in doped polyacetylene*. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098–1101.
- [18] B. Nordén, E. Krutmeijer, *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers (Advanced Information)*, http://www.kva.se/Documents/Priser/Nobel/2000/sciback_ke_en_00.pdf, Abgerufen: 20.08.2015.
- [19] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes: *Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers*. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [20] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci: *Conjugated polymer-based organic solar cells*. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324–1338.
- [21] A. Facchetti: *Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells*. *Materials Today* **2013**, *16*, 123–132.
- [22] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes: *Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402–428.
- [23] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava: *All-Polymer Field-Effect Transistor realized by Printing Techniques*. *Science* **1994**, *265*, 1684–1686.
- [24] L. H. Chen, D. W. McBranch, H. L. Wang, R. Helgeson, F. Wudl, D. G. Whitten: *Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer*. *PNAS* **1999**, *96*, 12287–12292.
- [25] M. D. McGehee, A. J. Heeger: *Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers*. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655–1668.
- [26] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager: *Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors*. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2537–2574.
- [27] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil: *Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture*. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4971–5003.
- [28] W. E. Moerner, L. Kador: *Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid*. *Physical Review Letters* **1989**, *62*, 2535–2538.
- [29] M. Orrit, J. Bernard: *Single pentacene molecules detected by fluorescence*

- excitation in a para-terphenyl crystal. *Physical Review Letters* **1990**, *65*, 2716–2719.
- [30] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus: *Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface*. *Science* **1996**, *272*, 255–258.
- [31] D. A. Vanden Bout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara: *Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. *Science* **1997**, *277*, 1074–1077.
- [32] J. G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, J. Feldmann: *Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules*. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 267403.
- [33] Z. H. Yu, P. F. Barbara: *Low-temperature single-molecule spectroscopy of MEH-PPV conjugated polymer molecules*. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11321–11326.
- [34] C. Rønne, J. Trägårdh, D. Hessman, V. Sundström: *Temperature effect on single chain MEH-PPV spectra*. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 40–45.
- [35] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf: *A universal picture of chromophores in pi-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy*. *PNAS* **2004**, *101*, 14695–14700.
- [36] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton, J. Feldmann: *Counting chromophores in conjugated polymers*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1520–1525.
- [37] F. Schindler, J. M. Lupton: *Single chromophore spectroscopy of MEH-PPV: Homing-in on the elementary emissive species in conjugated polymers*. *Chemphyschem* **2005**, *6*, 926–934.
- [38] F. A. Feist, G. Tommaseo, T. Basché: *Observation of very narrow linewidths in the fluorescence excitation spectra of single conjugated polymer chains at 1.2 K*. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 208301.
- [39] J. Yu, D. H. Hu, P. F. Barbara: *Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O-2 quenching*. *Science* **2000**, *289*, 1327–1330.
- [40] D. Y. Kim, J. K. Grey, P. F. Barbara: *A detailed single molecule spectroscopy study of the vibronic states and energy transfer pathways of the conjugated polymer MEH-PPV*. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 336–345.
- [41] F. A. Feist, T. Basché: *Fluorescence excitation and emission spectroscopy on single MEH-PPV chains at low temperature*. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9700–9708.
- [42] Y. Ebihara, S. Habuchi, M. Vacha: *Conformation-dependent Room-temperature*

