

Oleksandr Yampolsky

Einzelmolekülspektroskopie an Rylendiimiden und
einigen Derivaten

Dissertation

Mainz, 2024

„Einzelmolekülspektroskopie an
Rylendiimiden und einigen Derivaten“

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

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

Oleksandr Yampolskyy

Geb. in Donezk, Ukraine

Mainz, 2024

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Basché

2. Gutachter: Prof. Dr. Katja Heinze

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsübersicht

1	Einleitung.....	i
2	Theorie.....	6
2.1	Photophysikalische Grundlagen.....	6
2.1.1	Absorption.....	7
2.1.2	Relaxation.....	10
2.1.3	3-Niveau-System.....	12
2.1.4	4-Niveau-System.....	17
2.1.5	Singlet fission.....	21
2.1.6	Vibronisches Kopplungsmodell.....	29
2.2	Grundlagen optischer Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle.....	34
2.2.1	Konfokale Mikroskopie.....	35
2.2.2	Anforderungen an Einzelmolekülspektroskopie.....	37
3	Experimenteller Aufbau.....	40
3.1	RT-Aufbau.....	40
3.2	TT-Aufbau.....	44
4	Untersuchte Farbstoffe und Probenpräparation.....	48
4.1	Farbstoffe.....	48
4.2	Probenpräparation.....	55
5	Auswertung der Ensemble- und Einzelmolekülmessungen.....	56
5.1	Auswertung der Ensemble-Messungen.....	56
5.2	Auswertung der Einzelmolekül-Messungen.....	57
5.2.1	Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren.....	57
5.2.2	Fluoreszenzzerfallskurve und Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl}	58
5.2.3	Korrelationsfunktion und die k_{23} - und k_{31} -Raten.....	59
5.2.4	Bleichquantenausbeute Y_{bl}	63
5.2.5	Leistungsabhängige Messungen.....	64
6	Ensemble-Charakterisierung.....	64
6.1	Messbedingungen.....	65
6.2	DpNPDI und TDI in Toluol und DCM.....	66
6.3	QDI und QDI-d16 in Toluol.....	70
6.4	PDI und PDI-Dimer in Toluol.....	73
6.5	TDI-Dimer in Toluol.....	75

6.6	DpNPDI-Dimer in Toluol.....	78
7	Einzelmolekül-Charakterisierung.....	82
7.1	DpNPDI und TDI in PMMA und in Zeonex330R.....	83
7.2	QDI und QDI-d16 in PMMA.....	102
7.3	PDI und PDI-Dimer in PMMA.....	113
7.4	TDI-Dimer und TDI in PMMA und in Zeonex330R.....	117
7.4.1	Messungen bei Raumtemperatur: TDI-Dimer in PMMA und in Zeonex330R ..	118
7.4.2	Ein- und mehrstufiges Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle bei RT- Einzelmolekülmessungen.....	129
7.4.3	Messungen im flüssigen Helium bei 1,3 K: TDI-Dimer in Zeonex330R.....	138
7.4.4	Ein- und mehrstufiges Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle bei Einzelmolekülmessungen im flüssigen Helium.....	141
8	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	145
9	Literaturverzeichnis.....	149
Anhang.....		157
A.1: Zur Untersuchung der Einzelmolekül-Farbstoffproben verwendete Setup- Konfigurationen.....		157

1 Einleitung

Rylene sind Farbstoffe, die aus in *peri*-Position miteinander verknüpften Naphthalin-Einheiten bestehen. Der kleinste Vertreter der Rylene, das Perylen, ist schon seit mehr als einem Jahrhundert bekannt. Durch Hinzufügen weiterer Naphthalin-Einheiten werden die höheren Homologen Terrylen und Quaterrylen erhalten (1, 2). Durch chemische Modifikation der Rylene mit Imid-Gruppen zu Bis(dicarboximid)-Derivaten (Rylendiimiden) werden deren Löslichkeit und vor allem chemische Stabilität erhöht (3). Die typischen Vertreter der Rylendiimide wie Perylendiimid (PDI), Terrylendiimid (TDI) und Quaterylendiimid (QDI) wurden ausgiebig untersucht und weisen eine breite Variation der Eigenschaften auf. So verschieben sich mit der Vergrößerung des aromatischen Systems die Absorptions- und Emissionsspektren zu größeren Wellenlängen bei gleichzeitig abnehmender Fluoreszenzquantenausbeute. Während die Fluoreszenzquantenausbeute bei PDI bei ≈ 1 liegt, sinkt sie bei TDI auf ca. 0,73, um dann bei QDI schlagartig auf etwa 0,08 zu fallen. Rylenfarbstoffe finden Anwendung in der Photovoltaik (4–8), in organischen Feldeffekt-Transistoren (8, 9), in lichtemittierenden Photodioden (5), als Laserfarbstoffe (8, 10), optische Schalter (11), fluoreszierende Biomarker (12) und als Quelle für verschränkte Photonen in Quanteninformationswissenschaft (4, 5). Auch wären QDI-Nanopartikel für die Krebsuntersuchung und -behandlung besser geeignet als viele andere photothermische Substanzen (13).

Bei der Untersuchung von Farbstoffen mittels Ensemble-Spektroskopiemethoden geht durch die Ensemble-Mittelung viel Information über einzelne Moleküle verloren. Der Einfluss der Ensemble-Mittelung kann zwar durch die Verkleinerung des untersuchten Molekül-Ensembles verringert werden, wie dies z.B. bei der *persistent spectral hole burning*-Methode (PSHB-Methode) erfolgt (14). Für eine vollständige Aufhebung der Ensemble-Mittelung muss die verwendete Spektroskopiemethode aber in der Lage sein, Probemoleküle einzeln untersuchen zu können. Eine Methode, die genau das erreicht, ist die Einzelmolekülspektroskopie (*single molecule spectroscopy*, SMS) (15).

Im Bereich der SMS haben W. E. Moerner und L. Kador als erste das Absorptionssignal eines einzelnen Pentacen-Moleküls in einem p-Terphenyl-Kristall detektiert (16). Ein Jahr später haben M. Orrit und J. Bernard am gleichen System mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls beobachtet (17). Beide Experimente wurden bei tiefen Temperaturen im flüssigen Helium durchgeführt, um mit einem schmalbandigen Laser die ebenfalls schmalen Nullphononenlinien einzelner Moleküle selektiv anregen zu können (spektrale Selektion). Bei Raumtemperatur ist eine spektrale Selektion aufgrund der homogenen Verbreiterung

der elektronischen Übergänge nicht möglich, weswegen die Moleküle durch starke Verdünnung räumlich voneinander getrennt werden müssen (räumliche Selektion).

Die Einzelmolekülspektroskopie ermöglicht es, die zeitliche Entwicklung molekularer Parameter (wie Emissionswellenlänge oder Fluoreszenzlebensdauer) bei einzelnen Molekülen zu verfolgen. Darüber lassen sich die individuellen Wechselwirkungen der einzelnen Farbstoffmoleküle mit ihrer lokalen Umgebung untersuchen (18), denn die gemessenen molekularen Parameter können sehr empfindlich auf die Veränderung der direkten Umgebung der Farbstoffmoleküle reagieren, womit sie sich zur Untersuchung von z.B. dynamischen Prozessen in Polymeren und Biomolekülen eignen. Das können unter anderem chemische Reaktionen der Farbstoffmoleküle mit ihrer Umgebung wie z.B. Oxidation durch Luftsauerstoff sein. Für eine möglichst detaillierte Untersuchung dynamischer Prozesse müssen Farbstoffmoleküle also möglichst lange und stark emittieren können. Damit ist die Photostabilität eines Farbstoffmoleküls von entscheidender Bedeutung, was eine genaue Untersuchung der Photobleichmechanismen der Farbstoffmoleküle notwendig macht. Ein wichtiger Photobleichmechanismus ist die Reaktion der Farbstoffmoleküle mit Singulett-Sauerstoff, der über die Triplett-Triplett-Annihilation von den Farbstoffmolekülen selbst erzeugt wird, wenn die Energiedifferenz zwischen Triplett-Zustand T_1 und Grundzustand S_0 ausreichend hoch ist. In diesem Fall macht sich dieser Photobleichmechanismus durch Verringerung der Photostabilität bei gleichzeitiger Zunahme der k_{31} -Rate (Triplett-Abbau-Rate) unter Luft im Vergleich zur sauerstoffarmen bzw. -freien Atmosphäre bemerkbar.

Damit ein einzelnes Farbstoffmolekül detektiert werden kann, sollte sich dessen Fluoreszenz idealerweise deutlich vom gemessenen Untergrundrauschen abheben. Die Fluoreszenzintensität des untersuchten Farbstoffmoleküls ist zwar viel stärker als die eines Lösemittel- oder Matrixmoleküls. Allerdings befinden sich im untersuchten Probevolumen gleichzeitig nur ein Farbstoffmolekül und sehr viele Lösemittel- oder Matrixmoleküle, sodass die Fluoreszenz des Farbstoffmoleküls gegenüber der Umgebungsfluoreszenz oft schwach ist. Da die Molekülfluoreszenz nicht unbegrenzt gesteigert werden kann, muss das beobachtete Probevolumen, in dem sich das Farbstoffmolekül befindet, möglichst stark reduziert werden. Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie bietet da eine gute Lösung, denn mit ihrer Hilfe lässt das untersuchte Probevolumen in alle drei Dimensionen einschränken, wodurch ein dreidimensionaler Scan relativ dicker (mehrschichtiger Scan notwendig), transparenter Proben möglich wird (19).

Es wurde zufällig bei Einzelmolekülmessungen des TDI-Dimers entdeckt, dass die *singlet fission* (SF) auch auf Einzelmolekülebene mittels SMS beobachtet werden kann. Ursprünglich sollte bei Einzelmolekülmessungen der Einfluss der N,N-Kopplung des TDI-Dimers auf der Einzelmolekülebene untersucht und mit den entsprechenden

Ergebnissen des PDI-Dimers verglichen werden. SF ist ein spinerlaubter photophysikalischer Prozess, bei dem ein angeregter Singulett-Zustand S_1S_0 über einen gekoppelten Triplett-Zustand $^1(T_1T_1)$ unter anderem in zwei niederenergetische Triplett-Zustände T_1 umgewandelt wird (Triplett-Dissoziation) (5, 6, 20, 21). SF wurde vor mehr als 50 Jahren entdeckt, wurde aber lange Zeit wenig beachtet, bis darauf hingewiesen wurde, dass SF zur Erhöhung der Effizienzgrenze von Photovoltaikzellen durch Umwandlung eines Photons in zwei Ladungspaare verwendet werden kann (4, 6, 20). In den Jahren seit der Entdeckung der SF wurde diese an Farbstoffen wie Pentacenen, Tetracenen, Arenen, Diketopyrrolopyrrolen, Carotenioden, konjugierten Polymeren und Rylendiimiden untersucht (5, 6). Neben der Triplett-Dissoziation gibt es drei weitere Reaktionspfade, die alle die maximal mögliche Triplett-Ausbeute (mittlere Zahl der Triplett-Zustände T_1 , die aus einem angeregten Zustand S_1S_0 entstehen) von 200 % senken: Triplett-Annihilationspfad (T_1+S_0), Singulett-Annihilationspfad (S_0+S_0) und reverse SF (S_1+S_0) (6). Reverse SF könnte Anwendung sowohl in der Photovoltaik (schnellerer Triplett-Transport) (22) als auch in den OLED (23) sowie in der Katalyse und dem Bio-Imaging finden (24). Es ist in der Literatur nicht zweifelsfrei geklärt, ob der SF-Prozess mit der Entstehung des gekoppelten Triplett-Paares oder erst nach dessen Spaltung in zwei unabhängige Triplets T_1 endet (6). Damit eine SF-Reaktion effizient ablaufen kann, muss sie exergonisch sein (5, 6, 20), es dürfen andere, höhere Zustände wie T_2 und Q_1 nicht beteiligt werden (6, 23) und die Moleküle müssen eine nur moderate elektronische inter-Chromophor-Kopplung aufweisen (6, 20, 23, 25, 26). Ist die elektronische inter-Chromophor-Kopplung zu schwach oder zu stark ($> k \cdot T$), findet die SF entweder gar nicht statt oder der gekoppelte Triplett-Zustand kann nicht gespalten werden. Zusätzlich müssen SF-Farbstoffe eine hohe Triplett-Ausbeute (20, 26), lange Triplett-Lebensdauer (6, 20), starke Absorption ab 2,2 eV (20), eine effiziente Ladungstrennung begünstigende Eigenschaften (20), chemische Stabilität und Photostabilität sowie einen möglichst hohen Absorptionsquerschnitt im gewünschten Wellenlängenbereich aufweisen (6). Besonders gut lässt sich die (sowohl intra- als auch intermolekulare) SF an kovalenten Dimeren wie z.B. den TDI-Dimeren erforschen, da sich deren Struktur und physikalisch-chemische Eigenschaften gezielt verändern lassen (5, 21, 27, 28).

In der vorliegenden Dissertation werden Untersuchungen zu Photophysik und Photochemie einiger Derivate von PDI, TDI und QDI durchgeführt: PDI-Dimer, DpNPDI (2,3,7,8-Di(*peri*-Naphthylen)-Pyren-diimid), DpNPDI-Dimer, TDI-Dimer und QDI-d16 (QDI, bei dem alle 16 Gerüst-Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden) (jeweils mit PDI, TDI oder QDI als Referenz). Sämtliche im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Farbstoffe wurden entweder in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz oder von Dr. Ze-Hua Wu aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Basché synthetisiert. Zur Einzelmoleküluntersuchung wurde die konfokale Fluoreszenzmikroskopie verwendet, welche eine effiziente

Photonendetektion und in Kombination mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung auch eine hohe zeitliche Auflösung bietet. Damit die Farbstoffmoleküle bei Raumtemperatur einzeln untersucht werden können, wurden die Farbstoffe stark verdünnt in dünnen Filmen immobilisiert.

Vor den jeweiligen Einzelmolekülmessungen wurden die Absorptions- und die Emissionsspektren, die Fluoreszenzzerfallskurven sowie, wenn notwendig, die Anregungsspektren der untersuchten Farbstoffe gemessen. Bei den Einzelmolekülmessungen waren die Ziele je nach untersuchtem Farbstoff unterschiedlich. Jedoch wurden bei allen Einzelmolekülmessungen sowohl Emissionsspektren als auch Photonenankunftszeiten aufgenommen, wodurch es je nach Anregungsbedingungen und Zielsetzung möglich war, verschiedene Ergebnisse zu erhalten. Diese umfassen Form und Maxima der Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzlebensdauern, Bleichquantenausbeuten und die Triplet-Kinetik.

Zunächst sollte das DpNPDI, welches im Jahr 2016 synthetisiert wurde (29), auf Einzelmolekülebene bei verschiedenen Messbedingungen charakterisiert werden. Dabei sollte vor allem auf Unterschiede zum Referenzfarbstoff TDI geachtet werden, da bei DpNPDI die Lage und die Form der Absorptions- und der Emissionsspektren mit denen von TDI übereinstimmen, obwohl das DpNPDI statt der mittleren Naphthalin-Einheit eine größere Pyren-Einheit aufweist.

Bei deuteriertem QDI (QDI-d16) wurde der Einfluss der Deuterierung der Gerüst-H-Atome auf die Fluoreszenzlebensdauer und Triplet-Kinetik untersucht. Es wurde davon ausgegangen, dass beim QDI-d16 wie im Falle von anderen Farbstoffen es zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer kommt (30–32). Als Referenz diente dabei das QDI. Im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung, bei der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren und Photonenankunftszeiten getrennt gemessen wurden (33), erfolgte in diesem Fall die Aufnahme der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren und der Photonenankunftszeiten simultan.

Ein anderes Vergleichspaar sind das PDI-Dimer und das PDI. Bei PDI-Dimer sollte dabei mit PDI als Referenz der Einfluss der N,N-Kopplung auf die Triplet-Kinetik bei Raumtemperatur untersucht werden, denn im Rahmen früherer Untersuchungen wurde das PDI-Dimer (ebenfalls mit PDI als Referenz) bei tiefen Temperaturen charakterisiert (34).

Bei TDI-Dimer sollte zunächst der Einfluss der N,N-Kopplung auf der Einzelmolekülebene im Vergleich zu PDI-Dimer untersucht werden. Nach der Beobachtung der SF auf der Einzelmolekülebene wurde dann diese zum Ziel weiterer Untersuchungen bei Raumtemperatur und bei tieferen Temperaturen gemacht. Dies sollten die ersten Untersuchungen dieser Art werden, denn es wurde zu diesem Zeitpunkt keine andere Publikation zur Untersuchung der SF auf Einzelmolekülebene weder bei Raumtemperatur

noch bei tiefen Temperaturen gefunden. Als Messreferenz (bei Raumtemperatur-Messungen) diene dabei das TDI.

Die nachfolgende Dissertation ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 sind die theoretischen und experimentellen Grundlagen zusammengefasst. Die Einführung in Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie behandelt die wichtigsten photophysikalischen Prozesse, die sowohl in Ensemble- als auch in Einzelmolekül-Experimenten vorkommen können. Die dynamischen Prozesse in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle, die bei den durchgeführten Einzelmolekülmessungen wichtig sind, werden im Rahmen des 3-Niveau-Systems in einem separaten Unterkapitel beschrieben. Die *singlet fission* als wichtiger Prozess, welcher beim TDI-Dimer auftritt, sowie das vibronische Kopplungsmodell, welche für die Beschreibung symmetrischer Dimermoleküle wichtig ist, werden ebenfalls in jeweils einem separaten Unterkapitel zusammengefasst. Zudem werden in Kapitel 2 die konfokale Mikroskopie und die Anforderungen an die Farbstoffmoleküle behandelt. In Kapitel 3 werden die experimentellen Messaufbauten und für die jeweiligen Farbstoffe spezifischen Konfigurationen besprochen. In Kapitel 4 werden die untersuchten Farbstoffe vorgestellt und die Probenvorbereitung für die Ensemble- und die Einzelmolekülexperimente detailliert beschrieben.

Die nachfolgenden vier Kapitel 5 bis 8 befassen sich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen und ihrer Auswertung. In Kapitel 5 wird die Vorgehensweise bei der Auswertung der Ensemble- und Einzelmolekülmessungen aufgeführt. In Kapitel 6 werden die Messbedingungen und die jeweiligen Ensemble-Ergebnisse sowie in Kapitel 7 die Ergebnisse aus den Einzelmolekülmessungen angegeben, die dann jeweils nach Molekülpaaren DpNPDI/TDI, QDI/QDI-d16, PDI/PDI-Dimer und TDI/TDI-Dimer geordnet und in Kapitel 8 zusammengefasst und ausgewertet werden.

2 Theorie

2.1 Photophysikalische Grundlagen

Die Übergänge in einem Farbstoffmolekül, die bei der Anregung und der anschließenden Rückkehr in den Grundzustand stattfinden, werden in einem Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Jablonski-Diagramm umfasst neben den elektronischen Singulett-Energieniveaus S_0 , S_1 und S_2 sowie den Triplett-Energieniveaus T_1 bis T_N auch die dazugehörigen Schwingungs-Energieniveaus (oder vibratorische Energieniveaus) v_0 , v_1 , v_2 und v_N sowie die Gitterschwingungen-Energieniveaus (grau). Die Pfeile stellen sämtliche relevanten Übergänge zwischen den Energieniveaus mit dazugehörigen Übergangsraten k_i dar, die in den nachfolgenden Abschnitten genauer beschrieben werden. Links der Energieniveaus sind entsprechende Absorptions- und Emissionsspektren bei Raum- (grau) und Tieftemperatur (wenige Kelvin) (schwarz) dargestellt.

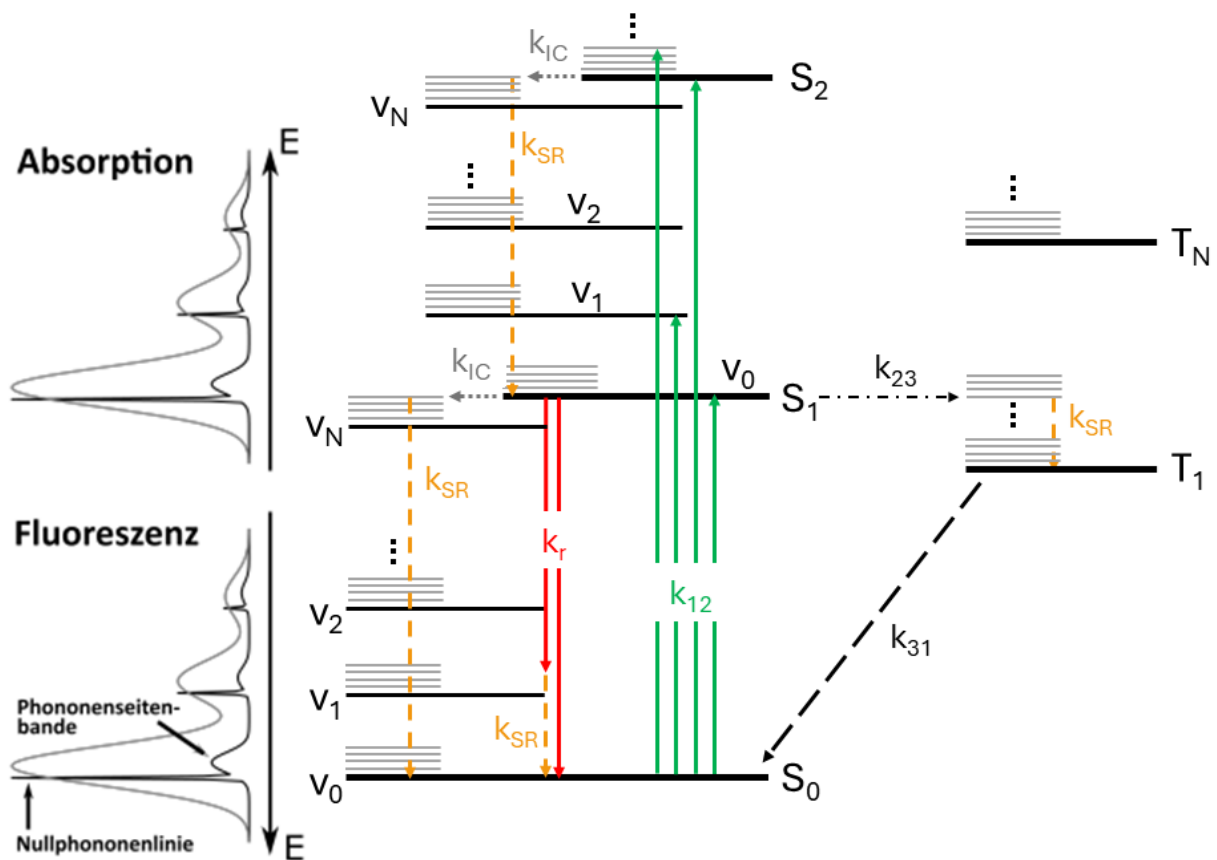


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm eines Farbstoffmoleküls mit möglichen Übergangsraten k_i zwischen Energieniveaus (k_{12} : Anregungsrate; k_{23} : intersystem crossing-Rate; k_{31} : Triplett-Rate; k_{IC} : Rate der internen Konversion; k_{SR} : Rate der Schwingungsrelaxation; k_r : Rate des strahlenden Übergangs) und beispielhaften Fluoreszenz- und Absorptionsspektren (in Anlehnung an (35, 36)).

Die Raumtemperaturspektren (sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzspektren) sind für den Fall, dass der Farbstoff in eine feste, amorphe Matrix eingebettet ist, aufgrund der inhomogenen Verbreiterung sowie der Kopplung an Gitterphononen stark verbreitert (37). In Lösung erfolgt die Linienverbreiterung durch Fluktuationen in der lokalen Umgebung der Farbstoffmoleküle (ebenfalls inhomogene Linienverbreiterung) (38). Die bei tiefer Temperatur aufgenommenen Spektren weisen eine deutlich geringere Breite auf, sodass in ihnen schmalbandige Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus sichtbar werden. Statt der bei Raumtemperatur breiten Banden werden bei tiefer Temperatur schmale Peaks beobachtet. Der Peak im Absorptions- / Emissionsspektrum bei höchster / niedrigster Energie steht für den Absorptions- / Emissionsübergang ohne Beteiligung der Phononen und wird daher als Nullphononenlinie (*zero phonon line*, ZPL) bezeichnet. Der dazugehörige Übergang wird auch als 0-0-Übergang bezeichnet. Zusätzlich dazu wird eine im Abstand von 20-200 cm^{-1} zu geringeren / höheren Energien verschobene Phononenseitenbande (PSB) beobachtet, deren Intensität von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung des Farbstoffmoleküls an die Matrix abhängt (37).

2.1.1 Absorption

Vor der Anregung befindet sich ein Farbstoffmolekül typischerweise im Schwingungs-Grundzustand, da die thermische Energie selbst bei Raumtemperatur ($E \cong 25 \text{ meV}$ oder 200 cm^{-1}) nicht ausreicht, um die Energiedifferenz zu höheren Schwingungszuständen, die typischerweise $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, zu überwinden.

Durch Anregung mit einem Photon mit passender Energie $E = h \cdot \nu_{exc}$ wird das Molekül in einen höheren Energiezustand angehoben. Falls die Wellenlänge des Anregungsphotons im Bereich von ca. 400-750 nm liegt, erfolgt die Anregung normalerweise in einen beliebigen Schwingungszustand des angeregten Singulett-Zustands S_1 . Die Übergangsraten zwischen dem Anfangszustand i und verschiedenen Endzuständen f ist dabei proportional zu (39)

$$k_{f \leftarrow i} \propto |E_{exc}|^2 \cdot |\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \cdot \rho(h \cdot \nu_f). \quad (2.1)$$

Dabei sind Ψ_f und Ψ_i die Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands des Moleküls, E_{exc} die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Anregungslichts und $\hat{\mu}$ der elektrische Dipoloperator. Die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle wurde hier vernachlässigt, da ein Molekül typischerweise viel kleiner als die Wellenlänge λ der elektromagnetischen Welle ist (39). Der Term $\rho(h \cdot \nu_f)$ beschreibt die Zustandsdichte beim Endzustand mit der Energie $h \cdot \nu_f$, da Anfangs- und Endzustand der Moleküle eine endliche Breite aufweisen (39, 40) (in Lösung: durch

Fluktuationen in der lokalen Umgebung der Farbstoffmoleküle (38); im Festkörper: durch Kopplung an Gitterphononen (37)).

Als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Farbstoffmolekül dient das Übergangsdipolmoment (41, 42)

$$\vec{\mu}_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle. \quad (2.2)$$

Dieses ist mit dem molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ über folgende Beziehung verknüpft (43):

$$\int_{Abs-Bande} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{1}{3} \frac{2\pi^2 N_A \log(e)}{hc\epsilon_0} \sum_{i,f} p_i |\langle \Psi_f | \hat{\mu}_{abs} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (2.3)$$

Das Integral auf der linken Seite wird auch als integrale Absorption bezeichnet. Die Summe auf der rechten Seite läuft über alle am Übergang beteiligten Zustände mit p_i als dazugehörigen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Ausgangszustände i und ist auch gleichzeitig das Betragsquadrat des Absorptions-Übergangsdipolmomentes $|\vec{\mu}_{abs}|^2$, welches gleichzeitig auch das Übergangsdipolmoment $|\langle \vec{\mu}_{fi} \rangle_{ges}^2$ über alle an der Absorption beteiligten Übergänge zwischen Anfangszuständen i und Endzuständen f darstellt (43):

$$|\vec{\mu}_{abs}|^2 = |\langle \vec{\mu}_{fi} \rangle_{ges}^2 = \sum_{i,f} p_i |\langle \Psi_f | \hat{\mu}_{abs} | \Psi_i \rangle|^2. \quad (2.4)$$

Die restlichen Terme auf der rechten Seite in Formel 2.3 sind Konstanten und können daher als K_μ zusammengefasst werden (43):

$$K_\mu = \frac{1}{3} \frac{2\pi^2 N_A \log(e)}{hc\epsilon_0} \approx 9,784 \cdot 10^{59} \text{ mol}^{-1} \text{ C}^{-2}. \quad (2.5)$$

Der Term $1/3$ steht dabei für die isotrope Verteilung der Dipolmomente in Lösung. Damit kann der Betrag des Absorptions-Übergangsdipolmoments berechnet werden:

$$|\vec{\mu}_{abs}| = \sqrt{K_\mu^{-1} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}} = 1,011 \cdot 10^{-30} \cdot C \cdot \sqrt{\text{mol}} \cdot \sqrt{\int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}}. \quad (2.6)$$

Hierbei muss aber noch der Einfluss des Brechungsindex n des Lösungsmittels berücksichtigt werden, da mit der Formel 2.6 lediglich das Absorptions-Übergangsdipolmoment im Vakuum berechnet wird (44):

$$|\vec{\mu}_{abs}|_n = \sqrt{n} \cdot |\vec{\mu}_{abs}|. \quad (2.7)$$

Aus dem dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ kann über den molekularen Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ die Anregungsrate k_{12} berechnet werden (45–47):

$$\sigma(\nu) = \frac{\varepsilon(\nu) \cdot \ln(10)}{N_A} \quad (2.8)$$

$$k_{12} = \frac{\sigma(\nu) \cdot I_{exc}}{h \cdot \nu}. \quad (2.9)$$

Die Anregungsrate k_{12} entspricht dabei der Zahl vom Farbstoffmolekül pro Sekunde absorbierten Anregungsphotonen, welche über den Quotienten der vom Molekül absorbierten Leistung $\sigma(\nu) \cdot I_{exc}$ und der Energie $h \cdot \nu$ eines Anregungsphotons besteht. Die Dauer des Anregungsvorgangs liegt im Femtosekunden-Bereich (fs-Bereich). Dabei sind N_A die Avogadro-Konstante und I_{exc} die Anregungsintensität am Ort des Moleküls. Der Proportionalitätsfaktor $\ln(10)$ in Formel 2.8 wird aus dem Grund eingefügt, dass der dekadische Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\nu)$ und der molekulare Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ auf zwei verschiedenen Schreibweisen des Lambert-Beerschen Gesetzes beruhen:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd} = I_0 \cdot e^{-\sigma N d}. \quad (2.10)$$

Dabei sind d die Dicke der Schicht der Probelösung in cm, c die Farbstoffkonzentration der Lösung in mol/L und N die Teilchenkonzentration der Farbstoffmoleküle in Lösung in Moleküle/L.

Zur Bestimmung der Anregungsintensität I_{exc} am Ort des Moleküls wird angenommen, dass das Intensitätsprofil des Laserstrahls gaußförmig ist:

$$I(r) = I_0 \cdot e^{-4 \ln(2) \frac{r^2}{\omega^2}}. \quad (2.11)$$

Die Anregungsleistung P wird über das Integral der Intensitätsverteilung $I(r)$ in der Fokalebene des Mikroskopobjektivs berechnet (48):

$$P = \int I(r) dA = I_0 \cdot \int_0^\infty e^{-4 \ln(2) \frac{r^2}{\omega^2}} dr \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\pi \cdot I_0 \cdot \omega^2}{4 \ln(2)}. \quad (2.12)$$

Daraus kann Anregungsintensität I_{exc} am Ort des Moleküls abgeschätzt werden, welche der Anregungsintensität I_0 in Formel 2.12 entspricht:

$$I_{exc} = \frac{4 \ln(2)}{\pi} \frac{P}{\omega^2} \cdot T_{obj} \cdot 0,85 = \frac{2 \ln(2)}{\pi} \frac{P}{\omega_{konf}^2} \cdot T_{obj} \cdot 0,85. \quad (2.13)$$

Dabei sind T_{obj} die Transmission des Probenobjektivs, P die vor dem Probenobjektiv gemessene Anregungsleistung, ω und ω_{konf} die Halbwertsbreiten des Anregungsspots bei einem normalen und einem konfokalen Lichtmikroskop. Der Faktor 0,85 kommt durch die Überbeleuchtung des Objektivs zustande (33). Bei dem Tieftemperatur-Konfokalmikroskop ist die Eingangsapertur des Mikroskopobjektivs größer als der Durchmesser des einfallenden Laserstrahls, weswegen das Objektiv nicht überbeleuchtet wird und daher bei der Berechnung der Anregungsintensität I_{exc} der Faktor 0,85 in Formel 2.13 weggelassen wird.

Die beiden Halbwertsbreiten ω_{konf} und ω sind über folgende Beziehung verbunden:

$$\omega = \sqrt{2} \cdot \omega_{konf}. \quad (2.14)$$

2.1.2 Relaxation

Nach der Anregung liegt das Molekül im angeregten S_N -Zustand vor. Für $N=2$ folgt darauf ein isoenergetischer Übergang in den angeregten Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ des ersten angeregten elektronischen Zustands S_1 . Dieser Vorgang wird auch als innere Konversion (*internal conversion* oder IC) bezeichnet und wird in Abbildung 2.1 dargestellt. Die innere Konversion ist ein erlaubter Prozess und findet für den $S_2 \rightarrow S_1$ -Übergang mit einer Rate von 10^{11} - 10^{13} s^{-1} statt. Darauf folgt innerhalb von Femto- bis Pikosekunden eine strahlungslose Relaxation (SR) in den Schwingungsgrundzustand ν_0 von S_1 . Die weitere Relaxation in den elektronischen Grundzustand S_0 kann jetzt auf drei oder vier verschiedenen Pfaden erfolgen. Drei dieser Pfade können im Jablonski-Diagramm in Abbildung 2.1 wiedergefunden werden und sind im Nachfolgenden beschrieben.

Der erste Pfad ist die Relaxation in den angeregten Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ von S_0 unter Aussenden eines Photons mit anschließender SR in den Schwingungsgrundzustand ν_0 von S_0 . Aus diesem Grund ist das Fluoreszenzspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs typischerweise zu niedrigerer Energie (höherer Wellenlänge) verschoben, was auch als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird. Die strahlende Rate k_r der Fluoreszenz liegt typischerweise im Bereich von 10^7 - 10^{10} s^{-1} und kann für verdünnte Lösungen aus den Ensemble-Spektren nach Strickler-Berg abgeschätzt werden (49):

$$k_r = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \langle \nu_f^{-3} \rangle_{av}^{-1} \cdot \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (2.15)$$

Dabei sind n der Brechungsindex des Lösemittels und $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der dekadische Extinktionskoeffizient des untersuchten Farbstoffs und $\langle \nu_f^{-3} \rangle_{av}^{-1}$ wird aus dem dazugehörigen Fluoreszenzspektrum der Probe mit Hilfe der nachfolgenden Formel 2.16 bestimmt:

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle_{av}^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \frac{I(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^3} d\tilde{\nu}}. \quad (2.16)$$

Der zweite Pfad ist eine IC in den angeregten Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ von S_0 mit anschließender SR in den Schwingungsgrundzustand ν_0 von S_0 .

Der dritte Pfad verläuft über den T_1 -Zustand als Zwischenzustand. Zunächst erfolgt ein isoenergetischer Übergang aus dem angeregten S_1 -Zustand (mit anschließender SR) in den T_1 -Zustand. Dieser Übergang wird auch als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnet (Rate k_{23} kann im Bereich von 10^6 - 10^9 s^{-1} liegen). Da das ISC unter Spinänderung abläuft, ist der Übergang eigentlich verboten, aber das Verbot wird durch die Spin-Bahn-Kopplung teilweise aufgehoben. Durch erneutes ISC in den $S_{0, \nu}$ -Zustand (mit anschließender SR zu $S_{0,0}$) (in Abbildung 2.1 als ein einstufiger T_1 - S_0 -Übergang mit der Rate k_{31} dargestellt) erfolgt

die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand S_0 . Da dieser Übergang ebenfalls verboten ist, liegt die Lebensdauer des T_1 -Zustands im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden. Die Rückkehr in den Singulett-Grundzustand kann entweder strahlungslos oder durch Emission eines Photons (Phosphoreszenz) stattfinden. Phosphoreszenz ist zumindest bei Rylendiimiden sehr ineffektiv (50) und kann daher bei den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Farbstoffen vernachlässigt werden.

Ein vierter Pfad verläuft ähnlich dem dritten Pfad über den T_1 -Zustand, nur dass dieser nicht mittels des ISC, sondern mittels einer *singlet fission* (SF) über den gekoppelten $^1(T_1T_1)$ -Zustand erreicht wird. Auf die SF wird später im Kapitel 2.1.4 genauer eingegangen.

Eine wichtige Größe bei der Fluoreszenz ist die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , die die mittlere Aufenthaltsdauer des Farbstoffmoleküls im angeregten Zustand S_1 darstellt, was gleichzeitig auch der Zeitraum ist, in dem spontan emittierte Photonen nach strahlendem Übergang detektiert werden. Die Fluoreszenzlebensdauer ist als Kehrwert der Summe aller Raten definiert, die den S_1 -Zustand entvölkern (32):

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k_r + k_{IC} + k_{23}}. \quad (2.17)$$

Dabei ist k_{nr} die Summe der Raten der nichtstrahlenden Übergänge, die den S_1 -Zustand entvölkern.

Die Zahl der pro Zeiteinheit detektierten Photonen eines Farbstoffmoleküls ist Poissonverteilt (19, 51), weswegen die Fluoreszenzintensität I_{fl} einem exponentiellen Abklingverhalten folgt:

$$I_{fl}(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau_{fl}}. \quad (2.18)$$

Bei Vorhandensein mehreren Komponenten in der Lösung verhalten sich diese voneinander unabhängig:

$$I_{fl}(t) = \sum_{i=1}^N A_i \cdot e^{-t/\tau_{fl,i}}. \quad (2.19)$$

Eine andere wichtige Größe ist die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} , die den Anteil der strahlenden Übergänge in Bezug auf die Summe aller den S_1 -Zustand depopulierenden Prozesse angibt (32) und somit auch die Güte eines fluoreszierenden Farbstoffmoleküls definiert:

$$Y_{fl} = k_r \cdot \tau_{fl} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{k_r}{k_r + k_{23} + k_{IC}}. \quad (2.20)$$

2.1.3 3-Niveau-System

Nachfolgend wird in Abbildung 2.2 ein reduziertes Jablonski-Diagramm dargestellt, welches nur aus den drei elektronischen Niveaus S_0 , S_1 und T_1 besteht. Der Triplett-Zustand T_1 besteht eigentlich aus drei Komponenten t_x , t_y und t_z , jedoch ist deren Aufspaltung so gering, dass sie bei Raumtemperatur vernachlässigt werden kann. Das Verhalten des Triplett-Zustands T_1 bei tiefen Temperaturen wird im nachfolgenden Kapitel 2.1.4 behandelt.

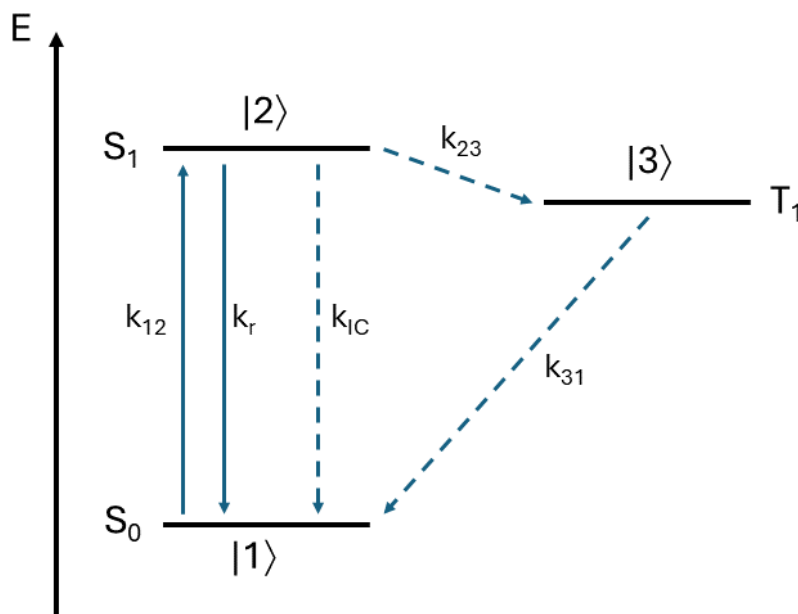


Abbildung 2.2: Reduziertes Jablonski-Diagramm für ein organisches Farbstoffmolekül. Dabei wird angenommen, dass der Triplett-Zustand T_1 ein Dunkelzustand ist, aus welchem nur strahlungslose Übergänge möglich sind.

Solange die Anregung und die Relaxation des Farbstoffmoleküls nur zwischen dem S_0 - und dem S_1 -Zustand ablaufen, emittiert das Farbstoffmolekül regelmäßig Photonen und befindet sich somit in einem Hellzustand. Sobald aber das Molekül mittels ISC in den T_1 -Zustand gelangt, geht es in den Dunkelzustand über, dessen Dauer (typischerweise im μs -ms-Bereich) von der k_{31} -Rate beeinflusst wird. Im Dunkelzustand kann das Molekül keine Photonen emittieren.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit p_i der drei Niveaus kann mittels nachfolgender Ratengleichungen beschrieben werden (52):

$$\dot{p}_1 = -k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC})p_2 + k_{31}p_3 \quad (2.21)$$

$$\dot{p}_2 = k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC} + k_{23})p_2 \quad (2.22)$$

$$\dot{p}_3 = k_{23}p_2 - k_{31}p_3 \quad (2.23)$$

mit

$$1 = p_1 + p_2 + p_3. \quad (2.24)$$

Das in Formeln 2.21 bis 2.24 dargestellte Gleichungssystem hat eine stationäre Lösung und eine zeitabhängige Lösung.

Bei der stationären Lösung wird davon ausgegangen, dass sich die Besetzungswahrscheinlichkeit der drei Zustände nicht ändert. Für die Emissionsrate R des Systems gilt

$$R = p_2 k_r. \quad (2.25)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit p_2 des Zustands S_1 wird durch Auflösen des in Formeln 2.21 bis 2.24 dargestellte Gleichungssystems nach p_2 bestimmt. Damit wird für die Emissionsrate R folgender Ausdruck erhalten (41):

$$R(I_{exc}) = R_\infty \frac{I_{exc}/I_s}{1+I_{exc}/I_s} \quad (2.26)$$

mit

$$R_\infty = k_r \frac{k_{31}}{k_{23}+k_{31}} \quad (2.27)$$

$$I_s = \frac{(k_r+k_{IC}+k_{23})k_{31}}{k_{23}+k_{31}} \frac{h\nu p h}{\sigma}. \quad (2.28)$$

Dabei sind I_{exc} die Anregungsintensität, $R_\infty = R(I_{exc} \rightarrow \infty)$ die Emissionsrate bei unendlich hoher Anregungsintensität I_{exc} und $R(I = I_s) = \frac{R_\infty}{2}$ die Emissionsrate bei Sättigungsintensität I_s , wobei die Sättigungsintensität I_s so gewählt ist, dass die Emissionsrate bei dieser Anregungsintensität die Hälfte von R_∞ beträgt.

Für die tatsächliche Emissionsrate R muss die gemessene Emissionsrate R' mit der Detektionseffizienz des Messaufbaus η_{Det} gewichtet werden:

$$R = \frac{R'}{\eta_{Det}}. \quad (2.29)$$

Bei der zeitabhängigen Lösung wird die Einschränkung der konstanten Besetzungswahrscheinlichkeit aufgehoben und somit kann diese den Verlauf der Besetzung der Zustände mit der Zeit beschreiben. Hierzu wird berücksichtigt, dass Moleküle nichtklassische Lichtquellen sind, die sich durch charakteristische Fluktuationen der Emissionsrate kennzeichnen. Der zeitliche Verlauf der Emission von Molekülen kann mittels der Autokorrelationsfunktion (AKF) zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ erfolgen, die mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p_2 verbunden ist (52):

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{p_2(\tau)}{p_2(\tau \rightarrow \infty)}. \quad (2.30)$$

Die AKF zweiter Ordnung korreliert die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t mit der Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t+\tau$ mit dem Produkt der mittleren Fluoreszenzintensitäten als Normierungsfaktor. Dies entspricht auch der normierten Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt $t+\tau$ ein weiteres Photon zu detektieren, wenn zum Zeitpunkt t schon ein Photon detektiert wurde. Als Normierungsfaktor dient dabei die über die gesamte Fluoreszenzzeitspur gemittelte Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Photon zu detektieren.

Mittels Laplace-Transformation können die Ratengleichungen in Formeln 2.21 bis 2.24 für $p_2(\tau)$ gelöst werden, wodurch für die AKF folgender Ausdruck erhalten wird (52):

$$g^{(2)}(\tau) = -(C + 1) \cdot e^{s_1\tau} + C \cdot e^{s_2\tau} + 1 \quad (2.31)$$

mit

$$C = -s_1 \frac{1+s_2}{s_1-s_2} \quad (2.32)$$

$$s_1 = \frac{1}{2} \left(a + d - \sqrt{(a-d)^2 + 4bc} \right) \quad (2.33)$$

$$s_2 = -\lambda_b = \frac{1}{2} \left(a + d + \sqrt{(a-d)^2 + 4bc} \right) \quad (2.34)$$

$$a = -(k_{12} + k_{31}) \quad (2.35)$$

$$b = k_r + k_{IC} - k_{31} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_{23} - k_{31} \quad (2.36)$$

$$c = k_{12} \quad (2.37)$$

$$d = -(k_r + k_{IC} + k_{23}) = -\frac{1}{\tau_{fl}} \quad (2.38)$$

$$f = k_{31}. \quad (2.39)$$

Durch die in den Formeln 2.36 und 2.38 angegebene Vereinfachung (basierend auf der Definition der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} in Formel 2.13) konnten die Variablen auf die Raten k_{12} , k_{23} , k_{31} und die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} reduziert werden. Die Anregungsrate k_{12} lässt sich mit Hilfe von Formel 2.9 berechnen.