- Emission Spectra of Single MEH-PPV Chains in Different Polymer Matrices. Chemistry Letters* **2009**, *38*, 1094–1095.
- [43] F. A. Feist, M. F. Zickler, T. Basché: *Origin of the Red Sites and Energy Transfer Rates in Single MEH-PPV Chains at Low Temperature. ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1499–1508.
- [44] F. A. Feist: *Untersuchungen zur Photophysik einzelner konjugierter Polymerketten bei tiefen Temperaturen*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, *Dissertation*, **2010**.
- [45] A. Köhler, S. T. Hoffmann, H. Bässler: *An Order-Disorder Transition in the Conjugated Polymer MEH-PPV. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11594–601.
- [46] R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basché: *Energy transfer rates and pathways of single donor chromophores in a multichromophoric dendrimer built around a central acceptor core. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14364–14365.
- [47] R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché: *Electronic excitation energy transfer between two single molecules embedded in a polymer host. Physical Review Letters* **2007**, *98*, 047802.
- [48] G. Hinze, R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché: *Intramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy. J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124516.
- [49] D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky, P. F. Barbara: *Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. Nature* **2000**, *405*, 1030–1033.
- [50] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, U. Scherf: *Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy. Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1183–1185.
- [51] K. Becker, J. M. Lupton: *Efficient light harvesting in dye-endcapped conjugated polymers probed by single molecule spectroscopy. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6468–6479.
- [52] M. Forster, D. Thomsson, P. R. Hania, I. G. Scheblykin: *Redistribution of emitting state population in conjugated polymers probed by single-molecule fluorescence polarization spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 761–766.
- [53] T. Adachi, J. Brazard, P. Chokshi, J. C. Bolinger, V. Ganesan, P. F. Barbara: *Highly Ordered Single Conjugated Polymer Chain Rod Morphologies. J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20896–20902.
- [54] M. Traub, T. Adachi, J. Brazard, S. Ghosh, G. Lakhwani, J. Vogelsang, R. Zhang, J. Bolinger, D. Vanden Bout, P. Barbara: *Uncovering structure*

- and energy transfer in conjugated polymers with single molecule fluorescence microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *242*, 9941–9947.
- [55] J. Vogelsang, J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara: *Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2257–2261.
- [56] H. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, P.-O. Larsson, I. G. Scheblykin: *Fluorescence Blinking, Exciton Dynamics, and Energy Transfer Domains in Single Conjugated Polymer Chains*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7042–7051.
- [57] D. Thomsson, H. Z. Lin, I. G. Scheblykin: *Correlation Analysis of Fluorescence Intensity and Fluorescence Anisotropy Fluctuations in Single-Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymers*. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 897–904.
- [58] G. Bounos, S. Ghosh, A. K. Lee, K. N. Plunkett, K. H. DuBay, J. C. Bolinger, R. Zhang, R. A. Friesner, C. Nuckolls, D. R. Reichman, P. F. Barbara: *Controlling chain conformation in conjugated polymers using defect inclusion strategies*. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 10155–60.
- [59] M. C. Traub, K. H. DuBay, S. E. Ingle, X. J. Zhu, K. N. Plunkett, D. R. Reichman, D. A. Vanden Bout: *Chromophore-Controlled Self-Assembly of Highly Ordered Polymer Nanostructures*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2520–2524.
- [60] B. Fückel, G. Hinze, J. Wu, K. Müllen, T. Basché: *Probing the electronic state of a single coronene molecule by the emission from proximate fluorophores*. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 938–45.
- [61] F. P. Diehl: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylenefarbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände*. Mainz, Johannes Gutenberg - Universität, *Dissertation*, **2011**.
- [62] J. Friedrich, D. Haarer: *Photochemical Hole Burning: A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 113–140.
- [63] K. K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids*, Plenum Press, New York, **1970**.
- [64] W. E. Moerner, *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, Springer, Berlin, **1988**.
- [65] C. Curutchet, F. A. Feist, B. Van Averbeke, B. Mennucci, J. Jacob, K. Müllen, T. Basché, D. Beljonne: *Superexchange-mediated electronic energy transfer in a model dyad*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 7378–7385.
- [66] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma: *Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses*. *Philos Mag* **1972**, *25*, 1–9.
- [67] W. A. Phillips: *Tunnelling States in Amorphous Solids*. *Journal of Low Temperature Physics* **1972**, *7*, 351–360.

- [68] S. Mais: *Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 Kelvin und Raumtemperatur*. München, Ludwig-Maximilians-Universität, *Dissertation*, **2000**.
- [69] E. Barkai, R. Silbey, G. Zumofen: *Transition from simple to complex behavior of single molecule line shapes in disordered condensed phase*. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5853–5867.
- [70] E. Barkai, Y. Jung, R. Silbey: *Theory of single-molecule spectroscopy: beyond the ensemble average*. *Annu Rev Phys Chem* **2004**, *55*, 457–507.
- [71] W. E. Moerner, T. Basché: *Optische Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern*. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 537–557.
- [72] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit: *Ten years of single-molecule spectroscopy*. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1–16.
- [73] W. E. Moerner: *A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry, and biophysics*. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 910–927.
- [74] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, F. De Schryver: *Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278–9288.
- [75] B. Fückel: *Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer*. Johannes Gutenberg - Universität, *Dissertation*, **2009**.
- [76] T. Wilson, *Confocal Microscopy*, Academic Press, London, **2004**.
- [77] P. Selényi: *Wide-Angle Interferences and the Nature of the Elementary Light Sources*. *Physical Review* **1939**, *56*, 477–479.
- [78] M. Chandross, S. Mazumdar, M. Liess, P. A. Lane, Z. V. Vardeny, M. Hamaguchi, K. Yoshino: *Optical absorption in the substituted phenylene-based conjugated polymers: Theory and experiment*. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 1486–1496.
- [79] T. W. Hagler, K. Pakbaz, A. J. Heeger: *Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p -phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene: Polarization anisotropy, the off-axis dipole moment, and excited-state delocalization*. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 10968–10975.
- [80] K. Becker, E. Da Como, J. Feldmann, F. Scheliga, E. T. Csanyi, S. Tretiak, J. M. Lupton: *How chromophore shape determines the spectroscopy of phenylene-vinylenes: origin of spectral broadening in the absence of aggregation*. *The journal of physical chemistry. B* **2008**, *112*, 4859–64.
- [81] B. Fückel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauß, T. Basché: *Flexibility of phenylene oligomers revealed by single molecule spectroscopy*. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144903.

- [82] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 3. Aufl., **2006**.
- [83] O. Mirzov, R. Bloem, P. R. Hania, D. Thomsson, H. Z. Lin, I. G. Scheblykin: *Polarization Portraits of Single Multichromophoric Systems: Visualizing Conformation and Energy Transfer*. *Small* **2009**, 5, 1877–1888.
- [84] R. Camacho, D. Thomsson, D. Yadav, I. G. Scheblykin: *Quantitative characterization of light-harvesting efficiency in single molecules and nanoparticles by 2D polarization microscopy: Experimental and theoretical challenges*. *Chem Phys* **2012**, 406, 30–40.
- [85] C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché: *Three-dimensional orientational colocalization of individual donor-acceptor pairs*. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 10867–10870.
- [86] J. T. Fourkas: *Rapid determination of the three-dimensional orientation of single molecules*. *Optics Letters* **2001**, 26, 211–213.
- [87] S. Habuchi, T. Oba, M. Vacha: *Multi-beam single-molecule defocused fluorescence imaging reveals local anisotropic nature of polymer thin films*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 6970–6976.
- [88] J. Hohlbein, C. G. Hübner: *Simple scheme for rapid three-dimensional orientation determination of the emission dipole of single molecules*. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121104.
- [89] Y. Ebihara, M. Vacha: *A method for determining the absorption ellipsoid of single conjugated polymer molecules and single luminescent nanoparticles*. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 244710.
- [90] Y. Ebihara, M. Vacha: *Relating conformation and photophysics in single MEH-PPV chains*. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12575–12578.
- [91] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [92] J. L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. dos Santos, Z. G. Shuai: *Excited-state electronic structure of conjugated oligomers and polymers: A quantum-chemical approach to optical phenomena*. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 267–276.
- [93] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn: *Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers*. *Acta Polymerica* **1997**, 48, 379–384.
- [94] J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf: *Optical bandgaps of pi-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory*. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 173–191.
- [95] J. Torras, J. Casanovas, C. Aleman: *Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the pi-Conjugated Polymer Limit*. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7571–7583.