Durch die Annahme $k_{21} \gg k_{12} \gg k_{23} \gg k_{31}$ können Formeln 2.32 bis 2.39 vereinfacht werden (52):

$$C = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{31} \cdot (k_{12} + k_{21})} \quad (2.40)$$

$$s_1 = -(k_{12} + k_{21}) \quad (2.41)$$

$$s_2 = -\left(k_{31} + \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{12} + k_{21}} \right). \quad (2.42)$$

Dabei ist die Rate k_{21} die Summe aus der strahlenden Rate k_r und der IC-Rate k_{IC} .

Diese Vereinfachung wird aber in dieser Dissertation nicht verwendet, da bei sämtlichen Korrelationsfunktionen der untersuchten Farbstoffe die Bedingung $k_{12} \gg k_{23}$ nie erfüllt wird.

Nun wird genauer auf die Korrelationsfunktion in Formel 2.31 eingegangen.

In den nachfolgenden Abbildungen 2.3a bis 2.3c wird gezeigt, wie sich der Einfluss der Raten k_{23} , k_{31} und k_{12} auf den Verlauf der mit Hilfe der Formel 2.31 erstellten Korrelationsfunktion auswirkt. Dabei wird jeweils eine der drei Raten variiert und die beiden anderen Raten sowie die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} konstant gehalten.

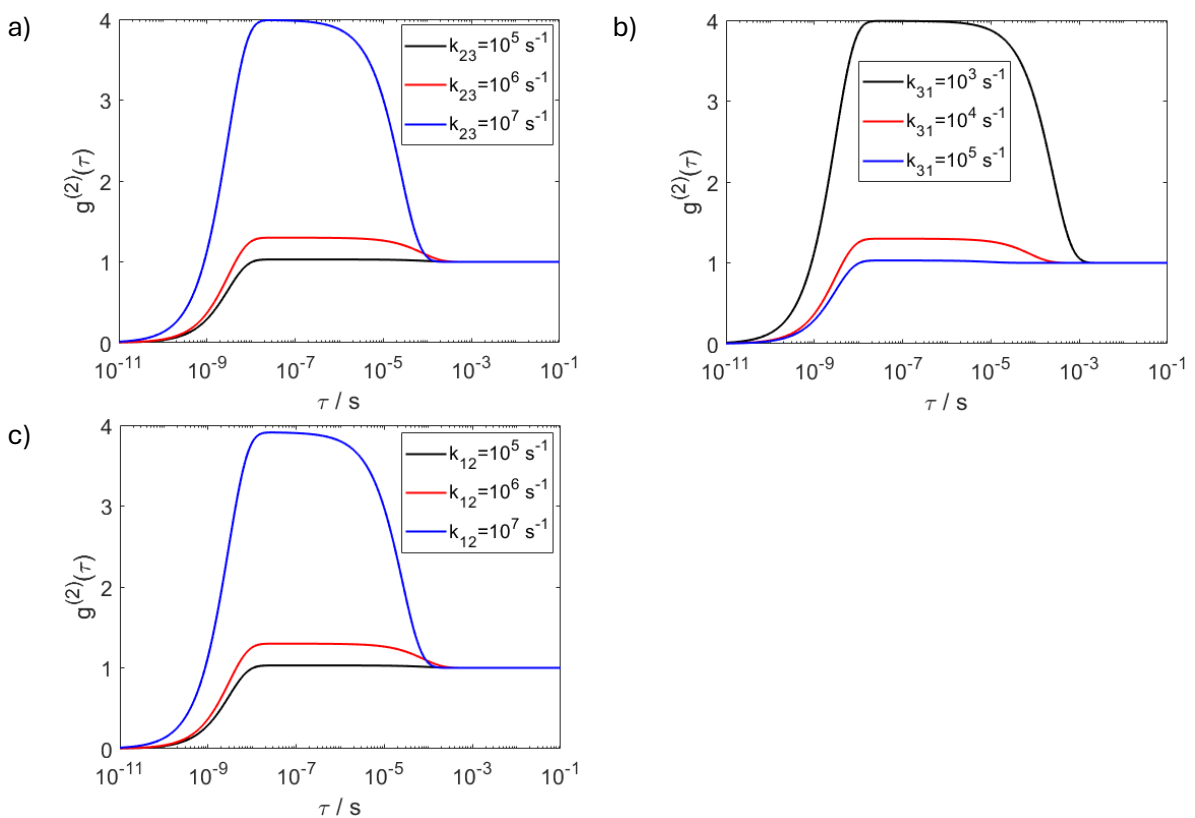


Abbildung 2.3: Der Einfluss der Raten k_{23} (a), k_{31} (b) und k_{12} (c) auf den Verlauf der nach Formeln 2.31 bis 2.39 berechneten Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$. Die Werte der variierten Raten sind in der Legende angegeben. Die Werte der konstant gehaltenen, nicht variierten und für die Berechnung der Korrelationsfunktion benötigten Parameter lauten: $k_{12}=10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{23}=10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{31}=10^4 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{fl}=3 \text{ ns}$.

In Abbildungen 2.3a bis 2.3c wird beobachtet, dass $g^{(2)}(\tau)$ für kurze Zeiten gegen Null läuft. Der Grund dafür ist, dass ein Molekül als eine Ein-Photonen-Lichtquelle nicht in der Lage ist, zwei Photonen gleichzeitig zu emittieren und daher eine nichtklassische Lichtquelle ist. Daraus folgt, dass für das AKF eines einzelnen Farbstoffmoleküls $g^{(2)}(0)=0$ gilt, da sich das Molekül zum Zeitpunkt $\tau=0$ gerade im Grundzustand befindet und kein neues Photon emittieren kann. Erst nach der Anregung (und dem Verstreichen einer kurzen Zeit) kann eine erneute Emission erfolgen. Dieser Effekt wird auch als Photon-Antibunching

bezeichnet und ist das Merkmal, woran sich Ein-Photonen-Lichtquellen von den Mehrphotonen-Lichtquellen unterscheiden lassen. Das Photon-Antibunching wurde zuerst an einzelnen Natriumatomen (53) und später an einzelnen Pentacen-Molekülen in einer p-Terphenyl-Matrix (54) nachgewiesen. Der Verlauf des Antibunching-Bereichs der AKF wird durch den Term $-(C + 1) \cdot e^{s_1\tau}$ (Antibunching-Term) in Formel 2.31 beeinflusst. Die Länge des Antibunching-Bereichs ist bedingt durch den mittleren Zeitabstand zwischen zwei nacheinander emittierten Photonen, was gerade auch der Fluoreszenzlebensdauer τ_f entspricht. Da bei den in Abbildungen 2.3a bis 2.3c dargestellten Korrelationsfunktionen die Fluoreszenzlebensdauer konstant bleibt, wird der Antibunching-Bereich nicht verschoben.

In Abbildungen 2.3a bis 2.3c wird beobachtet, dass die Autokorrelationsfunktionen einen Bereich mit $g^{(2)}(\tau) > 1$ aufweisen, der erst im μs -ms-Bereich auf den Wert von (idealerweise) 1 abfällt. Dieser Bereich wird auch als Bunching-Bereich bezeichnet und wird durch den Term $C \cdot e^{s_2\tau}$ in Formel 2.31 beschrieben. Die Erklärung für das Vorhandensein des Bunching-Bereichs liegt darin, dass Photonen in Paketen (oder Bunches, daher der Name) emittiert werden, die immer wieder von Dunkelphasen unterbrochen sind, in denen sich das Farbstoffmolekül in einem nicht emittierenden Triplet-Zustand befindet. Innerhalb eines Photonenpakets ist die Photonendichte größer als der über die gesamte Spur gemittelte Wert (Normierungsfaktor in Formel 2.30). Solange also die Zeit τ kleiner als die mittlere Paketlänge ist, besteht eine erhöhte (höher als der Mittelwert über die gesamte Zeitspur) Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu detektieren. Der Verlauf des Bunching-Bereichs der Korrelationsfunktion wird von allen drei in Abbildungen 2.3a bis 2.3c variierten Parametern k_{23} , k_{31} und k_{12} stark beeinflusst.

Bevor auf den Einfluss der einzelnen Parameter eingegangen wird, soll der Kontrast C der Korrelationsfunktion berechnet werden. Dies erfolgt über folgenden Zusammenhang:

$$g^{(2)}(\tau) = C \cdot e^{s_2\tau} + 1 = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.43)$$

Für $\tau=0$ vereinfacht sich die Formel 2.43 zu:

$$g^{(2)}(\tau = 0) = C + 1 = \frac{\langle I(t) \cdot I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t) \rangle} \quad (2.44)$$

mit

$$\langle I(t) \rangle = \frac{I_h \cdot t_h + I_d \cdot t_d}{t_h + t_d} = \frac{I_h \cdot t_h}{t_h + t_d} \quad (2.45)$$

$$\langle I^2(t) \rangle = \frac{I_h^2 \cdot t_h + I_d^2 \cdot t_d}{t_h + t_d} = \frac{I_h^2 \cdot t_h}{t_h + t_d} \quad (2.46)$$

Dabei sind I_h die Photonenzählrate des Farbstoffmoleküls im Hellzustand und t_h die mittlere Lebensdauer des Hellzustands. Analog sind I_d die Photonenzählrate des

Farbstoffmoleküls im Dunkelzustand (hier: $I_d=0$) und t_d die mittlere Lebensdauer des Dunkelzustands.

Damit kann der Kontrast C der Korrelationsfunktion bestimmt werden:

$$C = \frac{I_h^2 \cdot t_h}{t_h + t_d} \cdot \frac{(t_h + t_d)^2}{I_h^2 \cdot t_h^2} - 1 = \frac{t_d}{t_h} . \quad (2.47)$$

So führt die Zunahme der k_{23} -Rate (siehe Abbildung 2.3a) zu einem höheren Kontrast der Korrelationsfunktion. Der Grund hierfür ist, dass mit steigender k_{23} -Rate das Molekül immer häufiger in den Dunkelzustand übergeht, was die mittlere Lebensdauer t_h des Hellzustands verringert, während die mittlere Lebensdauer t_d des Dunkelzustands unverändert bleibt. Dies führt nach Formel 2.47 automatisch zur Erhöhung des Kontrasts C der Korrelationsfunktion.

Mit steigender k_{31} -Rate (siehe Abbildung 2.3b) verschiebt sich der Bunching-Bereich zu kleineren Zeiten τ und der Kontrast C der Korrelationsfunktion wird kleiner. Beide Beobachtungen können mit der Zunahme der k_{31} -Rate erklärt werden, welche die mittlere Lebensdauer t_d des Dunkelzustands verringert. Dies hat zur Folge, dass die Photonenpakete schneller aufeinander folgen und die Korrelation zwischen Photonen schneller verloren geht. Gleichzeitig nimmt damit nach Formel 2.47 auch der Kontrast C der Korrelationsfunktion ab, da die mittlere Lebensdauer t_h des Hellzustands unverändert bleibt.

Mit steigender k_{12} -Rate (siehe Abbildung 2.3c) nimmt der Kontrast der Korrelationsfunktion zu. Dies kann damit erklärt werden, dass mit steigender k_{12} -Rate die Detektionswahrscheinlichkeit $p_2(\tau)$ eines Photons innerhalb eines Photonenpakets zunimmt und die mittlere Lebensdauer t_h des Photonenpakets um den gleichen Faktor abnimmt. Damit nimmt nach Formel 2.47 auch der Kontrast C der Korrelationsfunktion zu.

2.1.4 4-Niveau-System

Während das Modell des 3-Niveau-Systems ausreicht, um Korrelationsfunktionen der bei Raumtemperatur untersuchter Farbstoffmoleküle zu beschreiben, trifft dies auf die Korrelationsfunktionen der im flüssigen Helium bei wenigen Kelvin untersuchten Farbstoffmoleküle eher nicht zu. Für die Beschreibung letzterer wird in dieser Dissertation das Modell des 4-Niveau-Systems verwendet.

So können die Korrelationsfunktionen, die aus Einzelmoleküluntersuchungen einer Temperatur von wenigen Kelvin kann bei Farbstoffen wie Terrylen und TDI der Bunching-

Bereich der Korrelationsfunktion nur durch eine biexponentielle Zerfallsfunktion beschrieben werden (55, 56):

$$g^{(2)}(\tau) = C_A \cdot e^{S_{2,A} \cdot \tau} + C_B \cdot e^{S_{2,B} \cdot \tau} + 1. \quad (2.48)$$

Der biexponentielle Verlauf der Korrelationsfunktion in Formel 2.48 kann damit erklärt werden, dass die entsprechenden Farbstoffmoleküle unter verwendeten Messbedingungen zwei voneinander unterscheidbare Triplet-Zustände mit unterschiedlicher Lebensdauer aufweisen (55, 56).

Der Grund hierfür ist, dass das T_1 -Niveau durch die Nullfeldaufspaltung in drei Triplet-Subniveaus t_x , t_y und t_z aufgeteilt wird, deren Entartung von der jeweiligen Molekülsymmetrie abhängt. Der Energieabstand zwischen den drei Subniveaus ist dabei stets so gering, dass sie oberhalb einer Temperatur wenigen Kelvin als ein einziges T_1 -Niveau wahrgenommen werden. Bei planaren aromatischen Molekülen sind die Übergangsraten in die Zustände t_x und t_y vergleichbar und um etwa Faktor 10 höher als die Übergangsrate in den Zustand t_z (57). Gleiches gilt auch für die Übergangsraten aus diesen Triplet-Subniveaus. Die dazugehörige energetische Lage der drei Triplet-Subniveaus für ein planares aromatisches Molekül wird in der nachfolgenden Abbildung 2.4 dargestellt.

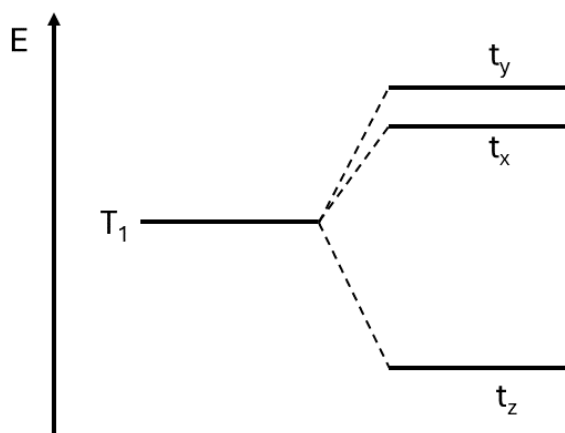


Abbildung 2.4: Energetische Lage der drei durch die Nullfeldaufspaltung erzeugten Triplet-Subniveaus t_x , t_y und t_z für ein planares, aromatisches Molekül.

Demnach liegen die t_x - und t_y -Subniveaus energetisch sehr nahe beieinander, sodass sie auch bei der Untersuchung bei einer Temperatur von wenigen Kelvin als ein gemeinsames t_{xy} -Subniveau wahrgenommen werden, während das t_z -Subniveau energetisch deutlich tiefer liegt (55).

Deswegen wird die Komponente des in Formel 2.48 dargestellten biexponentiellen Zerfalls, welche die höheren k_{23} - und k_{31} -Übergangsraten aufweist, dem Übergang in den bzw. aus dem gemeinsamen t_{xy} -Subniveau (Zustand A) und die andere

Zerfallskomponente mit den niedrigeren k_{23} - und k_{31} -Übergangsraten dem Übergang in bzw. aus dem t_z -Subniveau (Zustand B) zugeordnet. Damit kann dieses System durch ein 4-Niveau-System-Modell beschrieben werden, welches in der nachfolgenden Abbildung 2.5 dargestellt wird.

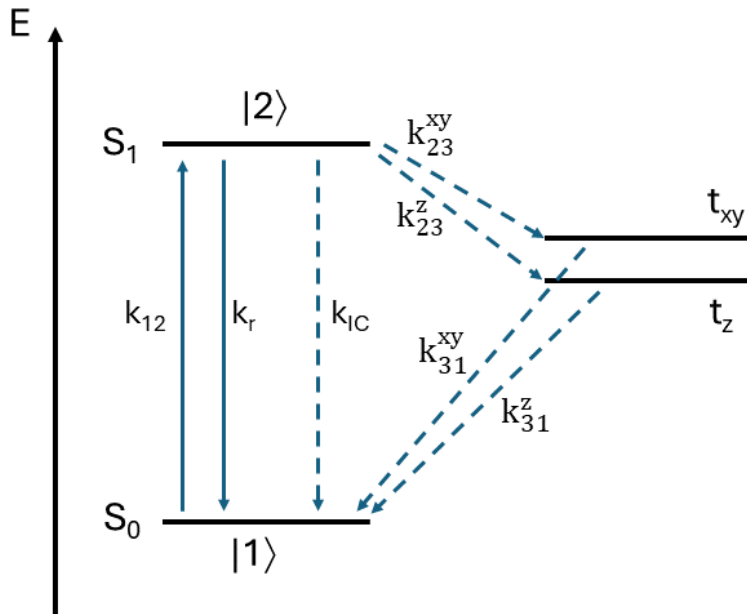


Abbildung 2.5: Reduziertes Jablonski-Diagramm für ein planares aromatisches Farbstoffmolekül, das zwei unterscheidbare Triplett-Subniveaus t_{xy} und t_z aufweist (4-Niveau-System).

Die Ratengleichungen für ein solches 4-Niveau-System lauten:

$$\dot{p}_1 = -k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC})p_2 + k_{31}^{xy}p_3^{xy} + k_{31}^z p_3^z \quad (2.49)$$

$$\dot{p}_2 = k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC} + k_{23}^{xy} + k_{23}^z)p_2 \quad (2.50)$$

$$\dot{p}_3^{xy} = k_{23}^{xy}p_2 - k_{31}^{xy}p_3^{xy} \quad (2.51)$$

$$\dot{p}_3^z = k_{23}^z p_2 - k_{31}^z p_3^z \quad (2.52)$$

mit

$$1 = p_1 + p_2 + p_3^{xy} + p_3^z. \quad (2.53)$$

Die Fluoreszenzlebensdauer in einem 4-Niveau-System wird in nachfolgender Formel 2.54 angegeben:

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k_r + k_{IC} + k_{23}^{xy} + k_{23}^z}. \quad (2.54)$$

Dies entspricht gleichzeitig der aus den Ensemble-Messungen bestimmten Fluoreszenzlebensdauer.

Als Nächstes wird das 4-Niveau-System zur Vereinfachung in eine zwei unabhängige 3-Niveau-Systeme aufgeteilt. Dabei wird angenommen, dass zwischen den beiden 3-Niveau-Systemen kein Populationsaustausch stattfindet. Damit kann auf die Aufteilung der Raten k_{12} , k_r und k_{IC} auf beide 3-Niveau-Systeme verzichtet werden. Die resultierenden 3-Niveau-Systeme werden in reduzierten Jablonski-Diagrammen in nachfolgenden Abbildungen 2.6a und 2.6b dargestellt.

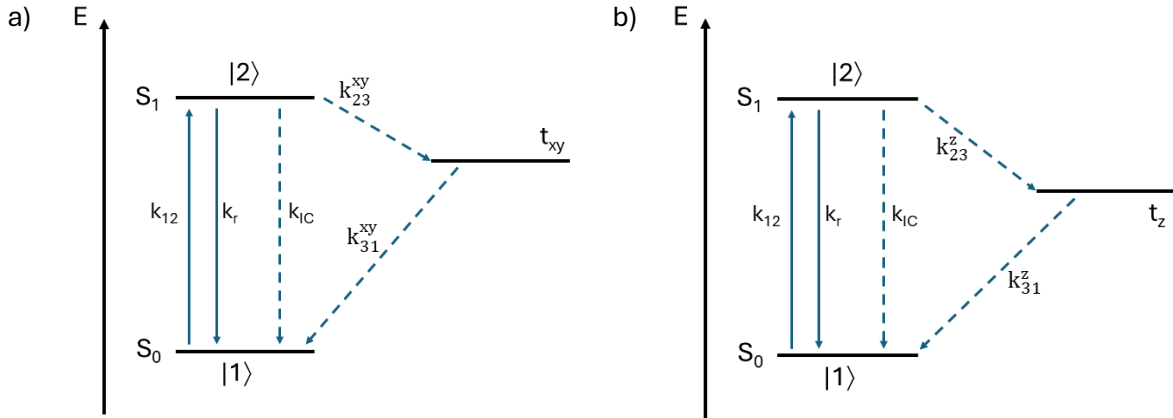


Abbildung 2.6: Reduzierte Jablonski-Diagramme für die zwei 3-Niveau-Systeme, in welche das in Abbildung 2.5 dargestellte 4-Niveau-System aufgeteilt wurde.

Die Ratengleichungen der beiden 3-Niveau-Systeme sowie die dazugehörige Amplitude C_i und die Zerfallsrate $s_{2,i}$ werden nachfolgend in Formeln 2.55-2.66 dargestellt:

$$\dot{p}_{1,i} = -k_{12}p_{1,i} + (k_r + k_{IC})p_{2,i} + k_{31}^j p_3^j \quad (2.55)$$

$$\dot{p}_{2,i} = k_{12}p_{1,i} + (k_r + k_{IC} + k_{23}^j)p_{2,i} \quad (2.56)$$

$$\dot{p}_3^j = k_{23}p_2 - k_{31}p_3^j \quad (2.57)$$

$$1 = p_{1,i} + p_{2,i} + p_3^j \quad (2.58)$$

$$C_i = -s_{1,i} \frac{1 + \frac{s_{2,i}}{f_i}}{s_{1,i} - s_{2,i}} \quad (2.59)$$

$$s_{1,i} = \frac{1}{2} (a_i + d_i - \sqrt{(a_i - d_i)^2 + 4b_i c_i}) \quad (2.60)$$

$$s_{2,i} = \frac{1}{2} (a_i + d_i + \sqrt{(a_i - d_i)^2 + 4b_i c_i}) \quad (2.61)$$

$$a_i = -(k_{12} + k_{31}^j) \quad (2.62)$$

$$b_i = k_r + k_{IC} - k_{31}^j = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_{23}^j - k_{31}^j - k_{23}^l \quad (2.63)$$

$$c = k_{12} \quad (2.64)$$

$$d_i = -(k_r + k_{IC} + k_{23}^j) = -\frac{1}{\tau_{fl}} + k_{23}^l \quad (2.65)$$

$$f_i = k_{31}^j. \quad (2.66)$$

Dabei sind $i=A$ oder B , $j=xy$ oder z und $l=z$ oder xy . Für den Fall, dass $i=A$ ist, folgt $j=xy$ und $l=z$.

Mit Hilfe dieser Gleichungen und der Korrelationsfunktion in Formel 5.11 im Abschnitt 5.2.3 können die Raten $k_{23,A}$, $k_{23,B}$, $k_{31,A}$ und $k_{31,B}$ bestimmt werden, welche den in diesem Abschnitt angegebenen Raten k_{23}^{xy} , k_{23}^z , k_{31}^{xy} und k_{31}^z entsprechen.

2.1.5 Singlet fission

Singlet fission (SF) ist neben dem *intersystem crossing* (ISC) ein weiterer Prozess, bei dem ein angeregter Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand umgewandelt werden kann.

Die SF ist ein spinerlaubter photophysikalischer Prozess, bei dem ein Singulett-Exziton (S_1S_0) über ein gekoppeltes Triplett-Paar (T_1T_1) in zwei unabhängige niederenergetische Triplett-Exzitonen umgewandelt wird (5, 6, 20, 21). Aufgrund der Dekohärenz weist das gekoppelte Triplett-Paar (T_1T_1) nach einiger Zeit $^1(T_1T_1)$ -, $^3(T_1T_1)$ - und $^5(T_1T_1)$ -Anteile auf (4). In nachfolgender Abbildung 2.7 werden die Spinzustände $^1(T_1T_1)$ und $^5(T_1T_1)$ dargestellt.

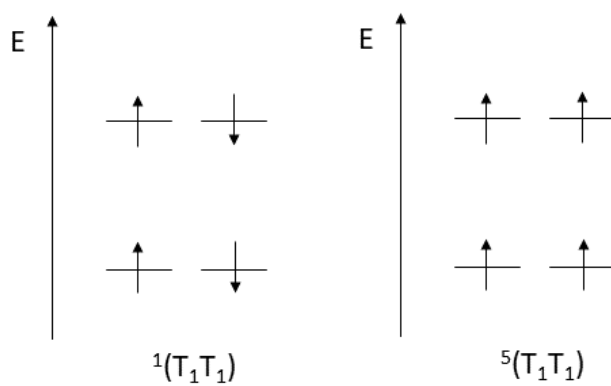


Abbildung 2.7: Darstellung der Spinzustände $^1(T_1T_1)$ (links) und $^5(T_1T_1)$ (rechts). (Spinzustand $^3(T_1T_1)$ nicht so einfach darstellbar: 2 Triplettts mit einem Gesamtspin von $S=1$)

Es gibt unterschiedliche Ansichten, wann die SF als beendet gilt. So wird in einigen Berichten die SF mit der Bildung des gekoppelten Triplett-Paares (T_1T_1) beendet (4). In einem anderen Bericht wird die Ansicht geteilt, dass die SF erst mit der Bildung des Produkts ($T_1...T_1$) endet. Letzteres ist ebenfalls ein Triplett-Paar (T_1T_1), bei dem die Spin-Kohärenz noch vorhanden, die elektronische Kopplung aber schon aufgehoben wurde.

Aufgrund der fehlenden elektronischen Kopplung sind in $(T_1...T_1)$ die beiden Triplets lokalisiert, weswegen dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften denen der einzelnen Triplets entsprechen (6, 58). Messungen am TDI-Dimer haben ergeben, dass der Triplett-Zustand T_1 bei diesem erst wenige Nanosekunden nach der Anregung beobachtet wird (22), da der letzte Schritt der SF, die Spintrennung, spinverboten ist (22, 58).

Die SF wurde 1965 das erste Mal in kristallinem Anthracen beobachtet (59). Später wurde sie auch in anderen Farbstoffen untersucht, da aber deren Triplett-Ausbeute niemals 50 % (maximal sind 200 % möglich) überstieg, fand das Phänomen immer weniger Aufmerksamkeit (20). Als Triplett-Ausbeute wird die mittlere Zahl der T_1 -Triplets bezeichnet, die aus einem Singulett-Exziton (S_1S_0) entstehen. Erst als auf die Möglichkeit hingewiesen wurde, dass die SF in der Photovoltaik die maximale Effizienz der Solarzellen (Shockley-Queisser-Grenze), die aus einem solchen Material bestehen, von 32 % auf 45 % steigern könnte, hat sie neue Aufmerksamkeit erhalten (4, 20, 21). Die Shockley-Queisser-Grenze kommt dadurch zustande, dass eine Photovoltaikanlage Verluste bei der Absorption und Umwandlung der absorbierten Photonen in Strom aufweist. Mit steigender Photonenenergie nimmt der Umwandlungsverlust zu, da der die Bandlücke übersteigende Energiebetrag in Form von Wärme abgestrahlt wird und daher nicht für die Stromgewinnung verwendet werden kann (20). Die Verwendung eines *singlet fission*-Materials würde es aber ermöglichen, die Energie der hochenergetischen Photonen effizienter für die Stromgewinnung nutzen zu können, indem ein Photon in zwei niederenergetische Triplett-Exzitonen umgewandelt wird, die anschließend zwei Elektron-Loch-Paare erzeugen (6, 20). Des Weiteren könnten die noch gekoppelten Triplett-Exzitonen neben der Effizienzsteigerung der Photovoltaikanlagen eventuell auch als Quelle für vier miteinander verschränkte Elektronen in der Quanteninformatik verwendet werden (4).

Die Umwandlung des Singulett-Exzitons in zwei Triplett-Exzitonen kann auf direktem oder indirektem Weg erfolgen (siehe Abbildung 2.8) (6). Der direkte Weg umfasst einen konzertierten Zwei-Elektronen-Prozess, bei dem die S_1S_0 - und (T_1T_1) -Zustände miteinander gekoppelt sind. Beim indirekten Weg dagegen sind zwei Ein-Elektronen-Prozesse über einen Ladungstransfer-(CT)-Zustand als Intermediat beteiligt. Wenn letzterer virtuell ist, erfolgt SF über einen Superaustausch (23).

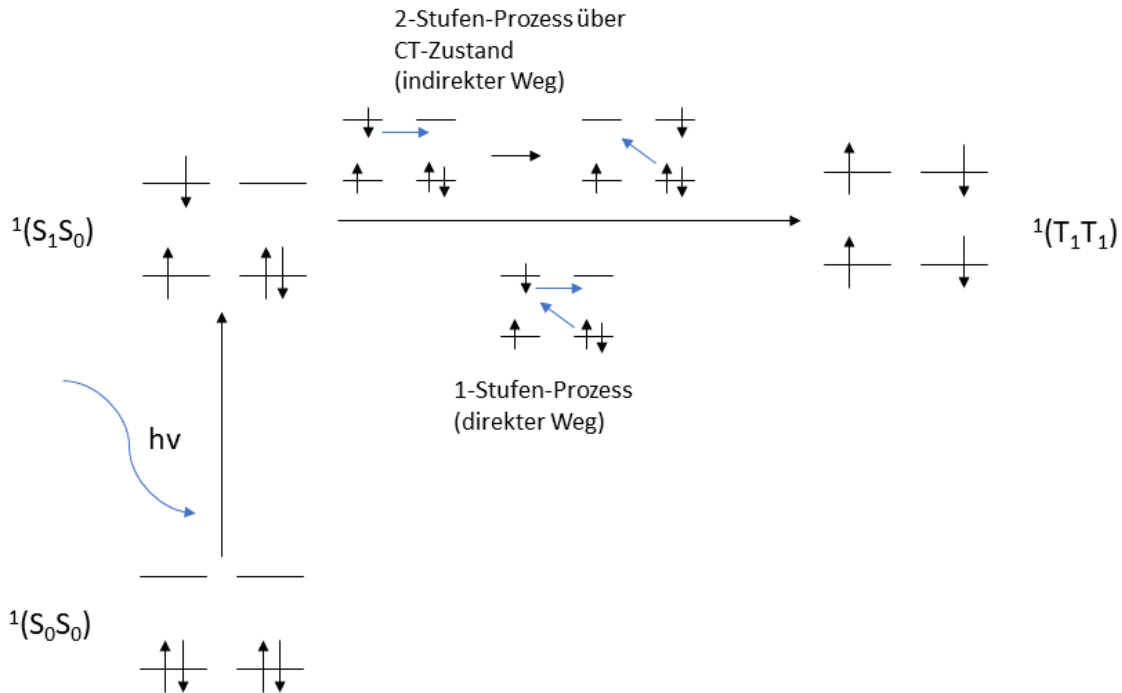


Abbildung 2.8: Zwei Reaktionsmechanismen bei der SF zusammen mit der vorangehenden Anregung mit Licht (in Anlehnung an Figure 3 in (60)).

Der (T_1T_1) -Zustand kann über mehrere Pfade weiterreagieren bzw. zerfallen. Diese sind in einem Modell in Abbildung 2.9 dargestellt. Demnach können aus dem (T_1T_1) -Zustand durch Folgereaktionen auch weniger als zwei Tripletzustände entstehen, was die maximal mögliche Triplet-Ausbeute auf weniger als 200 % verringern würde.

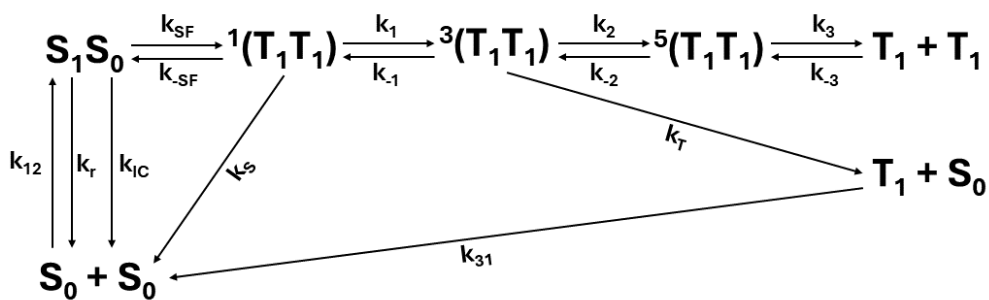


Abbildung 2.9: Kinetisches Modell eines um die SF erweiterten 3-Niveau-Systems mit den Folgereaktionen der drei (T_1T_1) -Zustände (in Anlehnung an Figure 1 aus (4)).

Die maximal mögliche Triplet-Ausbeute von 200 % kann nur dann erreicht werden, wenn der (T_1T_1) -Zustand ausschließlich über den Triplet-Dissoziationspfad (k_i mit $i=2$ und 3) in zwei Triplet-Zustände zerfällt. Die Beteiligung des Triplet-Annihilationspfades (k_T ; Triplet-Ausbeute: 100 %), des Singulett-Annihilationspfades (k_S ; Triplet-Ausbeute: 0 %)

und der reversen SF (k_{SF} ; Triplet-Ausbeute: 0 %) senkt die Triplet-Ausbeute unter den maximal möglichen Wert (4, 25, 27, 61). Der Dissoziationspfad ist aber nur dann wichtig, wenn die beiden entstehenden Triplet-Zustände sich durch Diffusion voneinander trennen können, was bestimmte molekulare Kristallstrukturen voraussetzt (62).

Damit die SF in der Probe ablaufen kann, müssen einige Bedingungen erfüllt werden:

- $E(S_1S_0) \geq 2 \cdot E(T_1)$ (SF sollte exergonisch sein) (5, 6, 20)
- $E(T_2), E(Q_1) \geq 2 \cdot E(T_1)$ (Triplet-Triplet-Annihilation in die beiden Zustände T_2 und Q_1 senkt die Triplet-Ausbeute) (6, 23)
- Moderate elektronische inter-Chromophor-Kopplung (wenn zu schwach: (T_1T_1) -Zustand wird nicht gebildet; wenn zu stark ($>k \cdot T$): (T_1T_1) -Zustand kann nicht dissoziieren) (6, 20, 23, 25, 26)

Je nachdem, wie stark exergonisch die SF abläuft, kann bei der Probe Fluoreszenz beobachtet werden. Ist die SF stark exergonisch (wie z.B. Pentacen im Kristall mit einer Energiedifferenz von 0,11 eV), weist die Probe weder eine normale (SF läuft sehr viel schneller ab als normale Fluoreszenz) noch eine verzögerte Fluoreszenz (reverse SF zu endergonisch) auf. Wenn aber $E(S_1S_0) \approx 2 \cdot E(T_1)$ (wie z.B. im Tetracen) gilt, können sowohl eine normale als auch eine verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden (4, 23). Letztere entsteht durch Abregung des angeregten Zustands (S_1S_0), der durch eine reverse SF aus zwei benachbarten Triplets T_1 über $^1(T_1T_1)$ als Zwischenstufe gebildet wird (23).

In den Jahren seit der Entdeckung der SF wurde diese an vielen Farbstoffen untersucht. Dazu gehören Pentacene, Tetracene, Arene, Diketopyrrolopyrrole, Carotenoide, konjugierte Polymere und Rylendiimide (5, 6, 63, 64).

Ein gutes Chromophor für die SF muss zusätzlich zu den drei vorher genannten Bedingungen noch zusätzliche Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Triplet-Ausbeute (≈ 200 %) (20)
- Lange Triplet-Lebensdauer (Triplettdiffusion zum Halbleiter; erst an diesem erfolgt die Elektron-Loch-Paarbildung) (6, 20)
- Starke Absorption ab 2,2 eV (Konversion vor allem hochenergetischer Photonen in Energie) (20) am besten in einem breiten Energiebereich (65)
- Eigenschaften, die eine effiziente Ladungstrennung begünstigen (20)
- Chemische Stabilität (lange Nutzungsdauer) und Photostabilität (lange Nutzungsdauer und möglichst dünne Materialschicht) (6, 66)
- Möglichst hoher Absorptionsquerschnitt im gewünschten Wellenlängenbereich (möglichst dünne Materialschicht) (6)

Die reverse SF wird auch häufig TTA oder Triplet-Triplet-Annihilation bezeichnet (23), ist aber von dem in Abbildung 2.9 dargestellten Singulett-Annihilationspfad mit der Rate k_S zu unterscheiden, da letzterer zur Entstehung eines Singulett-Grundzustands (S_0S_0) führt.

Im Gegensatz zu SF ist die reverse SF nur teilweise spinerlaubt, da sie nur aus dem $^1(T_1T_1)$ -Zustand erfolgen kann (4, 23). Damit kann die reverse SF aus dem $^3(T_1T_1)$ - oder dem $^5(T_1T_1)$ -Zustand nur über eine ISC (spinverboten) zum $^1(T_1T_1)$ -Zustand ablaufen (4, 23). Dies tritt insbesondere bei isolierten Dimermolekülen auf, da in diesen die intermolekulare Diffusion der Triplets T_1 (entstehen durch Dissoziation des $^5(T_1T_1)$ -Zustands) nicht möglich ist. Liegt gleichzeitig die Spin-Spin-Kopplung im Bereich der Energieunterschiede zwischen den $^1(T_1T_1)$ -, $^3(T_1T_1)$ - und $^5(T_1T_1)$ -Zuständen, können sich diese mischen, was die Raten und Ausbeuten der SF- und TTA-Reaktionen beeinflusst (23), denn die Entstehung der langlebigen Triplets T_1 ist normalerweise nur aus den $^3(T_1T_1)$ - und $^5(T_1T_1)$ -Zuständen möglich (entweder über Mischung der beiden Zustände wie in (4) oder über den Triplett-Annihilations- und den Triplett-Dissoziationspfad wie im kinetischen Modell in Abbildung 2.9).

Ein mögliches Anwendungsgebiet für reverse SF sind organische Leuchtdioden (OLED). Die durch die reverse SF erzeugte Elektrolumineszenz kommt dabei nur mit der Hälfte der Spannung aus, die eine konventionelle Elektrolumineszenz der gleichen Wellenlänge benötigt hätte und wäre somit gerade bei Blauton-Emittern von Vorteil. Hierzu wären aber Modifikationen des Fluoreszenzfarbstoffes nötig, damit ausschließlich die reverse SF über den $^1(T_1T_1)$ -Zustand möglich ist (23). Ebenso sind Anwendungen in Katalyse und Bio-Imaging denkbar (24).

Ebenso wäre die reverse SF auch in der Photovoltaik von Nutzen, denn sie ist in der Lage, die Triplett-Diffusion zu beschleunigen. Die lange Triplett-Lebensdauer ist in diesem Fall sowohl ein Vor- als auch ein Nachteil (22). Die Langlebigkeit der Triplett-Zustände ist, wie schon vorher erwähnt, für den erfolgreichen Energietransfer zum Halbleiter wichtig (6, 22). Aber je stabiler der Triplett-Zustand T_1 ist, desto langsamer läuft auch die Triplett-Diffusion ab, da das Triplett von Molekül zu Molekül springen muss, was mit der (eigentlich verbotenen) Spinumkehr verbunden ist. Treffen jedoch zwei T_1 -Triplets aufeinander, kann durch reverse SF ein angeregtes Singulett gebildet werden, das wesentlich schneller diffundiert (da keine Spinumkehr beteiligt ist) und, wenn Fluoreszenz unterbunden wird, am Ende wieder in zwei Triplets zerfällt usw. (22).

Die in letzten Jahren veröffentlichte Studien konzentrieren sich auf die Erläuterung des Mechanismus und die Bestimmung der Natur des intermediären Elektronenzustands. Wichtig dabei sind die Spindynamik des Triplett-Paars (T_1T_1) sowie Prozesse, die zur Entstehung langlebiger, nicht miteinander gekoppelter Triplett-Exzitonen führen (4). Gute Systeme, die eine kontrollierte und detaillierte Erforschung des SF-Prozesses (sowohl intermolekular als auch intramolekular) erlauben, sind kovalente Dimere (5, 21, 27, 28, 67, 68). Bei Letzteren wurden unter anderem PDI- und TDI-Derivate untersucht (6). Gleichzeitig weisen diese Farbstoffe oft auch eine effiziente SF auf (6). Die PDI-Derivate haben den Vorteil, dass bei ihnen die S_0 - T_1 -Energilücke (meist >1 eV) ausreichend ist, um in den in den Solarzellen gängigen Halbleitern Elektronen-Loch-Paare zu erzeugen (6).

Eine solch große Bandlücke hat aber auch den Nachteil, dass in Gegenwart von Sauerstoff durch die Bildung von Singulett-Sauerstoff Photostabilität des Farbstoffs (und über die TTA auch die Triplett-Ausbeute) verringert wird (33), sofern nicht andere Maßnahmen ergriffen werden. Kovalente Dimere haben auch den Vorteil einer guten Kontrolle der Umgebung (Struktur), was bei aus den Monomerfarbstoffen hergestellten Kristallen oder Filmen aufgrund von Defekten in der Struktur deutlich schwerer ist (22, 68, 69), da die Defekte (und die Morphologie allgemein) einen Einfluss auf die SF haben können (70). Denkbar wäre z.B. eine Verringerung der Triplett-Ausbeute. Auch die Kristallstruktur selbst hat einen starken Einfluss auf die SF (71).

Die kovalenten Dimere haben in Bezug auf Triplett-Ausbeute aber den Nachteil, dass sie eine höhere reverse SF-Rate aufweisen können (als entsprechende nicht kovalent gebundene Monomere), womit die Triplett-Ausbeute gesenkt würde (26). Der Einbau von Spacern (Molekülstrukturen, die die beiden Monomere auf einem festen Abstand voneinander und nach Möglichkeit auch in einer festen Geometrie zueinander halten) führt für TDI-Dimere mit Phenylen-Spacer in Filmen zu einer versetzt-gestapelten Anordnung zwischen einzelnen Dimeren, die in Kombination mit unpolaren Lösungsmitteln zu Triplett-Ausbeuten von bis zu 133 % führen (6, 20). Damit erweist sich die Anordnung der einzelnen Farbstoffmoleküle zueinander ebenfalls als ein wichtiges Kriterium für eine effiziente SF (6, 20, 72). Dies gilt auch für die Dimere, da frei drehbare Monomerbausteine die Triplett-Ausbeute negativ beeinflussen können (73). Ist eine intermolekulare Diffusion der Triplett-Zustände nicht möglich, führt dies in Kombination mit einer ausreichend starken Spin-Spin-Kopplung dazu, dass beim Triplett-Paar (T_1T_1) mit der Zeit sich der reine $^1(T_1T_1)$ -Zustand zu einer Mischung aus drei möglichen Zuständen entwickelt: den $^1(T_1T_1)$ - (Singulett), den $^3(T_1T_1)$ - (Triplett) und den $^5(T_1T_1)$ -Zustand (Quintett) (23). Deren energetische Reihenfolge wird von der Triplett-Triplett-Austauschwechselwirkung K beeinflusst. Ist diese antiferromagnetisch ($K > 0$), lautet die Reihenfolge $E(^1(T_1T_1)) < E(^3(T_1T_1)) < E(^5(T_1T_1))$ (26). Ist die Wechselwirkung dagegen ferromagnetisch ($K < 0$), kehrt die Reihenfolge um (26). Untersuchungen der Energien des Singulett-, Triplett- und Quintett-Zustands des in Chloroform gelösten TDI-Dimers in Abhängigkeit vom Magnetfeld haben gezeigt, dass in Abwesenheit des Magnetfelds der $^1(T_1T_1)$ -Zustand die niedrigste Energie besitzt (4).

Diese drei (T_1T_1)-Zustände folgen zum Teil den vier Folgereaktionen im kinetischen Modell in Abbildung 2.9. Der $^1(T_1T_1)$ -Zustand folgt dem Singulett-Annihilationspfad in den Grundzustand (S_0S_0) oder der reversen SF zurück in den angeregten Singulett-Zustand (S_1S_0), der $^3(T_1T_1)$ -Zustand folgt dem Triplett-Annihilationspfad (S_0+T_1) und der $^5(T_1T_1)$ -Zustand zerfällt ausschließlich in zwei unabhängige, langlebige Triplets (T_1+T_1) (4, 27). Daraus folgt, dass die maximal mögliche Triplett-Ausbeute mit einem möglichst hohen Anteil des $^5(T_1T_1)$ - Zustands korreliert. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Farbstoffmoleküle benachbart sind (elektronische Wechselwirkung) und sich in

passender Ausrichtung zueinander befinden. Sonst können die Triplett-Zustände dann nicht von Molekül zu Molekül diffundieren. Die Zuordnung der Pfade ist unter folgenden Umständen aber nicht so streng. Sind die T_2 - und T_N -Zustände energetisch erreichbar, kann ein Triplett-Paar T_1+T_1 unter Beteiligung der $^3(T_1T_1)$ - und der $^5(T_1T_1)$ -Zustände folgende Reaktionen eingehen (23):



Eines der untersuchten Dimere ist das TDI-D0-Dimer, das auf dem Rylendiimid TDI basiert und in mehreren Publikationen zur Untersuchung des SF-Vorgangs verwendet wurde (4, 5, 21, 22, 62, 67, 74). Seine Vorteile sind die einfache (einstufig) und ergiebige (>100 g pro Charge) Synthese (75) sowie die hohe Photostabilität des Ausgangsmonomers TDI und eine hocheffektiv ablaufende SF (21). Ensemble-Untersuchungen am TDI-Dimer haben ergeben, dass es beim SF-Vorgang einen Übergang vom S_1S_0 -Zustand in den (T_1T_1) -Zustand gibt, an dem S_1S_0 - und (T_1T_1) -Zustand sowie ein *charge transfer*-Zustand (alle drei vermischt und Mischungszusammensetzung von Anregungsenergie anhängig (74)) und die vibronische Kopplung beteiligt werden (4, 7, 21, 76). Ebenso wird der SF-Vorgang im Gegensatz zu früheren Modellannahmen durch mehr als eine Schwingung beeinflusst (hochfrequente intermolekulare und niederfrequente intramolekulare Bewegungen) (21). Die Dauer des SF-Vorgangs beträgt weniger als 50 fs, wie aus den Ergebnissen der 2D-Elektronenspektroskopie folgt. Dies entspricht einer maximalen SF-Rate von $>2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (21). Die Reaktionsrate des (T_1T_1) -Zustands zu den Triplets T_1 beträgt dabei $1 \cdot 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (4).