- [96] W. Kuhn: *Über Das Absorptionsspektrum Der Polyene*. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1780–1799.
- [97] T. Förster: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. *Annalen der Physik* **1948**, *2*, 55–75.
- [98] B. Fückel, A. Köhn, M. E. Harding, G. Diezemann, G. Hinze, T. Basché, J. Gauß: *Theoretical investigation of electronic excitation energy transfer in bichromophoric assemblies*. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, –.
- [99] D. L. Dexter: *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- [100] M. Kasha, H. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi: *The exciton model in molecular spectroscopy*. *Pure Appl Chem* **1965**, *11*, 371–392.
- [101] F. C. Spano, C. Silva: *H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors*. *Annu Rev Phys Chem* **2014**, *65*, 477–500.
- [102] H. Yamagata, F. C. Spano: *Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies: The HJ-aggregate model*. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184901.
- [103] Y. J. Lee, D. Y. Kim, J. K. Grey, P. F. Barbara: *Variable temperature single-molecule dynamics of MEH-PPV*. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2404–2409.
- [104] J. K. Grey, D. Y. Kim, C. L. Donley, W. L. Miller, J. S. Kim, C. Silva, R. H. Friend, P. F. Barbara: *Effect of temperature and chain length on the bimodal emission properties of single polyfluorene copolymer molecules*. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18898–18903.
- [105] T. Huser, M. Yan, L. J. Rothberg: *Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics*. *PNAS* **2000**, *97*, 11187–11191.
- [106] Y. J. Lee, D. Y. Kim, P. F. Barbara: *Effect of sample preparation and excitation conditions on the single molecule spectroscopy of conjugated polymers*. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9739–9742.
- [107] H. Lin, R. P. Hania, R. Bloem, O. Mirzov, D. Thomsson, I. G. Scheblykin: *Single chain versus single aggregate spectroscopy of conjugated polymers. Where is the border?*. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2010**, *12*, 11770–7.
- [108] P. F. Barbara, A. J. Gesquiere, S. J. Park, Y. J. Lee: *Single-molecule spectroscopy of conjugated polymers*. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 602–610.
- [109] J. K. Grey, D. Y. Kim, B. C. Norris, W. L. Miller, P. F. Barbara: *Size-dependent spectroscopic properties of conjugated polymer nanoparticles*. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25568–25572.
- [110] Y. Tian, M. V. Kuzimenkova, J. Halle, M. Wojdyr, A. Diaz de Zerio Mendaza, P.-O. Larsson, C. Müller, I. G. Scheblykin: *Molecular Weight Determination by Counting Molecules*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 923–927.

- [111] M. F. Zickler: *Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie von MEH-PPV-Ketten*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, *Diplomarbeit*, **2010**.
- [112] C. De Leener, E. Hennebicq, J. C. Sancho-Garcia, D. Beljonne: *Modeling the Dynamics of Chromophores in Conjugated Polymers: The Case of Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl)oxy 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)*. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1311–1322.
- [113] T. Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz: *Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions*. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068–4078.
- [114] C. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treemanekarn, Y. Li: *Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics*. *Macromol.* **2001**, *34*, 2346–2352.
- [115] P. Wang, C. M. Cuppoletti, L. J. Rothberg: *Bimodal inhomogeneity in conjugated polymer spectroscopy: Experimental tests of a two conformation model*. *Synthetic Metals* **2003**, *137*, 1461–1463.
- [116] S. T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler: *What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers?*. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17037–17048.
- [117] H. Yamagata, N. J. Hestand, F. C. Spano, A. Köhler, C. Scharsich, S. T. Hoffmann, H. Bässler: *The red-phase of poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV): A disordered HJ-aggregate*. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 114903.
- [118] F. Panzer, H. Bässler, R. Lohwasser, M. Thelakkat, A. Köhler: *The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order–Disorder Transition in Poly(3-hexylthiophene)*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2742–2747.
- [119] F. Kulzer: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*. Johannes Gutenberg - Universität, *Dissertation*, **2000**.
- [120] T. Christ: *Einzelmolekülspektroskopie zwischen 1.4 K und Raumtemperatur - Untersuchungen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen sowie zur Photooxidation von Terrylen*. Johannes Gutenberg - Universität, *Dissertation*, **2002**.
- [121] Coherent, *899 Ring Laser Dye Fact Sheets*.
- [122] Coherent, *Model 240 Spectrum Analyzer Operator Manual*.
- [123] T. Ha, T. A. Laurence, D. S. Chemla, S. Weiss: *Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6839–6850.
- [124] S. W. J. Stöttinger: *In Vorbereitung*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, *Dissertation*, **2016**.

- [125] J. Jacob, S. Sax, T. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen: *Ladder-type pentaphenylenes and their polymers: Efficient blue-light emitters and electron-accepting materials via a common intermediate*. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987–6995.
- [126] M. F. Zickler, F. A. Feist, J. Jacob, K. Müllen, T. Basché: *Single molecule studies of a ladder type conjugated polymer: vibronic spectra, line widths, and energy transfer*. *Macromol Rapid Commun* **2015**, *36*, 1096–1102.
- [127] J. S. Wu, J. Q. Qu, N. Tchebotareva, K. Mullen: *Hexa-peri-hexabenzocoronene/perylenedicarboxymonoimide and diimide dyads as models to study intramolecular energy transfer*. *Tetrahedron Lett* **2005**, *46*, 1565–1568.
- [128] F. A. Feist, G. Tommaseo, T. Basché: *Single-Molecule Spectroscopy of MEH-PPV Polymer Molecules in Different Host Matrices*. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11484–11490.
- [129] M. Haase: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Ry-lendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, *Dissertation*, **2010**.
- [130] T. Pauck, H. Bässler, J. Grimme, U. Scherf, K. Müllen: *A comparative site-selective fluorescence study of ladder-type para-phenylene oligomers and oligo-phenylenevinylenes*. *Chem Phys* **1996**, *210*, 219–227.
- [131] S. Wachsmann-Hogiu, L. A. Peteanu, L. A. Liu, D. J. Yaron, J. Wildeman: *The effects of structural and microenvironmental disorder on the electronic properties of poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexoxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) and related oligomers*. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5133–5143.
- [132] O. Mirzov, I. G. Scheblykin: *Photoluminescence spectra of a conjugated polymer: from films and solutions to single molecules*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 5569–5576.
- [133] R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh: *Aggregation quenching of luminescence in electroluminescent conjugated polymers*. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394–2398.
- [134] P. Urbánek, I. Kuřitka, S. Daniš, J. Toušková, J. Toušek: *Thickness threshold of structural ordering in thin MEH-PPV films*. *Polymer* **2014**, *55*, 4050–4056.
- [135] Y. F. Huang, Y. J. Shiu, J. H. Hsu, S. H. Lin, A. C. Su, K. Y. Peng, S. A. Chen, W. S. Fann: *Aggregate versus excimer emissions from poly(2,5-di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene)*. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5533–5540.
- [136] J. H. Hsu, W. S. Fann, P. H. Tsao, K. R. Chuang, S. A. Chen: *Fluorescence from conjugated polymer aggregates in dilute poor solution*. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2375–2380.
- [137] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, R. H. Friend, S. C. Moratti,

- A. B. Holmes: *Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. Synthetic Metals* **1997**, *84*, 497–500.
- [138] M. W. Wu, E. M. Conwell: *Effect of interchain coupling on conducting polymer luminescence: Excimers in derivatives of poly(phenylene vinylene). Phys Rev B* **1997**, *56*, 10060–10062.
- [139] E. M. Conwell, J. Perlstein, S. Shaik: *Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives. Phys Rev B* **1996**, *54*, R2308–R2310.
- [140] O. Mirzov, T. Pullerits, F. Cichos, C. von Borczyskowski, I. G. Scheblykin: *Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature. Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 317–321.
- [141] K. M. Gaab, C. J. Bardeen: *Wavelength and temperature dependence of the femtosecond pump-probe anisotropies in the conjugated polymer MEH-PPV: Implications for energy-transfer dynamics. J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4619–4626.
- [142] T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert: *Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. Science* **2000**, *288*, 652–656.
- [143] T. Unger, F. Panzer, C. Consani, F. Koch, T. Brixner, H. Bässler, A. Köhler: *Ultrafast Energy Transfer between Disordered and Highly Planarized Chains of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). ACS Macro Lett* **2015**, *4*, 412–416.
- [144] C. Consani, F. Koch, F. Panzer, T. Unger, A. Köhler, T. Brixner: *Relaxation dynamics and exciton energy transfer in the low-temperature phase of MEH-PPV. The Journal of chemical physics* **2015**, *142*, 212429.
- [145] D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G. D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen, J. L. Brédas: *Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers. PNAS* **2002**, *99*, 10982–10987.
- [146] T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basché: *Frequency selective excitation of single chromophores within shape-persistent multichromophoric dendrimers. Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 878–885.
- [147] H. Z. Lin, Y. X. Tian, K. Zapadka, G. Persson, D. Thomsson, O. Mirzov, P. O. Larsson, J. Widengren, I. G. Scheblykin: *Fate of excitations in conjugated polymers: Single-molecule spectroscopy reveals nonemissive "dark" regions in MEH-PPV individual chains. Nano Lett* **2009**, *9*, 4456–4461.
- [148] R. Camacho, D. Thomsson, G. Sforazzini, H. L. Anderson, I. G. Scheblykin: *Inhomogeneous Quenching as a Limit of the Correlation Between Fluorescence Polarization and Conformation of Single Molecules. J Phys Chem Lett* **2013**, *4*, 1053–1058.