2D-Elektronenspektroskopie (2DES), auch 2D-Femtosekunden-Spektroskopie genannt, ist eine Methode, die zu mehrdimensionaler Fouriertransformationsspektroskopie (FT-Spektroskopie) gehört. Damit ist sie mit den schon seit Langem etablierten 2D NMR-FT-Methoden (NMR=*nuclear magnetic resonance*) wie COSY (*correlation spectroscopy*) und NOESY (*nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy*) verwandt, bei denen über die Spinkopplung Informationen zur Molekülstruktur erhalten werden können. Genau wie die beiden NMR-Methoden liefert 2DES Informationen über Korrelationen in den untersuchten Molekülen. Während es bei den NMR-Methoden über Korrelationen zwischen Kernspins geht, kann die 2DES Informationen zu Korrelationen zwischen Elektronenbewegung und Kernschwingungen jeweils untereinander erhalten. Dazu wird die Probe mit mehreren aufeinanderfolgenden Pulsen bestrahlt und die resultierende Emission detektiert. Die zeitliche Verzögerung der Pulse wird über die Variation der Weglängen eingestellt (siehe Figure 3 in (77)). Eine typische Pulsabfolge besteht einem oder mehreren Pump-Pulsen, dem Probenpuls und (optional) einem Puls für stimulierte Emission. Zunächst erfolgt die Anregung der Probe mittels eines oder zweier Pump-Pulse (mit Zeitabstand τ_1). Nach einer Zeit τ_2 , die zur Umwandlung der Probe notwendig ist, wird die Probe mit dem Probenpuls bestrahlt und das darauffolgende

Emission zeitaufgelöst detektiert. Anschließend wird mittels einer Fourier-Transformation das frequenz aufgelöste Emissionsspektrum erhalten und im 2D-Spektrum ($\omega_{\text{arr}}, \omega_{\text{det}}$) dargestellt. Durch Variation von τ_2 können bestimmte Elektronenbewegungen bzw. Kernschwingungen verstärkt oder abgeschwächt werden. Da die Zeitskala von z.B. Kernschwingungen im ps-Bereich liegt, werden für die Anregung Pulse mit Breiten im fs-Bereich (Femtosekunden-Laser) benötigt, daher auch der Name 2D-Femtosekunden-Spektroskopie (77, 78).

Messungen der SF-Rate des TDI-Dimers in Lösemitteln mit unterschiedlicher Polarität haben ergeben, dass mit steigender Polarität der Umgebung die SF-Rate zunächst stark zunimmt, da dabei der Ladungstransfer-Zustand (der den S_1S_0 -Zustand mit dem (T_1T_1) -Zustand koppelt) immer stabiler wird. Ist der Ladungstransfer-Zustand aber zu stabil, funktioniert er wie ein Fallenzustand, der die SF unterbindet (28, 67, 79). Dabei ändert sich auch die beobachtete Kinetik. In Lösemitteln mit geringer Polarität wird eine Abnahme des Anteils des S_1S_0 -Zustands mit gleichzeitiger Zunahme des (T_1T_1) -Zustands beobachtet, nach dessen Zerfall Triplet-Zustände beobachtet werden (76). Der Ladungstransfer-Zustand ist nur anteilig zu sehen. In Lösemitteln mit hoher Polarität wandelt sich der S_1S_0 -Zustand direkt in einen Ladungstransfer-Zustand um (SF tritt nicht auf) (76, 79). Damit hat die Polarität der Umgebung den gleichen Effekt auf die SF-Reaktion wie die elektronische inter-Chromophor-Kopplung zwischen gekoppelten Farbstoffmolekülen.

Beim N,N-gekoppelten TDI-Dimer (TDI-Dimer), wie auch bei jedem anderen isolierten Dimer, kann sich das Triplet-Paar zwar räumlich nicht voneinander trennen (aufgrund kovalenter Bindung), jedoch haben TREPRS-Messungen (*time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy* = zeitaufgelöste paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie) des in Chlorbenzol gelösten TDI-Dimers im Magnetfeld ergeben, dass Triplet-Ausbeute bei der Feldstärke maximal ist, bei der sich diverse $^5(T_1T_1)$ - und $^3(T_1T_1)$ -Zustände energetisch am nächsten sind (und ein sog. *Crossover* vermieden wird), was auf die Beteiligung der $^5(T_1T_1)$ -Zustände an der Erzeugung langlebiger Tripletzustände T_1 hindeutet (4). Damit ist die in Abbildung 2.9 dargestellte Zuordnung der Reaktionspfade zu den (T_1T_1) -Zuständen bei TDI-Dimer hier nicht zutreffend, da laut dieser nur die Triplet-Annihilationsreaktion aus dem $^3(T_1T_1)$ -Zustand langlebige Tripletzustände T_1 erzeugen kann (4).

Es ist zu beachten, dass bei sämtlichen in dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen intermolekulare *singlet fission* vernachlässigt werden kann, da Ensemble-Messungen in Lösung durchgeführt wurden und bei Einzelmolekülmessungen die Farbstoffmoleküle durch Matrixmoleküle räumlich voneinander getrennt sind. Ebenso wird in dieser Dissertation angenommen, dass der SF-Vorgang erst mit der Entstehung der freien, stabilen Triplets T_1 (T_1 -Zustand im 3-Niveau-System in Abbildung 2.2 im Kapitel 2.1.3 oder auch T_1+S_0 -Zustand in Abbildung 2.9) endet, da mit der verwendeten Apparatur eine

genauere Untersuchung der Prozesse zwischen der Bildung des angeregten Singulett-Zustands S_1S_0 und der Bildung des T_1+S_0 -Zustands beim SF-Vorgang nicht möglich ist.

2.1.6 Vibronisches Kopplungsmodell

Das im Abschnitt 2.1.3 angegebene 3-Niveau-System reicht bei Raumtemperatur in vielen Fällen für die Beschreibung einfacher molekularer Farbstoffsysteme aus. Allerdings ist es für die Beschreibung photophysikalischer Eigenschaften der aus mehreren Komponenten bestehenden Farbstoffmolekülen (z.B. Dimeren) unzureichend, da bei dem 3-Niveau-System die vibronischen Zustände der Farbstoffmoleküle (siehe Abbildung 2.1) nicht berücksichtigt wurden. Diese vibronischen Zustände werden nun im vibronischen Kopplungsmodell berücksichtigt. Eine einfache und ausführlichere Beschreibung des vibronischen Kopplungsmodells befindet sich in (34).

Da sich außer dem TDI- und dem PDI-Dimer (beide sind N,N-gekoppelte, symmetrische Dimere) für alle anderen im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Farbstoffe eine Beschreibung mittels des 3-Niveau-Systems ausreichend ist, bezieht sich das vibronische Kopplungsmodell im weiteren Verlauf nur auf molekulare, symmetrische Dimere AB, bei denen alles bis auf den Energieunterschied $\Delta E = \Delta_0$ zwischen den Energieminima der angeregten Zustände A^*B und AB^* identisch ist. Es wird dabei davon ausgegangen, dass im angeregten S_1 -Zustand die Anregung auf einem der beiden Monomere lokalisiert ist.

Bei dem vibronischen Kopplungsmodell bestimmt die elektronische Kopplungsstärke V zwischen den Monomerbausteinen die Auswirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffmoleküls. Die Einteilung der elektronischen Kopplungsstärke („starke“, „schwache“ und „sehr schwache“ Kopplung) wurde 1965 von Förster vorgeschlagen (80), jedoch hat sich mit der Zeit die Terminologie verändert. Bei dem vibronischen Kopplungsmodell werden anhand des im Experiment beobachteten Absorptionsverhaltens „sehr starke“, „starke“ und „schwache“ elektronische Kopplung unterschieden (81, 82).

Im Falle der „sehr starken“ elektronischen Kopplung weist das gekoppelte System eine von den Einzelkomponenten verschiedene vibronische Struktur auf. Des Weiteren können die beobachteten elektronischen Übergänge des Systems gegenüber denen der Einzelkomponenten stark rot- oder blauverschoben sein. Die resultierenden Absorptionsspektren sind gegenüber denen der Einzelkomponenten verschoben und weisen eine andere Form auf. Dieses Verhalten wird in konzentrierten Lösungen der Thionins und Rhodamine beobachtet und ist auf Dimerbildung zurückzuführen (80).

Im Falle der „starken“ elektronischen Kopplung weist das gekoppelte System eine den Einzelkomponenten ähnliche vibronische Struktur auf. Des Weiteren sind die beobachteten elektronischen Übergänge des Systems gegenüber denen der Einzelkomponenten rot- (J-Aggregat) oder blauverschoben (H-Aggregat) (83, 84). Die resultierenden Absorptions- und Emissionsspektren sind gegenüber denen der Einzelkomponenten verschoben, behalten aber deren Form größtenteils bei.

Im Falle der „schwachen“ elektronischen Kopplung besteht das Gesamt-Absorptionsspektrum aus der Summe der Absorptionsspektren der Einzelkomponenten (82).

Im Folgenden wird die Form der Absorptionsspektren der Moleküle für die drei Fälle der elektronischen Kopplung erklärt.

Wie bei einzelnen Farbstoffmolekülen kann auch bei Dimeren beim Anregungsvorgang die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet werden, wonach die Schrödinger-Wellenfunktion in einen elektronischen ($\psi_{el}^D(\vec{r}; \vec{R})$) und einen vibratorischen Anteil ($\chi(\vec{R})$) aufgeteilt wird, die jeweils die Elektronen- und die Kernbewegung beschreiben:

$$\Psi_{tot}^D(\vec{r}; \vec{R}) \approx \psi_{el}^D(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \chi(\vec{R}). \quad (2.67)$$

Das Kernpotential wird vereinfacht als harmonisch angenommen. Da die Gleichgewichtspositionen der Kernkoordinaten im elektronischen Grundzustand und im elektronischen angeregten Zustand unterschiedlich sind, wird das Modell der verschobenen harmonischen Oszillatoren angenommen (siehe Abbildung 2.10a).

Die Summe der Energien, die bei der strahlungslosen Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen angeregten Zustands (λ^*) und in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands (λ^0) frei werden, wird als Relaxationsenergie λ bezeichnet. Diese Energie ist ein Maß für die strukturelle Änderung des Farbstoffmoleküls bei der Anregung und nimmt mit Zunahme der strukturellen Änderung zu. In Abbildung 2.10b sind die Potentialenergieflächen der angeregten Zustände A^*B und AB^* sowie deren eindimensionale Projektion entlang der Relaxationskoordinate \vec{Q}_{rel} dargestellt. Die Definition der Relaxationskoordinate \vec{Q}_{rel} wird in der nachfolgenden Formel 2.68 angegeben:

$$\vec{Q}_{rel} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{Q}_A - \vec{Q}_B). \quad (2.68)$$

Die Relaxationskoordinate beschreibt den Übergang zwischen den Minima der beiden elektronischen angeregten Zustände.

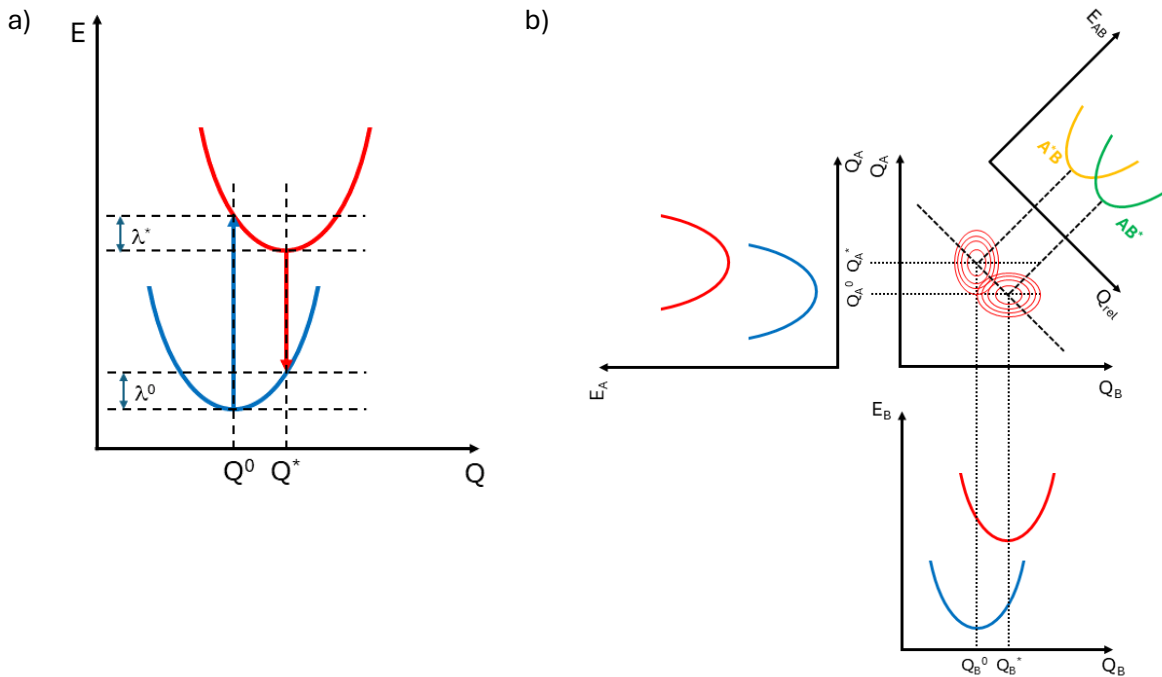


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Potentialkurven des elektronischen Grundzustands (blau) und des elektronischen angeregten Zustands (rot) eines Moleküls samt dazugehöriger vertikaler Übergänge (Pfeile) und der jeweiligen Reorganisationsenergien der Zustände (a). Potentialenergieflächen der beiden Chromophore eines Dimers im vibronischen Kopplungsmodell in Abwesenheit elektronischer Kopplung ($V=0$) und die dazugehörige eindimensionale Projektion der Relaxationskoordinate Q_{rel} beschreibt den Übergang zwischen den Minima der beiden angeregten Zustände (b). (in Anlehnung an (34)).

In den nachfolgenden Abbildungen 2.11a bis 2.11c werden die Potentialkurven entlang der Relaxationskoordinate \vec{Q}_{rel} für die Kopplungsstärken $V=0$, $V \gg \lambda/4$ und $V \ll \lambda/4$ dargestellt.

In Abbildung 2.11a werden die Potentialkurven der Zustände A^*B und AB^* (diabatischer Zustand; „diabatisch“ bedeutet, dass das System keine Zeit hatte, um sich auf veränderte Bedingungen anzupassen) sowie der für den späteren Vergleich wichtiger Parameter $\lambda/4$ dargestellt. In Abbildungen 2.11b und 2.11c werden zusätzlich noch die aus der elektronischen Kopplung resultierenden adiabatischen Potentialkurven dargestellt. „Adiabatisch“ bedeutet, dass das System genug Zeit hatte, um sich an die veränderten Bedingungen anzupassen. Anhand des Verhältnisses der elektronischen Kopplung V zur Reorganisationsenergie λ lässt sich der Fall der „sehr starken“ elektronischen Kopplung von den beiden anderen Fällen unterscheiden.

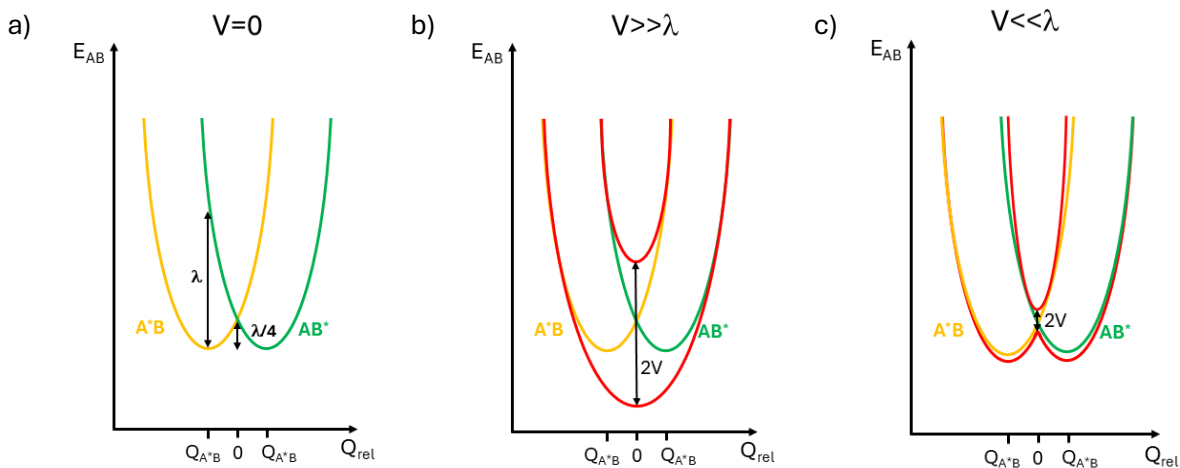


Abbildung 2.11: Potentialkurven der beiden angeregten Zustände des Dimers samt wichtiger Kenngrößen λ und $\lambda/4$ für den Fall, dass die elektronische Kopplung nicht vorhanden ist ($V=0$).

Die Reorganisationsenergie λ ist ein Maß für strukturelle Änderungen des Chromophors während des Anregungs- und des Relaxationsvorgangs (a). Einfluss der Reorganisationsenergie auf die adiabatische Potentialform (rot) in Abhängigkeit von der elektronischen Kopplungsstärke V für den Fall einer sehr starken Kopplung ($V \gg \lambda/4$) (b) sowie für die Fälle der starken bzw. schwachen Kopplung ($V \gg \lambda/4$) (c). (in Anlehnung an (34)).

Für den Fall $V \gg \lambda/4$ in Abbildung 2.11b zeigen die beiden adiabatischen Zustände jeweils ein Minimum. Das Minimum des unteren adiabatischen Zustands ist gegenüber den diabatischen Potentialen zu niedrigeren Energien verschoben und hat auch eine andere Kraftkonstante für die Kernbewegung. Deswegen zeigen das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum eines solchen Dimers eine gegenüber den Monomeren andere vibronische Struktur. Dies entspricht dem Fall der „sehr starken“ elektronischen Kopplung.

Für den Fall $V \ll \lambda/4$ in Abbildung 2.11c zeigt der untere adiabatische Zustand ein Doppelminimum, welches dabei den Minima der beiden diabatischen Potentiale entspricht. Da dabei der Anteil des jeweils anderen diabatischen Potentials im Bereich der Minima verschwindend gering ist, kann in guter Näherung angenommen werden, dass die Anregung auf einem der beiden Chromophore lokalisiert ist. Das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum zeigen eine gegenüber den entsprechenden Monomerspektren ähnliche vibronische Struktur. Dies entspricht den Fällen der „starken“ und der „schwachen“ elektronischen Kopplung.

Die beiden Fälle der „starken“ und der „schwachen“ elektronischen Kopplung werden wiederum anhand des Verhältnisses der elektronischen Kopplung V zur Energiedifferenz Δ_0 der Potentialminima von A^*B und AB^* unterschieden, welches über die Delokalisierung des vibratorischen Anteils $\chi(\vec{R})$ der Wellenfunktion entscheidet.

In nachfolgenden Abbildungen 2.12a bis 2.12c werden die Potentialkurven entlang der Relaxationskoordinate Q_{rel} bei einer Kopplungsstärke $V \ll \lambda/4$ für die drei Fälle $\Delta_0=0$, $V \gg \Delta_0$ und $V \ll \Delta_0$ dargestellt.

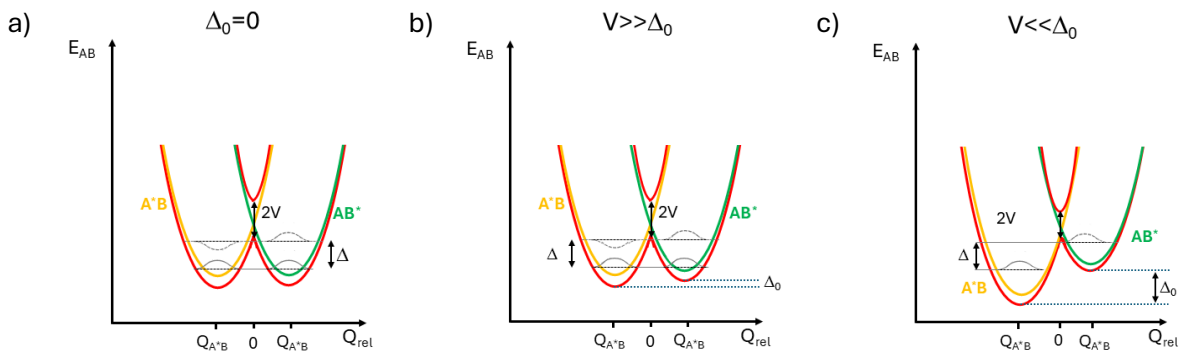


Abbildung 2.12: Einfluss des durch die statische Unordnung induzierten Energieunterschieds Δ_0 auf die Lokalisierung der Schwingungswellenfunktionen (grau) für die drei Fälle $\Delta_0=0$ (a), $V \gg \Delta_0$ (b) und $V \ll \Delta_0$ (c). Mit zunehmendem Energieunterschied kommt es zu einer stärkeren Lokalisierung der Schwingungswellenfunktionen an den einzelnen Monomer-Einheiten (in Anlehnung an (34)).

Im Falle von $\Delta_0=0$ (siehe Abbildung 2.12a) weist der angeregte elektronische Zustand zwei Energieniveaus auf, welche die antisymmetrische und die symmetrische Linearkombination der Schwingungswellenfunktionen der diabatischen Zustände darstellen. Die in dieser Dissertation verwendeten Farbstoffe PDI-Dimer und TDI-Dimer weisen eine kollineare Anordnung der Übergangsdipole auf, weswegen die symmetrische Linearkombination energetisch tiefer als die antisymmetrischen Linearkombination liegt, welche sich nicht anregen lässt. Daher wird bei PDI-Dimeren und TDI-Dimeren in Lösung, auf die der in der Abbildung 2.12a dargestellte Fall zutrifft, eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren gegenüber ihren Monomeren PDI und TDI beobachtet.