- [149] D. Thomsson, R. Camacho, Y. X. Tian, D. Yadav, G. Sforazzini, H. L. Anderson, I. G. Scheblykin: *Cyclodextrin Insulation Prevents Static Quenching of Conjugated Polymer Fluorescence at the Single Molecule Level*. *Small* **2013**, *9*, 2619–2627.
- [150] D. Sahoo, K. Sugiyasu, Y. X. Tian, M. Takeuchi, I. G. Scheblykin: *Effect of Conjugated Backbone Protection on Intrinsic and Light-Induced Fluorescence Quenching in Polythiophenes*. *Chem Mater* **2014**, *26*, 4867–4875.
- [151] S. Habuchi, S. Onda, M. Vacha: *Molecular weight dependence of emission intensity and emitting sites distribution within single conjugated polymer molecules*. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 1743–53.
- [152] R. Hildner, L. Winterling, U. Lemmer, U. Scherf, J. Köhler: *Single-Molecule Spectroscopy on a Ladder-Type Conjugated Polymer: Electron-Phonon Coupling and Spectral Diffusion*. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2524–2534.
- [153] D. Wang, Y. Yuan, Y. Mardiyati, C. Bubeck, K. Koynov: *From Single Chains to Aggregates, How Conjugated Polymers Behave in Dilute Solutions*. *Macromol.* **2013**, *46*, 6217–6224.
- [154] T. Huser, M. Yan: *Solvent-related conformational changes and aggregation of conjugated polymers studied by single molecule fluorescence spectroscopy*. *J Photoch Photobio A* **2001**, *144*, 43–51.
- [155] B. J. Schwartz: *Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 141–172.
- [156] R. Hildner, U. Lemmer, U. Scherf, M. van Heel, J. Köhler: *Revealing the electron-phonon coupling in a conjugated polymer by single-molecule spectroscopy*. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1978–1982.
- [157] F. Laquai, A. K. Mishra, M. R. Ribas, A. Petrozza, J. Jacob, L. Akcelrud, K. Müllen, R. H. Friend, G. Wegner: *Photophysical properties of a series of poly (ladder-type phenylene)s*. *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 3231–3240.
- [158] L. Cuff, M. Kertesz, U. Scherf, K. Müllen: *Interpretation of the Vibrational-Spectra of Planarized Poly-P-Phenylene*. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 683–684.
- [159] J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, J. Feldmann: *Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. *Phys Rev B* **2004**, *70*, 035205.
- [160] S. Karabunarliev, E. R. Bittner, M. Baumgarten: *Franck-Condon spectra and electron-libration coupling in para-polyphenyls*. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5863–5870.
- [161] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf: *The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials*. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374–378.