Solange $V \gg \Delta_0$ gilt, also der Energieunterschied Δ_0 ausreichend klein ist, bleibt die Delokalisierung des vibratorischen Anteils $\chi(\vec{R})$ der Schrödinger-Wellenfunktion in Formel 2.62 erhalten (siehe Abbildung 2.12b). Das Absorptionsspektrum des Dimers bleibt in diesem Fall in seiner Form dem des Monomers ähnlich, ist diesem gegenüber aber rot- oder blauverschoben. Dies entspricht dem Fall der „starken“ elektronischen Kopplung. Gleichzeitig führt die elektronische Kopplung zu einer selektiven Verstärkung der Rate des 0-0-Übergangs, was sich in der im Vergleich zum Monomer intensiveren Hauptbande im Spektrum und einer Erhöhung der Fluoreszenzrate (Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer) führt (84, 85). Dies gilt nur für das J-Aggregat, dem das PDI- und das TDI-Dimer entsprechen. Beim H-Aggregat wird der 0-0-Übergang dagegen schwächer (84). Der Grund für die Rotverschiebung der Spektren beim J-Aggregat und die Blauverschiebung der Spektren beim H-Aggregat liegt darin, dass durch die elektronische Kopplung der angeregte S_1 -Zustand in Subniveaus aufgespalten wird, wobei Übergänge von und zu einem der beiden Subniveaus dipolverboten sind. So dürfen beim J-Aggregat das untere S_1 -Energiesubniveau und beim H-Aggregat nur das obere S_1 -Energiesubniveau angeregt werden (siehe Abbildungen 2.13a und 2.13b).

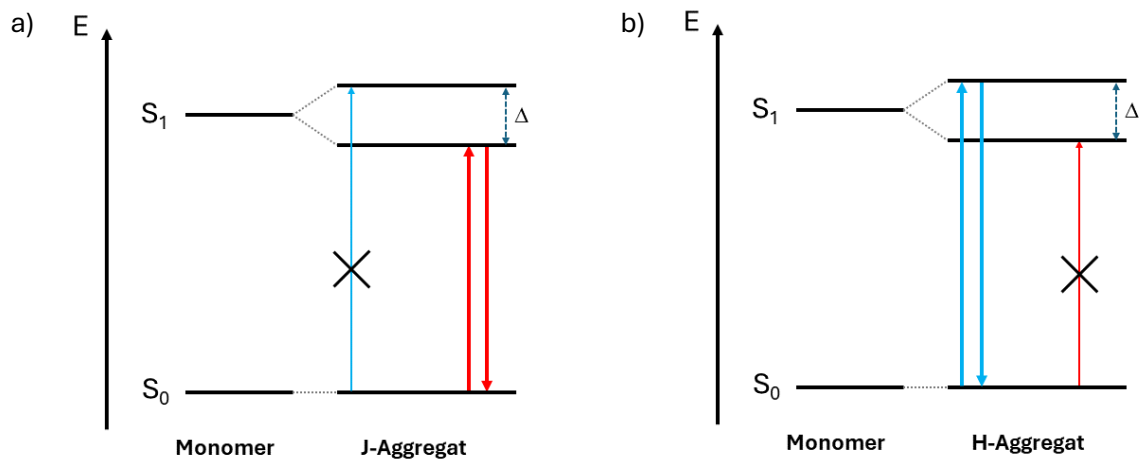


Abbildung 2.13: Reduziertes Jablonski-Diagramm des Monomers und des J-Aggregats (a) oder des H-Aggregats (b) mit erlaubten (dicke Pfeile) und verbotenen Übergängen (dünne, durchgekreuzte Pfeile). Die Farbe der Pfeile entspricht der Rot- oder Blauverschiebung des entsprechenden Übergangs beim Aggregat gegenüber Monomer.

Für den Fall $V \ll \Delta_0$ sind die Schwingungsfunktionen χ an den jeweiligen Chromophoreinheiten lokalisiert (siehe Abbildung 2.12c). Dadurch entspricht das Spektrum des Dimers der Summe der beiden Monomerspektren. Dies entspricht dann dem Fall der „schwachen“ elektronischen Kopplung.

2.2 Grundlagen optischer Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle

Für die Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle werden diese spektral bei $\approx 1,3$ K (wenn scharfe Nullphononenlinien vorhanden) oder räumlich (starke Verdünnung der aufzutragenden Probelösung) isoliert. Ziel der beiden Isolierungsmethoden ist, dass im Anregungsvolumen stets nur ein Molekül angeregt wird (17, 86).

Spektrale Isolierung beruht darauf, dass die Nullphononenlinien bei wenigen Kelvin sehr schmal sind, weswegen mit Hilfe eines schmalbandigen Farbstofflasers gezielt einzelne Moleküle angeregt werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Probe keine starke Verdünnung benötigt, da im Fokus mehrere Moleküle gleichzeitig vorhanden sein dürfen, solange sie nur gezielt einzeln angeregt werden können. Die Methode der spektralen Isolierung hat aber mehrere Anforderungen sowohl an die Farbstoffmoleküle als auch an die Messbedingungen, sodass sich mit dieser nur spektral stabile Moleküle bei tiefen Temperaturen untersuchen lassen.

Die Methode der räumlichen Isolierung dagegen eignet sich zur Untersuchung von sowohl spektral stabilen als auch instabilen Molekülen in einem breiten Temperaturbereich,

denn im Gegensatz zur Methode der spektralen Isolierung in diesem Fall nur ein Molekül im untersuchten Probevolumen vorhanden ist (87, 88).

2.2.1 Konfokale Mikroskopie

Die konfokale Mikroskopie ist eine Fernfeld-Methode, die eine hohe räumliche Auflösung bei gleichzeitig hoher Unterdrückung der Hintergrund-Fluoreszenz anbietet. Deren Prinzip wurde von M. Minski im Jahr 1957 patentiert (89). In der nachfolgenden Abbildung 2.14 ist ein schematischer Aufbau eines im Rahmen der Dissertation verwendeten konfokalen Mikroskops in Epifluoreszenz-Geometrie dargestellt.

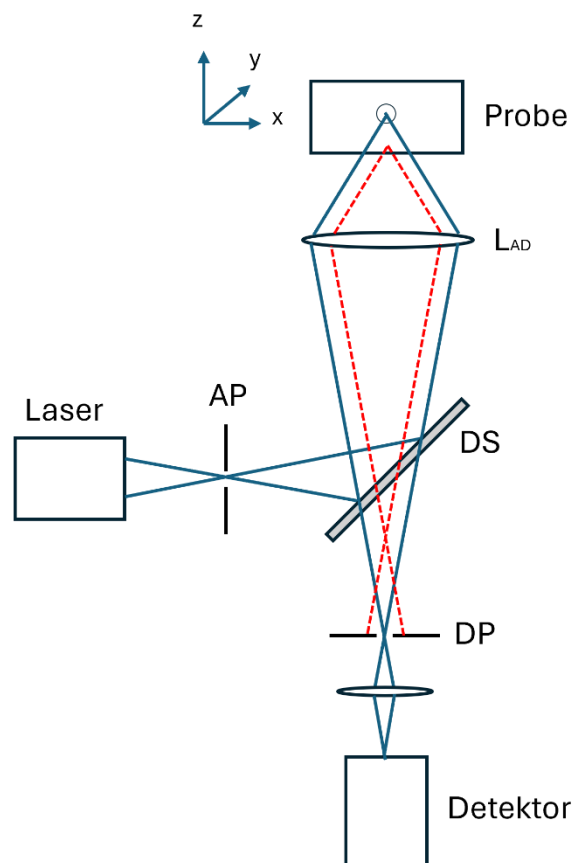


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Konfokalmikroskops in Epifluoreszenz-Geometrie. Die Probe kann dabei in alle drei Raumrichtungen verschoben werden.

In dem in Abbildung 2.14 dargestellten Konfokalmikroskop-Aufbau dient eine Lochblende im Anregungsstrahlengang (AP) als Punktlichtquelle. Das Anregungslicht wird dann mittels eines dichroitischen Strahlteilers (DS) auf die Linse (L_{AD}) reflektiert. Bei der Epifluoreszenz-Geometrie (siehe Abbildung 2.14) dient die gleiche Linse (L_{AD}) zur

Fokussierung des Anregungslichts auf die Probe und des Fluoreszenzlichts die vor dem Detektor liegende Lochblende (DP). Das außerhalb des Probenfokus stammende Fluoreszenzlicht (roter, gestrichelter Strahlengang in Abbildung 2.14) wird durch die vor dem Detektor liegende Lochblende (DP) herausgefiltert. Dabei sind beide Lochblenden AP und DP insofern aneinander angepasst, als dass sie in den gleichen Punkt der Probe abgebildet werden (daher auch der Name konfokale Mikroskopie). Die Trennung der Fluoreszenz von dem von der Probe reflektierten Laserstrahl erfolgt durch einen dichroitischen Strahlteiler (DS), welcher nur das Fluoreszenzlicht passieren lässt.

Die Untersuchung der Probe erfolgt durch Abrastern, indem die Probenfluoreszenz an jedem Punkt der Probe detektiert wird. Dabei wird entweder der Laserstrahl auf fest montierter Probe (CLSM; verwendet im Tieftemperatur-Konfokalmikroskop) (19) oder die Probe durch den Fokus des Laserstrahls bewegt (verwendet in beiden Raumtemperatur-Konfokalmikroskopen) (90).

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops wird durch das Rayleigh-Kriterium definiert, laut welchem zwei Punkte (Lichtquellen) gerade getrennt voneinander sichtbar sind, wenn das Intensitätsmaximum des einen Punktes im ersten Intensitätsminimum des zweiten Punktes liegt (Airy-Scheiben) (19, 91):

$$\Delta r_{Ray} = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin(\alpha_{NA})} = \frac{0,61\lambda}{NA}. \quad (2.69)$$

Dabei sind λ die Anregungswellenlänge, n der Brechungsindex des Mediums zwischen Linse und Probe und α_{NA} der halbe Öffnungswinkel der Linse (Objektivlinse). Der Nenner in Formel 2.69 wird auch als numerische Apertur NA bezeichnet. Da ein Molekül viel kleiner als das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist, stellt die detektierte Intensitätsverteilung stets die Intensitätsverteilung des Anregungsstrahls dar. Letztere wird durch die Punktspreizfunktion (*point spread function*, PSF) beschrieben. Im Grenzfall der Beleuchtung mit einer ebenen Welle lautet die PSF (92):

$$h(u, v) = \left| 2 \cdot \int_0^1 J_0(v\rho) \cdot e^{\frac{1}{2}i u \rho^2} \rho d\rho \right|^2 \quad (2.70)$$

mit J_0 als Bessel-Funktion nullter Ordnung und

$$u = \frac{8\pi n}{\lambda} z \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.71)$$

$$v = \frac{2\pi n}{\lambda} r \sin(\alpha) \quad (2.72)$$

wobei r und z Zylinderkoordinaten sind.

Der Grenzfall ebener Welle wird durch das vollständige Ausleuchten („Überleuchten“) des Objektivs erreicht.

Allgemein gibt die PSF die Wahrscheinlichkeit an, Photonen der Anregungs-Lichtquelle S im Punkt (u, v) zu finden. Es gilt aber auch umgekehrt, dass die PSF die Wahrscheinlichkeit beschreibt, am Punkt (u, v) abgestrahlte Photonen am Punkt S einzusammeln.

Daraus folgt für die PSF des konfokalen Mikroskops (92):

$$h_{konf}(u, v) = h_{Anr}(u, v) \cdot h_{Det}(u, v) \cong h_{Anr}^2(u, v). \quad (2.73)$$

Der zweite Teil der Formel 2.73 gilt für den Fall, dass $\lambda_{Anr} \approx \lambda_{Det}$, was normalerweise bei einer nicht zu großen Stokes-Verschiebung auch gilt.

Damit ist die laterale Auflösung eines konfokalen Mikroskops um den Faktor $\sqrt{2}$ geringer als die des normalen Mikroskops (Rayleigh-Kriterium) (19):

$$\Delta r_{konf} = \frac{\Delta r_{Ray}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{0,61\lambda}{NA} = \frac{0,43\lambda}{NA}. \quad (2.74)$$

Gleichzeitig weist die konfokale Mikroskopie auch eine vertikale Auflösung (die durch das Einfügen der Lochblende in den Detektionsstrahlengang entsteht; siehe in Abbildung 2.14) auf, welche auch maßgeblich zur Unterdrückung der Hintergrund-Fluoreszenz beiträgt (19, 52):

$$\Delta z_{konf} = \frac{2n\lambda}{NA^2}. \quad (2.75)$$

2.2.2 Anforderungen an Einzelmolekülspektroskopie

Im vorherigen Abschnitt wurde die konfokale Fluoreszenzmikroskopie als eine effiziente Methode zur räumlichen Isolierung und Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle dargestellt. Im Nachfolgenden werden noch Anforderungen zur erfolgreichen Detektion der Farbstoffmoleküle behandelt. Die Anforderungen bestehen sowohl an den verwendeten Messaufbau als auch an die zu untersuchenden Farbstoffmoleküle.

Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SNR)

Ein wichtiges Kriterium zur Detektion der Fluoreszenz einzelner Moleküle ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (*signal-to-noise-ratio*, SNR). Dieses beschreibt, wie stark sich das Signal vom Rauschen, welches aus Signal- und Untergrundbeiträgen besteht, unterscheidet. Das Rauschen der Photonendetektion ist nach Poisson-Statistik als Standardabweichung der mittleren Zählrate definiert ($\sigma_{Poisson} = \sqrt{\langle N_{det} \rangle}$). Damit ergibt

sich das SNR aus dem Quotienten des Fluoreszenzsignals und der Quadratwurzel der Summe der Signal- und Untergrundbeiträge (86):

$$SNR = \frac{\eta_{Det} \cdot R(P_0) \cdot \Delta t}{\sqrt{(\eta_{Det} \cdot R(P_0) + C_b \cdot P_0 + N_{dark}) \cdot \Delta t}} \quad (2.76)$$

Die Signalintensität setzt sich zusammen aus dem Produkt der Detektionseffizienz η_{Det} des Messaufbaus, der tatsächlichen Emissionsrate $R(P_0)$ des Farbstoffmoleküls, die von der Anregungsleistung P_0 des Laserlichts abhängig ist, und dem Zeitintervall Δt . Das Untergrundrauschen setzt sich zusammen aus der Dunkelzählrate N_{dark} des Detektors und dem durch den Laser hervorgerufenen Untergrund $C_b \cdot P_0$ (Rayleigh- und Ramanstreuung), welcher linear von der Anregungsleistung P_0 abhängig ist.

Für eine erfolgreiche Detektion soll das SNR möglichst hoch sein. Nach Formel 2.76 wird das SNR durch mehrere Parameter beeinflusst. So lässt sich das SNR durch Erhöhung der Detektionseffizienz η_{Det} des Messaufbaus steigern. Auch kann das SNR durch die Zunahme der Emissionsrate $R(P_0)$, welche mit der Anregungsleistung P_0 zunimmt, erhöht werden. Die Emissionsrate $R(P_0)$ hat aber einen oberen Grenzwert, oberhalb dessen sie nicht durch weitere Zunahme der Anregungsleistung erhöht werden kann. Da gleichzeitig das durch die Streuung des Laserlichts erzeugte Rauschen linear von der Anregungsleistung abhängt, gibt es eine optimale Anregungsleistung, bei der das SNR maximal wird. Ebenso erhöht die Zunahme der Anregungsleistung die Wahrscheinlichkeit der Photobleichprozesse. Durch die Erhöhung des Zeitintervalls Δt kann das SNR ebenfalls erhöht werden, jedoch wird bei der Untersuchung dynamischer Prozesse ein möglichst geringes Zeitintervall Δt benötigt.

Geometrische Einsammeleffizienz

Neben den Streu- und -Reflexionsverlusten an optischen Bauteilen beeinflussen vor allem die Quanteneffizienz des Detektors und die geometrische Einsammeleffizienz des Mikroskopobjektivs die Detektionseffizienz des Aufbaus.

Wenn ein Objektiv mit einer möglichst hohen numerischen Apertur eingebaut wird, führt dies nicht nur zu einer besseren optischen Auflösung (siehe Formeln 2.69, 2.70 und 2.75), sondern auch zu einer höheren geometrischen Einsammeleffizienz.

Für die Berechnung der geometrischen Einsammeleffizienz wird ein Molekül als eine punktförmige Lichtquelle angenommen, welche die Photonen isotrop in alle Richtungen abstrahlt. Dabei kann das Objektiv nur diejenigen Photonen einfangen, die in einem Kegel mit dem halben Öffnungswinkel α_{NA} abgestrahlt wurden. Die geometrische

Einsammeleffizienz η_{geo} ist demnach das Verhältnis aus dem von Lichtkegel ausgefüllten Raumwinkel $\Omega_{geo}=2\pi(1-\cos(\alpha_{NA}))$ und dem vollen Raumwinkel $\Omega_0=4\pi$ (93):

$$\eta_{geo} = \frac{\Omega_{geo}}{\Omega_0} = \frac{1-\cos(\alpha_{NA})}{2} = \frac{1-\cos(\arcsin(NA/n))}{2}. \quad (2.77)$$

Bei den in Raumtemperatur-Konfokalmikroskopen verwendeten Ölimmersionsobjektiven ($NA=1,4$ und $n_{öl}=1,518$) beträgt die geometrische Einsammeleffizienz $\eta_{geo}\approx 31\%$. Der bei Messungen im Tieftemperatur-Messaufbau verwendete Objektiv ($NA=0,85$ und $n\approx 1$) weist dagegen mit $\eta_{geo}\approx 21\%$ eine geringere Detektionseffizienz auf.

Es ist allerdings zu beachten, dass die Probemoleküle in eine sehr dünne Polymerschicht eingebaut sind und daher durch die Nähe zur Polymer-Luft-Oberfläche Totalreflexion (*total inner reflexion*, TIR) berücksichtigt werden muss (94). Es werden alle in einem Winkel $\alpha > \alpha_{TIR}$ abgestrahlten Photonen (mit $n_{Gas}\approx 1$ und $n_{Polymer}\approx 1,5$ beträgt $\alpha_{TIR}\approx 42^\circ$) in die Probe zurückreflektiert. Da bei den verwendeten Ölimmersionsobjektiven $\alpha_{NA} > \alpha_{TIR}$ ist ($\alpha_{NA} = \arcsin(NA/n) \approx 67^\circ$), sammelt das Objektiv zum Teil auch die von der Polymer-Luft-Oberfläche reflektierten Photonen ein. Somit stellt die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} von 31 % nur die untere Detektionsgrenze dar.

Anforderungen an Farbstoffmoleküle

Ein für die Einzelmolekülmessungen möglichst gutes Farbstoffmolekül soll möglichst lange stark fluoreszieren können. Die maximale Fluoreszenzrate R_∞ für ein 3-Niveau-System wurde im Abschnitt 2.1.3 hergeleitet (Formel 2.27):

$$R_\infty = \frac{1}{1+k_{23}/k_{31}} k_r = \frac{1}{1+k_{23}/k_{31}} \frac{Y_{fl}}{\tau_{fl}}. \quad (2.78)$$

Damit die Fluoreszenzrate maximal wird, sollte die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffs möglichst bei 1 liegen, was in diesem Fall zusammen mit einer geringen Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} zu einer hohen strahlenden Rate k_r führt. Ebenso soll das Verhältnis k_{23}/k_{31} für eine möglichst hohe Fluoreszenzrate R_∞ möglichst klein sein. Das Verhältnis k_{23}/k_{31} wird auch als Triplet-Flaschenhals bezeichnet.

Eine weitere Anforderung als das Farbstoffmolekül besteht darin, dass es möglichst viele Photonen emittiert, also die Bleichquantenausbeute Y_{bl} möglichst gering ist. Die Bleichquantenausbeute kann dabei auch als das Verhältnis der Bleich- und Anregungsrate definiert werden (33):

$$Y_{bl} = \frac{k_{bl}}{k_{12}}. \quad (2.79)$$

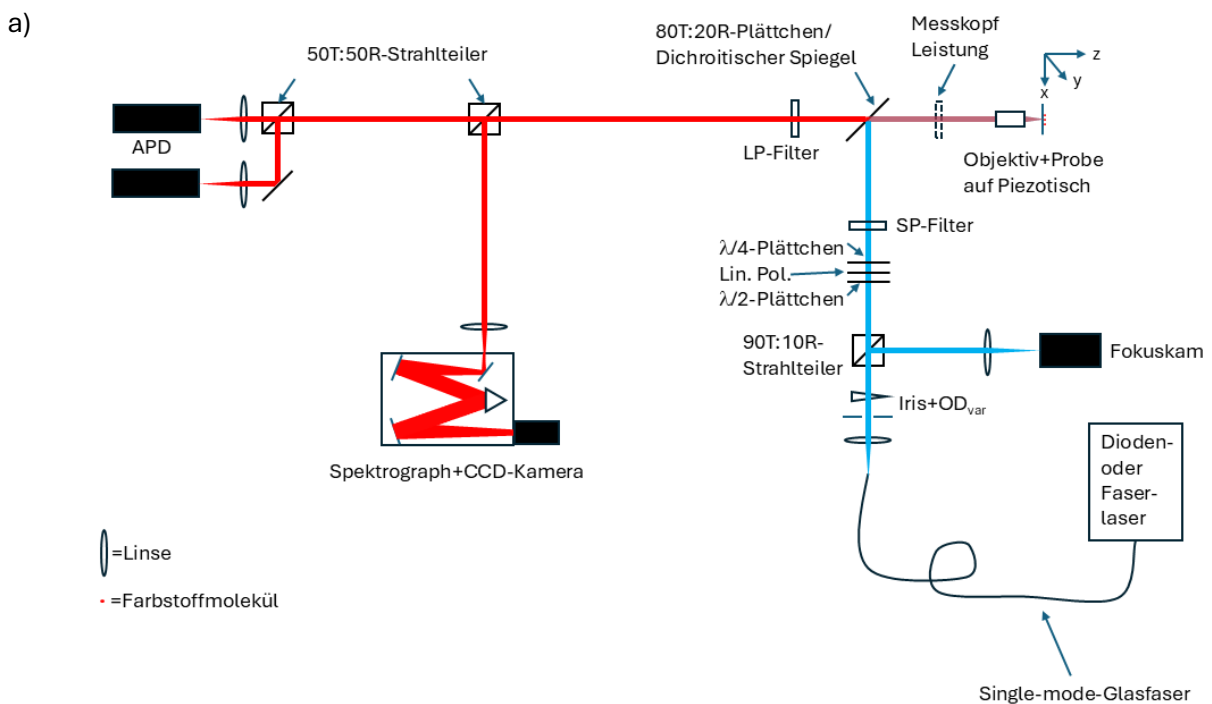
Dabei ist die Bleichrate k_{bl} fern der Sättigung und bei Nichtbeteiligung höher angeregter Zustände S_N und T_N am Bleichprozess stets proportional zur Anregungsrate k_{12} , womit die Bleichquantenausbeute dann nicht von der Anregungsleistung abhängig ist.

3 Experimenteller Aufbau

In den nachfolgenden Unterkapiteln 3.1 und 3.2 wird der schematische Aufbau der für Einzelmolekülmessungen bei Raumtemperatur (RT) und bei tiefer Temperatur (TT) verwendeten Konfokalmikroskope dargestellt und erklärt. Die während der Einzelmolekülmessungen verwendeten Setupkonfigurationen werden getrennt nach Farbstoff und Messbedingungen im Anhang A.1 angegeben.

3.1 RT-Aufbau

In den nachfolgenden zwei Abbildungen 3.1a und 3.1b wird der schematische Strahlengang der für die Einzelmolekül-Messungen verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskope dargestellt. Die beiden Messaufbauten unterscheiden sich nur geringfügig in der Anordnung optischer Elemente.



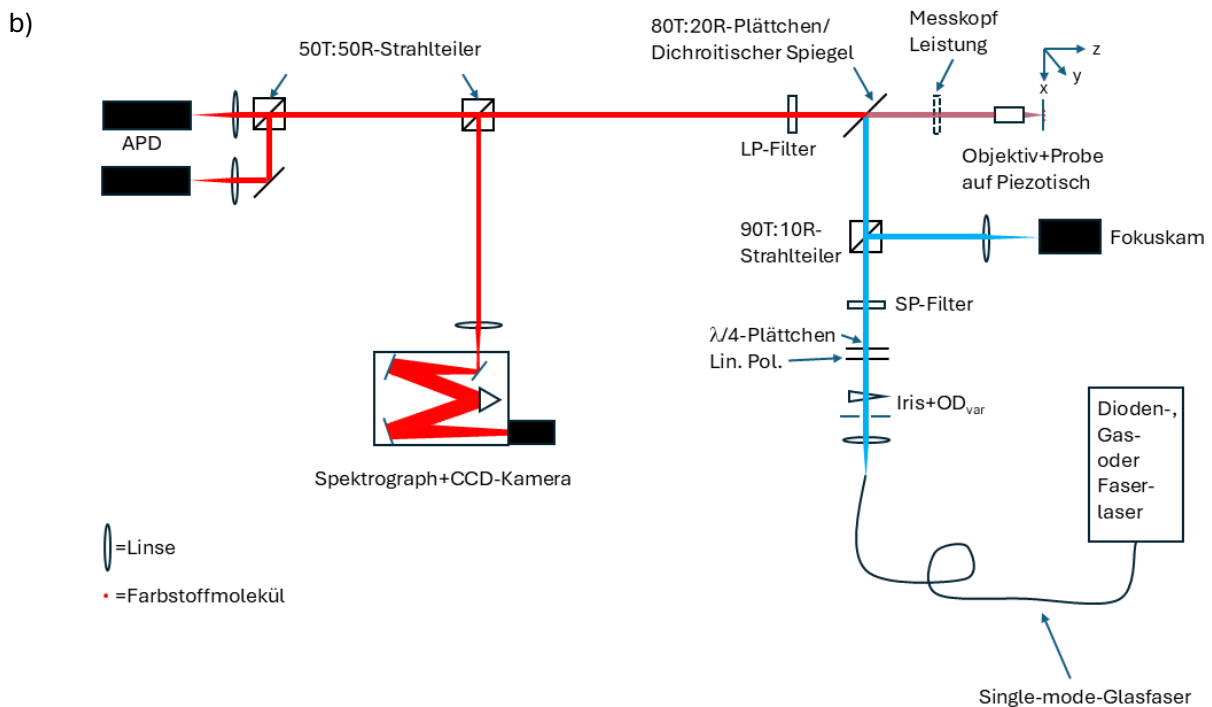


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der bei Raumtemperatur verwendeten Konfokalmikroskope I und II (a: I; b: II). (Anregungsstrahlengang: blau; Detektionsstrahlengang: rot).

Lasereinkopplung

Der Anregungsstrahlengang der beiden verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskope ist folgendermaßen aufgebaut. Der Laserstrahl eines Diodenlasers oder eines Gaslasers wird entweder in einen Kollimator (zunächst von der Firma *Schäfter und Kirchhoff*, später von der Firma *Thorlabs*; letztere sind wiederholgenauer und lassen sich daher besser und einfacher einkoppeln) eingekoppelt und durch eine polarisationserhaltende *single mode*-Faser geleitet. Diese Art Glasfaser zeichnet sich dadurch aus, dass sie nur die TEM_{00} -Mode transmittiert. Der Vorteil einer solchen Entkopplung des Lasers von dem restlichen Messaufbau liegt darin, dass einerseits der Auskoppler als Punktlichtquelle verwendet wird, weswegen in diesem Fall auf die Anregungsstrahl-Lochblende verzichtet werden kann. Gleichzeitig wird dadurch die Justage des Messaufbaus deutlich vereinfacht, wenn ein Laserwechsel notwendig ist, da der Strahlengang nach dem Auskoppler schon vorjustiert ist und nach dem Laserwechsel maximal eine nur geringe Nachkorrektur benötigt.

Bei den beiden verwendeten Faserlasern und dem *Toptica iChrome CLE*-Laser (vier-Farben-Laser) ist keine Einkopplung notwendig. Bei einem der beiden Faserlaser und dem *Toptica iChrome CLE*-Laser wird die Ausgangskopplung automatisch optimiert. Bei dem anderen Faserlaser muss die eingebaute Ausgangskopplung für jede Wellenlänge manuell optimiert werden.

Anregungsstrahlengang

Direkt nach dem Auskoppler befindet sich eine Linse (Firma *Thorlabs*), die den aus dem Auskoppler kommenden Laserstrahl kollimiert (die Kollimation wird durch Variation des Abstands zwischen Linse und Auskoppler eingestellt und an der Stelle des Objektivs mittels des *Wavefront*-Sensors der Firma *Thorlabs* überprüft). Direkt hinter der Linse befinden sich ein variabler OD-Filter und eine Irisblende, mit deren Hilfe die Anregungsleistung an der Messtelle (direkt vor Objektiv) und der Durchmesser des Laserstrahls (Durchmesser ca. 5 mm) eingestellt werden. Auf diesen folgt der *90T/10R*-Strahlteiler (90 % des Laserstrahls wird transmittiert und 10 % reflektiert), der das von der Probe reflektierte Laserlicht auf eine Linse richtet, die dieses auf die Fokuskamera fokussiert. Über den von der Probe auf der Fokuskamera abgebildeten Reflex wird der Fokusabstand des Objektivs zur Probe kontrolliert. Auf den *90T/10R*-Strahlteiler folgen ein $\lambda/2$ -Plättchen (dreht die Polarisationssebene des Laserstrahls, sodass dieser nachher, wenn nötig, vertikal polarisiert ist), ein linearer Polarisator und ein $\lambda/4$ -Plättchen, die das Laserlicht zirkular polarisieren sollen (jedoch ist das Laserlicht an der Probe eher elliptisch polarisiert, da die darauffolgenden optischen Bauteile dessen Polarisation beeinflussen können). Dem $\lambda/4$ -Plättchen folgt je nach verwendeter Wellenlänge der Kurzpass- oder Bandpassfilter, der die eventuell auftretende Faserfluoreszenz aus dem Laserlicht entfernt. Da die Faserfluoreszenz gegenüber der Laserwellenlänge rotverschoben ist, könnte sie den im Detektionsstrahlengang befindenden Langpassfilter passieren und somit das Rauschsignal erheblich verstärken. Diese Anordnung optischer Elemente gilt nur für das Konfokalmikroskop I (siehe schematischen Aufbau in Abbildung 3.1a). Beim Konfokalmikroskop II dagegen befindet sich die Irisblende vor dem variablen OD-Filter. Darauf folgen in der angegebenen Reihenfolge der lineare Polarisator, das $\lambda/4$ -Plättchen, der Bandpass- (BP-) bzw. Laserlinienfilter (LL-Filter) und der *90T/10R*-Strahlteiler (mit Fokuskamera und Linse) (siehe Abbildung 3.1b).

Auf den Kurzpass- bzw. Bandpassfilter (Konfokalmikroskop I) bzw. *90T/10R*-Strahlteiler (Konfokalmikroskop II) folgt ein neutraler *80T/20R*-Strahlteiler oder ein dichroitischer Spiegel. Der dichroitische Spiegel reflektiert das Anregungslicht, während das von der Probe kommende langwelligere Fluoreszenzlicht diesen ungestört passieren kann. Trotzdem wird später ein neutrales *80T/20R*-Strahlteilerplättchen verwendet, da dieses im Gegensatz zum dichroitischen Spiegel in einem breiten Wellenlängenbereich eingesetzt werden kann und einen Teil des von der Probe reflektierten Laserlichts in den Detektionsstrahlengang durchlässt, wodurch die Justage des Detektionsstrahlengangs vereinfacht wird.

Der von dem dichroitischen Spiegel bzw. *80T/20R*-Strahlteiler reflektierte Laserstrahl trifft auf das Objektiv, welches den Laserstrahl auf einen bestimmten Punkt auf der Probe

fokussiert. Die Probe ist auf einem piezoelektrischen Tisch montiert und wird somit gegenüber dem festen Laserfokus bewegt. Vor dem Objektiv kann zur Messung der ankommenden Anregungsleistung ein Leistungsmessgerät (Konfokalmikroskop I: *Universal optical power meter* mit Messkopf von *Melles Griot*; Konfokalmikroskop II: *Optical power meter Model 1830-C* mit Messkopf *Model 818-SL* von *Newport*) eingeschwenkt werden.

Bei dem im Konfokalmikroskop I verwendeten Piezotisch handelt es sich um einen *xy*-Tisch (*P-731.8C, Physik Instrumente*) in Kombination mit einem weiteren Piezoelement (*P-721, PIFOC, Physik Instrumente*), welcher für die Fokussierung der Probe in *z*-Richtung verantwortlich ist. Bei dem im Konfokalmikroskop II verwendeten Instrument handelt es sich um einen *xyz*-Tisch (*P-562.CD, Physik Instrumente*).

Sowohl in Konfokalmikroskop I als auch Konfokalmikroskop II werden die Piezoelemente mit Hilfe einer Software-Routine (*ScanUniversal* in *LabVIEW*) gesteuert.

Detektionsstrahlengang

Die vom Objektiv eingesammelte Emission wird nahezu vollständig (dichroitischer Spiegel) oder zu etwa 80 % (*80T/20R*-Strahlteiler) vom Strahlteiler transmittiert. Der nachfolgende Filter (meist ein oder zwei Langpass-Filter) bereinigt die Emission weitestgehend vom restlichen Laserlicht. Anschließend lenkt ein *50T/50R*-Strahlteiler 50 % der Emission auf eine Linse, die diese dann auf den Eingangsspalt eines Spektrographen fokussiert. Sowohl der verwendete Spektrograph als auch die EMCCD-Kamera werden, wie schon früher erwähnt, in Tabellen im Anhang A.1 angegeben. Die Bedienung des Spektrographs und der EMCCD-Kamera erfolgt mit Hilfe der Software *Solis* von *Andor*. Die restliche Emission wird mit einer achromatischen Linse auf eine oder zwei APD's umgeleitet. Bei Messungen mit zwei APD's wird ein Aufbau verwendet, der dem von Harnbury, Brown und Twiss ähnelt (HBT-Aufbau) und wofür das Fluoreszenzsignal mit einem weiteren *50T/50R*-Strahlteiler zwischen den beiden APD's aufgeteilt wird. Mit dem HBT-Aufbau können Zeitintervalle zwischen aufeinander folgenden Photonen gemessen werden, die kleiner als die Totzeit eines Detektors sind (und daher mit nur einem Detektor nicht messbar wären). Bei den in beiden Mikroskopen verwendeten APD's handelt es sich um das Modell *SPCM-ARQH-15* von *Excelitas Technologies*. Die Ausgangssignale der APD's werden über einen Konverter in NIM-Pulse umgewandelt und an ein TCSPC-Modul (TCSPC = *time-correlated single photon counting*; zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung) (in den in Abbildungen 3.1a und 3.1b dargestellten schematischen Aufbaus der verwendeten Konfokalmikroskope nicht eingezeichnet) weitergeleitet. Die verwendeten TCSPC-Module sind *PicoHarp300* und *HydraHarp400* von *PicoQuant*. Gleichzeitig werden die Photonen als detektierten Ereignisse (Counts) pro

Pixel und Zeitintervall über TTL-Pulse an ein Echtzeitsystem *ADwin-Pro* (Konfokalmikroskop I) oder *ADwin-Gold* (Konfokalmikroskop II) von der Firma *Jäger* übermittelt, welche als Schnittstelle zwischen der APD und dem PC dient.

PicoHarp300 ermöglicht die Detektion von Photonenankunftszeiten mit einer Genauigkeit von bis zu 4 ps auf zwei voneinander unabhängigen Kanälen. Damit können sich sowohl Fluoreszenzzerfallskurven aufnehmen (an einem Kanal werden Laserpulse und an dem anderen Kanal die Fluoreszenzphotonen detektiert) als auch durch Korrelationsexperimente mit 2 APD's Kreuzkorrelationen auch in dem Zeitbereich erzeugt und ausgewertet werden, der sonst durch die Totzeit der Detektoren nicht zugänglich wäre.

Bei *HydraHarp400* können die Photonenankunftszeiten mit einer Genauigkeit von bis zu 1 ps detektiert werden. Im Gegensatz zu *PicoHarp300* verfügt *HydraHarp400* neben zwei Kanälen auch über einen separaten Anschluss zur Detektion von Laserpulsen, womit die Durchführung von Experimenten, die bei einer Anregung mit einem gepulsten Laser eine gleichzeitige Aufnahme der Fluoreszenzzerfallskurven und Kreuzkorrelationsfunktion zur Korrelation der Fluoreszenzlebenszeit mit der Triplet-Kinetik erfordern, möglich wird, was vor allem bei weniger photostabilen und / oder emissionsschwachen Molekülen von Interesse ist. Gleichzeitig wird in diesem Fall davon ausgegangen, dass die aus den Korrelationsfunktionen erhaltenen Triplet-Raten mit einem geringeren Fehler verbunden sind.

3.2 TT-Aufbau

In der nachfolgenden Abbildung 3.2 wird der schematische Strahlengang des verwendeten Tieftemperatur-Konfokalmikroskops dargestellt.

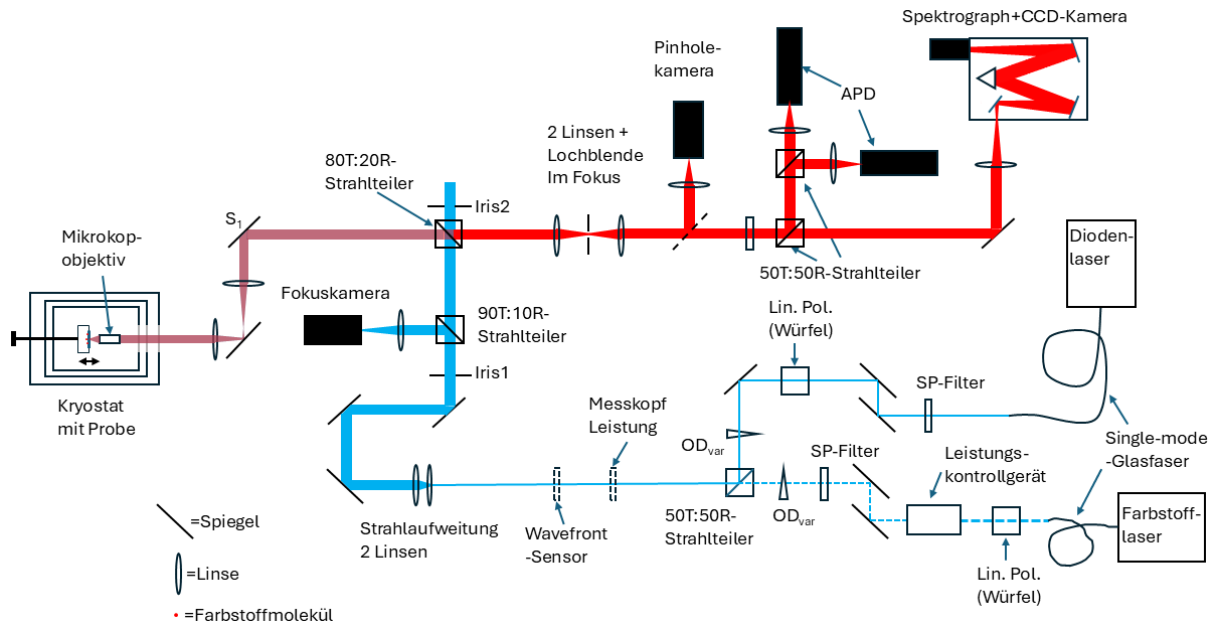


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines bei tiefen Temperaturen verwendeten Konfokalmikroskops (Anregungsstrahlengang: blau; Detektionsstrahlengang: rot).

Lasereinkopplung

Die Lasereinkopplung bei dem Tieftemperatur-Konfokalmikroskop erfolgt auf die gleiche Weise wie bei den beiden Raumtemperatur-Konfokalmikroskopen.

Anregungsstrahlengang

Der aus dem Auskoppler austretende Laserstrahl wird durch eine Linse kollimiert (die Kollimation wird ebenfalls durch Variation des Abstands zwischen Linse und Auskoppler eingestellt und mittels des *Wavefront*-Sensors der Firma *Thorlabs* überprüft). Hinter der Linse befindet sich der Bandpassfilter, der etwaige Faserfluoreszenz aus dem Laserlicht entfernen soll. Direkt darauf kommt der Polarisator in Form eines Würfels, der das Laserlicht linear polarisiert. Nach dem Polarisator kommt der variable OD-Filter, mit dem die gewünschte Laserleistung eingestellt wird. Nach dem OD-Filter kommt der 50T/50R-Strahlteilerwürfel, der Anregungslicht aus zwei verschiedenen Quellen (zweite Quelle: Farbstofflaser; während der angegebenen Temperaturmessungen nicht verwendet) zu einem Strahl vereinigt, gefolgt von einem Leistungsmessgerät (*Model PM100D* mit Messkopf *S130C* von *Thorlabs*). Daraufhin wird der Laserstrahl nach einem Shutter mit Hilfe von zwei Linsen auf etwa 8 mm aufgeweitet. Danach verläuft der Strahl durch eine Irisblende (Iris 1), einen 90T/10R-Strahlteiler (lenkt analog zu den RT-

Konfokalmikroskopen von der Probe reflektiertes Laserlicht auf die Linse, die dieses auf die Fokuskamera fokussiert; dient der Kontrolle des Fokusabstands). Daraufhin wird das transmittierte Laserlicht von einem 80T/20R-Strahlteiler über mehrere Spiegel und drei Kryostatfenster auf das sich im Kryostat befindende Mikroskopobjektiv (Modell im Abschnitt 3.3 angegeben) geleitet, welches den Laserstrahl auf einen bestimmten Punkt auf der Probe fokussiert. Dieses Objektiv ist nicht für Tieftemperaturmessungen ausgelegt, konnte aber über viele Jahre für Tieftemperatur-Einzelmolekülmessungen genutzt werden. Im Gegensatz zu den verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskopen ist die Probe fest im Probenstab eingebaut. Das Abrastern der Probe (in xy -Ebene) erfolgt über das Verschieben des Laserstrahls auf der Probe mittels eines telezentrischen Systems (durch Drehen und Kippen des Spiegels S_1 in nachfolgender Abbildung 3.3).

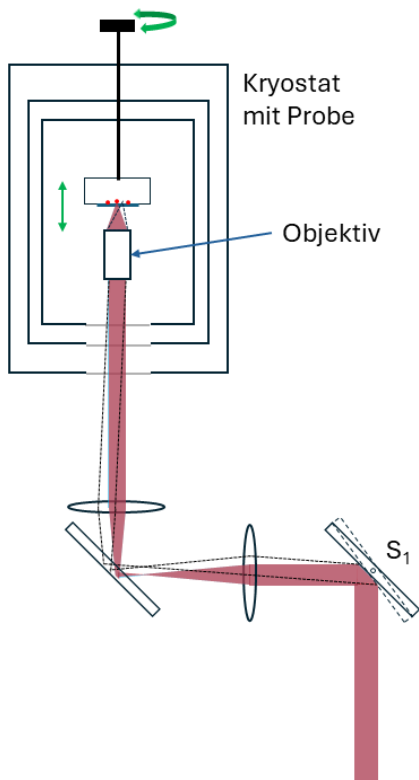


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des im Tieftemperatur-Konfokalmikroskop verwendeten telezentrischen Systems.

Die Steuerung des telezentrischen Systems erfolgt mit Hilfe einer speziell für diese Anwendung geschriebene Software-Routine (*ScanUniversal* in *LabVIEW*) sowie einen *Universal Motion Controller / Driver* (Modell *ESP300*) von *Newport*. Die Verwendung eines telezentrischen Systems führt dazu, dass nur ein Bereich von maximal $300 \times 300 \mu\text{m}$ in der Probenmitte gescannt werden kann. Die Fokussierung in z -Richtung erfolgt manuell über

die Auf- und Ab-Bewegung der Probe am Probenstab. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass nur etwa 5 % der vom Leistungsmessgerät gemessenen Laserleistung auf das Objektiv trifft, was auch bei der Berechnung der an der Probe vorliegenden Anregungsintensität zu berücksichtigen ist.

Zusätzlich wird noch die Funktion der zwei Irisblenden (Iris1 und Iris2) im Anregungsstrahlengang erläutert. Diese dienen bei der Justage vor allem der Kontrolle des Laserstrahlverlaufs. Wenn der Anregungs-Laserstrahl symmetrisch durch die beiden Iriden verläuft, verläuft er auch durch den Rest des Anregungsstrahlengangs gerade und ohne zusätzliche Intensitätsverluste.

Detektionsstrahlengang

Das von dem Objektiv eingesammelte Fluoreszenzlicht wird zurück über mehrere Kryostatfenster und Spiegel auf den *80T/20R*-Strahlteiler geleitet, der dieses dann zu 80 % durchlässt. Das Fluoreszenzlicht wird dann mit einer Linse ($f=175$ mm) auf die Detektions-Lochblende fokussiert, wodurch das an den Kryostatfenstern und anderen optischen Elementen reflektierte Laserlicht (und auch außerhalb des Fokusellipsoids emittierte Fluoreszenzlicht) entfernt wird. Die sich nach der Lochblende im gleichen Fokusabstand befindende Linse erzeugt aus dem durchgelassenen Fluoreszenzlicht wieder einen kollimierten Strahl. Die saubere Einstellung der Detektions-Lochblende wird mit Hilfe der Pinhole-Kamera kontrolliert. Dazu wird nach der zweiten Pinhole-Linse ein Spiegel in den Strahlengang eingeklappt und auf die Linse geleitet, die den Strahl auf die Pinhole-Kamera fokussiert. Bei ausgeklapptem Spiegel trifft das Fluoreszenzlicht nach der zweiten Pinhole-Linse auf den Langpassfilter, der nur die Probenfluoreszenz passieren lässt. Anschließend reflektiert ein *50T/50R*-Strahlteiler 50 % der Fluoreszenzphotonen auf einen aus dem HBT-Aufbau abgeleiteten Aufbau aus zwei APD's (eine *Count-T100* und eine *Count-10C* von *Laser Components*), bei dem das Fluoreszenzsignal vor den APD's mit einem weiteren *50T/50R*-Strahlteiler aufgeteilt wird.