- [162] L. Romaner, A. Pogantsch, P. S. de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List: *The origin of green emission in polyfluorene-based conjugated polymers: On-chain defect fluorescence*. *Adv Funct Mater* **2003**, *13*, 597–601.
- [163] P. E. Keivanidis, J. Jacob, L. Oldridge, P. Sonar, B. Carbonnier, S. Balushev, A. C. Grimsdale, K. Mullen, G. Wegner: *Photophysical characterization of light-emitting poly(indenofluorene)s*. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650–1660.
- [164] L. L. Liu, S. Qiu, B. L. Wang, H. Wang, Z. Q. Xie, Y. G. Ma: *Morphology and Optical Properties of Fluorene-Based Ladder-type Poly(para-phenylenes): Origin of Low-Energy Emission*. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5799–5804.
- [165] Y. Honmou, S. Hirata, H. Komiyama, J. Hiyoshi, S. Kawauchi, T. Iyoda, M. Vacha: *Single-molecule electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene unveils the photophysics behind the green emission band*. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8.
- [166] H. Wiesenhofer, E. Zojer, E. J. W. List, U. Scherf, J. L. Brédas, D. Beljonne: *Molecular Origin of the Temperature-Dependent Energy Migration in a Rigid-Rod Ladder-Phenylene Molecular Host*. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 310–314.
- [167] M. A. Biasutti, J. Rommens, A. Vaes, S. De Feyter, F. D. De Schryver, P. Herwig, K. Müllen: *Photophysical properties of a new class of discotic liquid crystalline compounds: Hexa (dodecyl) hexa peri benzyl coronene*. *B Soc Chim Belg* **1997**, *106*, 659–664.
- [168] C. Bräuchle: *Symmetry Distortions and Pseudo-Jahn-Teller Effect of Peri-Hexabenzocoronene and Cata-Hexabenzocoronene in Their Triplet-States as Observed by Odmr Techniques*. *Chem Phys* **1982**, *67*, 97–109.
- [169] F. A. Feist, *Persönliche Mitteilung: Bericht über die Untersuchung von einzelnen hp-PMI-Molekülen bei tiefen Temperaturen*, **2007**.
- [170] F. A. Feist: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung des Energietransfers in einer Donor-Akzeptor-Diade bei tiefen Temperaturen*. Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, *Diplomarbeit*, **2006**.
- [171] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Hermann, K. Müllen: *Photophysical study of a multi-chromophoric dendrimer by time-resolved fluorescence and femtosecond transient absorption spectroscopy*. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1–9.
- [172] F. P. Diehl, C. Roos, H. C. Jankowiak, R. Berger, A. Kohn, G. Diezemann, T. Basche: *Combined Experimental and Theoretical Study of the Vibronic Spectra of Perylenecarboximides*. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1638–1647.
- [173] T. Q. Nguyen, J. Wu, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz: *Control of energy transport in conjugated polymers using an ordered mesoporous silica matrix*. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 609–611.

- [174] M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché: *Exponential and power-law kinetics in single-molecule fluorescence intermittency*. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10445–10450.
- [175] M. Haase, C. G. Hübner, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché: *Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 1776–1785.
- [176] R. Beck: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der Fluoreszenzdy-
namik von Perylendiimid bei 1,2 K und Raumtemperatur*. Mainz, Johannes
Gutenberg-Universität, *Diplomarbeit*, **2011**.
- [177] J. Schmidt, D. A. Antheunis, J. H. Van der Waals: *Dynamics of Populating and
Depopulating Phosphorescent Triplet State as Studied by Microwave Induced
Delayed Phosphorescence*. *Mol Phys* **1971**, *22*, 1–17.
- [178] B. El Hamaoui, F. Laquai, S. Balushev, J. S. Wu, K. Müllen: *A phosphore-
scent hexa-peri-hexabenzocoronene platinum complex and its time-resolved
spectroscopy*. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1182–1186.

Veröffentlichungen

1. F. A. Feist, M. F. Zickler, T. Basché: *Origin of the Red Sites and Energy Transfer Rates in Single MEH-PPV Chains at Low Temperature*. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1499–1508.
2. M. F. Zickler, F. A. Feist, J. Jacob, K. Müllen, T. Basché: *Single Molecule Studies of a Ladder Type Conjugated Polymer: Vibronic Spectra, Line Widths, and Energy Transfer*. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1096–1102.

Tagungsbeiträge

1. F. A. Feist, M. F. Zickler, T. Basché: *Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single MEH-PPV Chains at 1.2 K: On the Nature of “Red” Sites and Determination of Energy Transfer Times*, Poster auf der Konferenz „Light Harvesting Processes“, April 2011, Kloster Banz (Bad Staffelstein).
2. F. A. Feist, M. F. Zickler, T. Basché: *Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Single MEH-PPV Chains at 1.2 K: On the Nature of “Red” Sites and Determination of Energy Transfer Times*, Poster auf der Konferenz „HBSM – Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies“, August 2012, Tübingen.