Die Ausgangssignale der APD's werden über einen Konverter in NIM-Pulse umgewandelt und an ein TCSPC-Modul *HydraHarp400* von *PicoQuant* (in dem in Abbildung 3.2 dargestellten schematischen Aufbau des verwendeten Konfokalmikroskops nicht eingezeichnet) weitergeleitet. Das verwendete TCSPC-Modul sind *PicoHarp300* und *HydraHarp400* von *PicoQuant*. Gleichzeitig werden die Photonen als detektierten Ereignisse (Counts) pro Pixel und Zeitintervall wie auch bei Konfokalmikroskop II über TTL-Pulse an das Echtzeitsystem *ADwin-Gold* von der Firma *Jäger* übermittelt, welche als Schnittstelle zwischen der APD und dem PC dient.

Die von dem ersten *50T/50R*-Strahlteiler transmittierten Fluoreszenzphotonen werden mittels einer Linse auf den Eingangsspalt des verwendeten Spektrographen fokussiert. Die Bedienung des Spektrographs und der EMCCD-Kamera erfolgt wie auch bei den beiden Raumtemperaturmikroskopen mit Hilfe die Software *Solis* von *Andor*.

4 Untersuchte Farbstoffe und Probenpräparation

In diesem Abschnitt werden alle relevanten Informationen zu den untersuchten Farbstoffen angegeben, die zu Beginn der Untersuchungen bekannt waren, sowie die Vorgehensweise bei der Probenpräparation angegeben.

4.1 Farbstoffe

Sämtliche im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Farbstoffe wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) oder von Dr. Ze-Hua Wu aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Basché synthetisiert. Bei diesen Farbstoffen handelt es sich um Farbstoffe aus der Gruppe der Rylendiimide und deren Derivate.

TDI

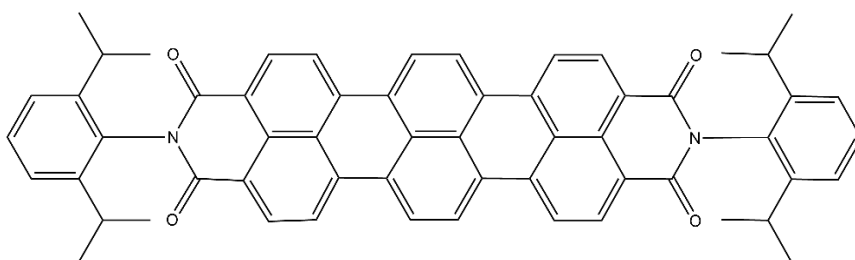


Abbildung 4.1: Molekülstruktur des untersuchten TDI-Farbstoffs.

TDI oder auch Terrylendiimid (siehe Abbildung 4.1) ist ein schon seit vielen Jahren in der Einzelmolekülspektroskopie bekannter Farbstoff der Gruppe der Rylendiimide und wurde schon seit vielen Jahren ausgiebig bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen

untersucht (56, 87, 88, 95–102). Das TDI weist in Toluol eine Fluoreszenzquantenausbeute $Y_{fl} \approx 73\%$ und eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} von ca. 3,3 ns auf (33).

TDI wurde 1997 von Mais *et. al.* vorgestellt (56) und ist für seine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in Kombination mit exzellenter Photostabilität (auch in Gegenwart von Sauerstoff) in mehreren Matrizen (Bleichquantenausbeute $Y_{bl} \approx 10^{-10}$ - 10^{-11}) (96, 103) und spektraler Stabilität (95) bekannt. Der Grund hierfür liegt u. a. in der geringen ISC-Rate, da der Triplett-Zustand ein wichtiger Zwischenzustand für diverse Photobleichmechanismen ist. Für das TDI wurden einige Anwendungsgebiete vorgeschlagen wie die Verwendung einzelner TDI-Moleküle als Sonden für die lokale Umgebung, TDI in Quantencomputern (97) oder in Photovoltaik (SF in polykristallinen TDI-Filmen und TDI-Einkristallen) (5, 22, 62).

TDI-Dimer

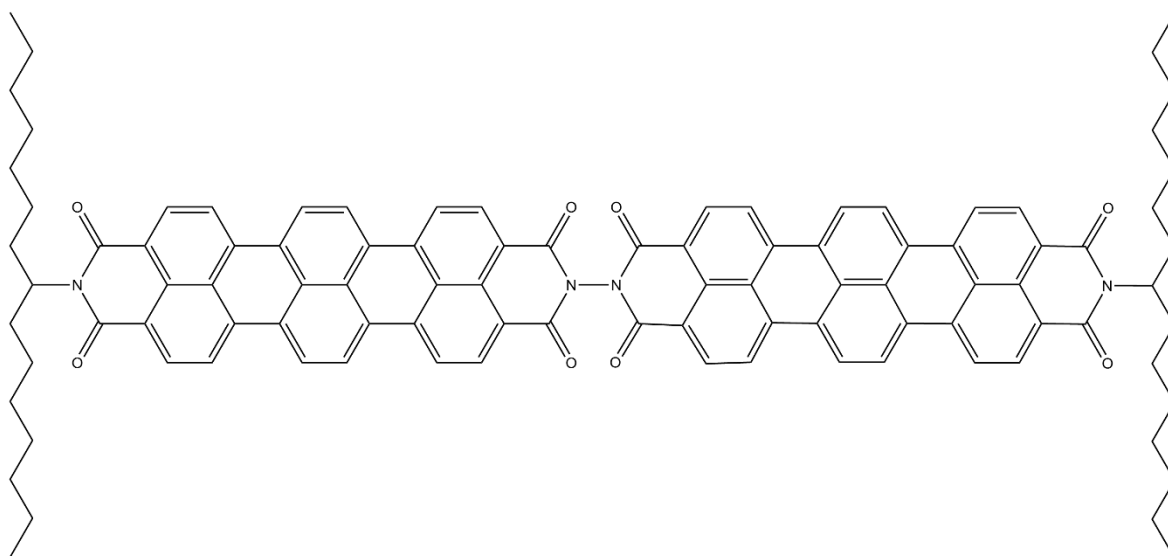


Abbildung 4.2: Molekülstruktur des untersuchten TDI-Dimer-Farbstoffs.

Es gibt verschiedene TDI-Dimere. Das im Rahmen dieser Dissertation untersuchte TDI-Dimer ist das N,N-verknüpfte TDI-Dimer (siehe Abbildung 4.2). Bei den von Mathias Hagen durchgeführten Ensemble-Untersuchungen (interner Messbericht) wurde festgestellt, dass das N,N-verknüpfte TDI-Dimer eine Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von etwa 75 %, einen Extinktionskoeffizienzen ε von ca. $162000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ sowie eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} von ca. 2,2 ns aufweist. Die Spektren des TDI-Dimers sind gegenüber denen des TDI um ca. 10 nm rotverschoben und weisen ein höheres Haupt-zu-Schwingungsseitenbande-Intensitätsverhältnis als das TDI auf. Untersuchungen haben

gezeigt, dass TDI-Dimere aufgrund von SF Anwendung unter anderem in der Photovoltaik finden können (27).

DpNPDI

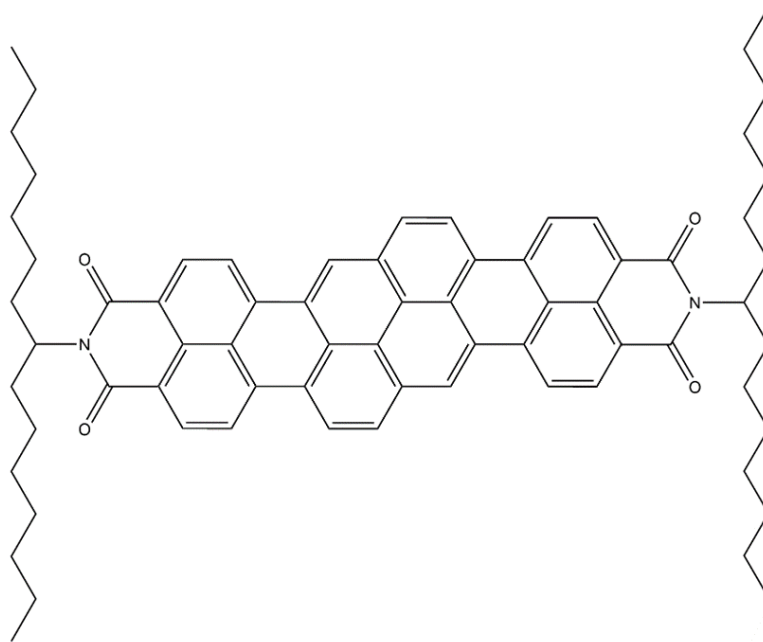


Abbildung 4.3: Molekülstruktur des untersuchten DpNPDI-Farbstoffs.

DpNPDI oder 2,3,7,8-Di-(pery-Naphthylen)-Pyren-Diimid ist ein Derivat von TDI, bei dem die mittlere Naphthalin-Einheit durch eine Pyren-Einheit ersetzt wurde (siehe Abbildung 4.3). Die erste veröffentlichte Synthese erfolgte von Seifert *et. al.* durch eine Pd-katalysierte Ringschlussreaktion (29). Aus den Ensemble-Messungen des DpNPDI in Toluol von Michaela Schäfer (interner Messbericht) folgt, dass die Absorptions- und Emissionsspektren des DpNPDI bezüglich Lage und Form denen des TDI trotz des bei DpNPDI gegenüber TDI vergrößerten aromatischen Systems nahezu identisch sind. Die einzigen Unterschiede gegenüber TDI sind dabei die kürzere Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} von 2,7 ns (TDI: 3,3 ns) und eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von 86 % (TDI: 73 %). Damit weist das DpNPDI gegenüber TDI trotz des stark veränderten Grundgerüsts nur eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute und eine deutlich geringere Fluoreszenzlebensdauer auf.

DpNPDI-Dimer

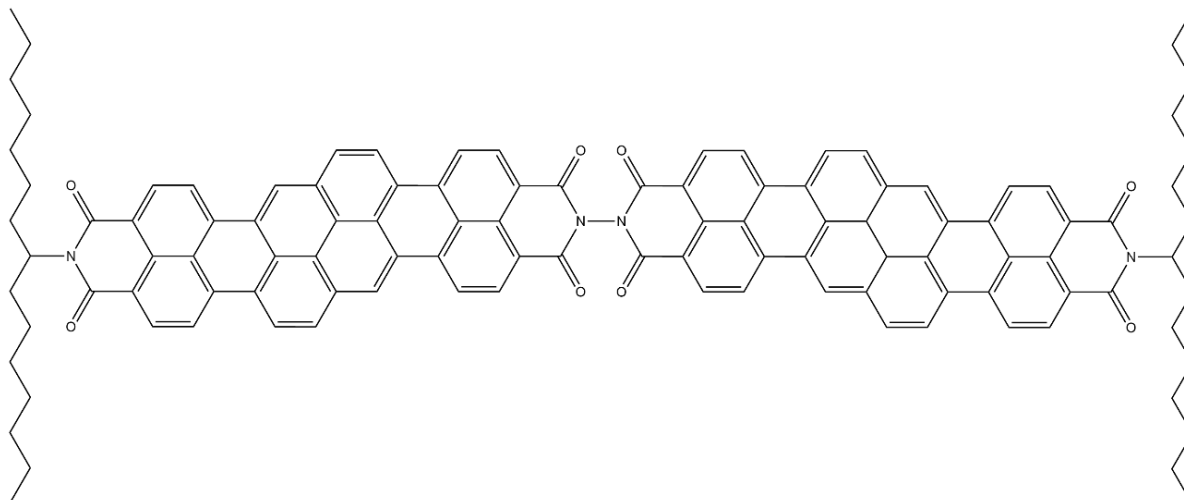


Abbildung 4.4: Molekülstruktur des untersuchten DpNPDI-Dimer-Farbstoffs.

Bei dem DpNPDI-Dimer handelt es sich um das N,N-verknüpfte DpNPDI-Dimer, welches von Dr. Ze-Hua Wu synthetisiert wurde (siehe Abbildung 4.4). Da dieser Farbstoff synthetisiert wurde, um es im Rahmen dieser Dissertation zu untersuchen, und auch keine andere Publikation zu diesem Farbstoff bekannt ist, können an dieser Stelle keine Angaben zu dessen Absorptions- und Emissionsspektren sowie Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeute gemacht werden.

PDI

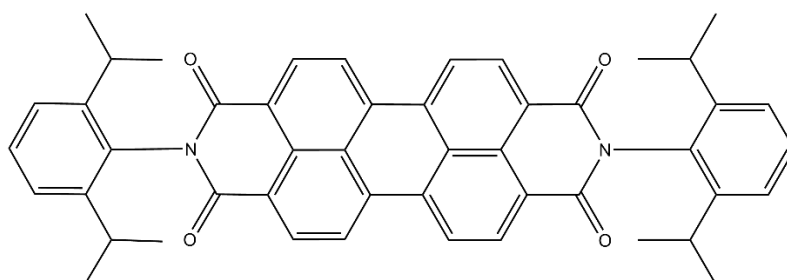


Abbildung 4.5: Molekülstruktur des untersuchten PDI-Farbstoffs.

PDI oder auch Perylendiimid ist ein Rylendiimid, der im Grundgerüst eine Naphthalineinheit weniger als das TDI aufweist (siehe Abbildung 4.5). Dadurch weist das PDI gegenüber TDI eine Blauverschiebung von etwa 100 nm in seinen Absorptions- und Emissionsspektren auf. Gleichzeitig zeigt das PDI auch eine sehr hohe

Fluoreszenzquantenausbeute Y_f von etwa 93 % und in Chloroform eine Fluoreszenzlebensdauer τ_f von 3,8 ns sowie einen Extinktionskoeffizienten ε von etwa $85000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (34). Es wird bei verschiedenen Perylendiimiden und PDI-Derivaten in Betracht gezogen, sie genauso wie das TDI und das TDI-Dimer in der Photovoltaik zur Erhöhung der Solarzelleneffizienz einzusetzen (6). Zwar kann das PDI Photonen im blauen Emissionsbereich absorbieren, weist aber im Vergleich zum TDI eine geringere Photostabilität auf, die in Gegenwart von Sauerstoff noch verringert wird (33). In dieser Dissertation wurde das PDI als Referenz für die Einzelmolekülmessungen des PDI-Dimers verwendet.

PDI-Dimer

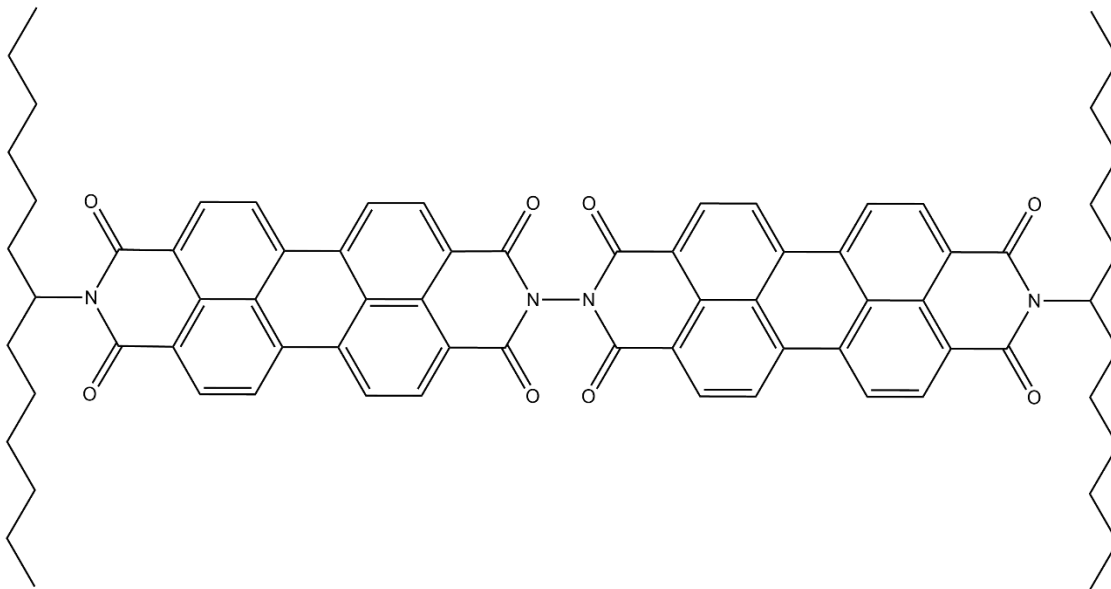


Abbildung 4.6: Molekülstruktur des untersuchten PDI-Dimer-Farbstoffs.

Beim PDI-Dimer handelt es sich um das N,N-verknüpfte PDI-Dimer (siehe Abbildung 4.6). Dieses Dimer wurde von F. Diehl im Rahmen seiner Dissertation hergestellt und untersucht (34). So wurde festgestellt, dass das PDI-Dimer in Chloroform mit $\varepsilon = 227000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ einen mehr als doppelt so großen Extinktionskoeffizienten ε wie das PDI aufweist. Gleichzeitig ist seine Fluoreszenzlebensdauer τ_f mit 2,5 ns um etwa ein Drittel geringer als die Fluoreszenzlebensdauer von PDI. Genauso wie das TDI-Dimer weist auch das PDI-Dimer gegenüber dem PDI-Monomer eine Rotverschiebung der Ensemblespektren um ca. 10 nm sowie ein gegenüber dem Monomer ein höheres Haupt-zu-Schwingungsseitenbande-Intensitätsverhältnis auf, was auf die beim PDI-Dimer auftretende „starke“ elektronischen Kopplung zurückzuführen ist (34).

QDI

Das QDI ist ein Rylendiimid mit vier Naphthalin-Einheiten im Grundgerüst (siehe Abbildung 4.7). Dieses wurde von M. Haase im Rahmen seiner Doktorarbeit zusammen mit

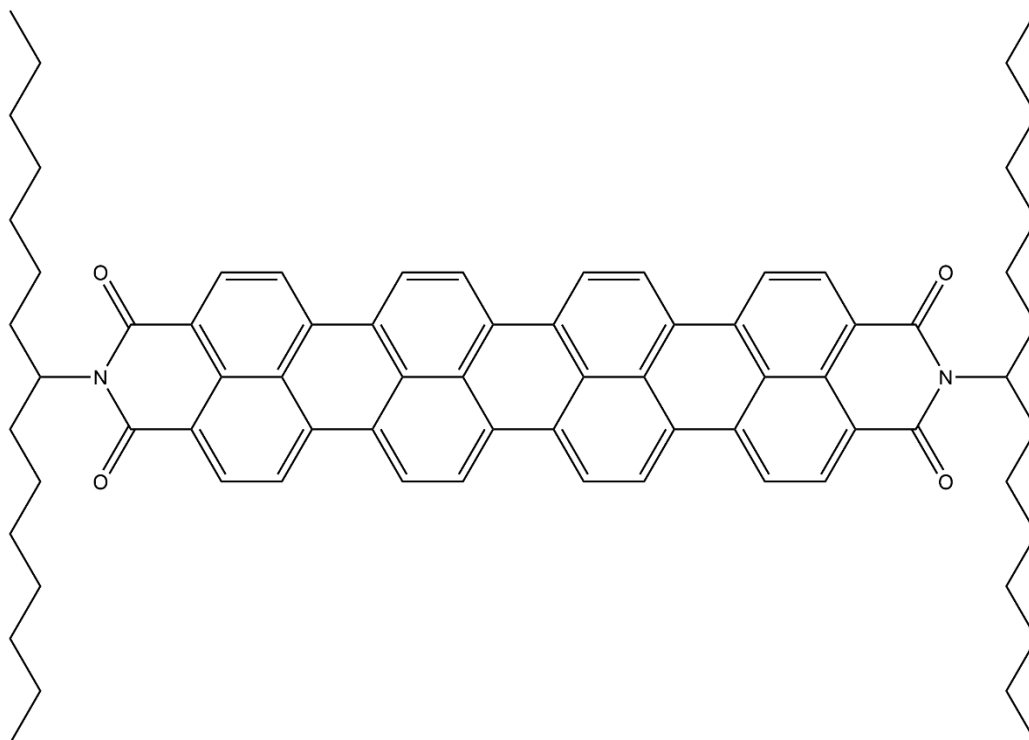


Abbildung 4.7: Molekülstruktur des untersuchten QDI-Farbstoffs.

kleineren Homologen PDI und TDI untersucht (33). Die Vergrößerung des aromatischen Systems führt dazu, dass das QDI im roten Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert und an der Grenze von Rot und Nah-Infrarot emittiert. Im Unterschied zu PDI und TDI weist es zwei Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} auf: 356 ps und 1,28 ns, von denen nur die kürzere Fluoreszenzlebensdauer bei QDI-Einzelmolekülmessungen beobachtet wurde (33). Der Extinktionskoeffizient von QDI beträgt $\epsilon \approx 163000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von QDI konnte aufgrund des geringen Wertes von ca. 5 % nicht durch Vergleich mit einem Referenzfarbstoff, sondern nur über die strahlende Rate nach Strickler-Berg (Formeln 2.15 und 2.16) abgeschätzt werden (33). Möglicher Grund für die geringe Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von QDI ist ein energetisches Crossover der angeregten Singulett-Zustände $2A_g$ und $1B_{3u}$ (104). Während bei Perylen der $1B_{3u}$ -Zustand tiefer als der $2A_g$ -Zustand liegt und somit die Fluoreszenz erlaubt ist, ist bei Quaterphenylen die energetische Reihenfolge umgekehrt, wodurch die Relaxation strahlungslos abläuft. Bei Terrylen liegen beide Zustände nahe beieinander, sodass die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von TDI noch bei etwa 73 % liegt.

Genauso wie bei TDI wurde die SF auch an QDI-Filmen untersucht (5). Es ist aber fraglich, ob das QDI als im fernen Rotbereich absorbierender Farbstoff in Photovoltaik eingesetzt werden kann, da die durch die SF entstehenden Triplets eine zu geringe Energie für die gängigen in Photovoltaik verwendeten Halbleiter aufweisen. Eigentlich sollen mit der SF vor allem Photonen im blauen Bereich des sichtbaren Lichts effizienter genutzt werden und das Absorptionsspektrum des QDI liegt im Rotbereich des sichtbaren Lichts.

Das QDI wurde im Rahmen dieser Dissertation als Referenz zu dem nachfolgend beschriebenen Farbstoff QDI-d16 eingesetzt.

QDI-d16

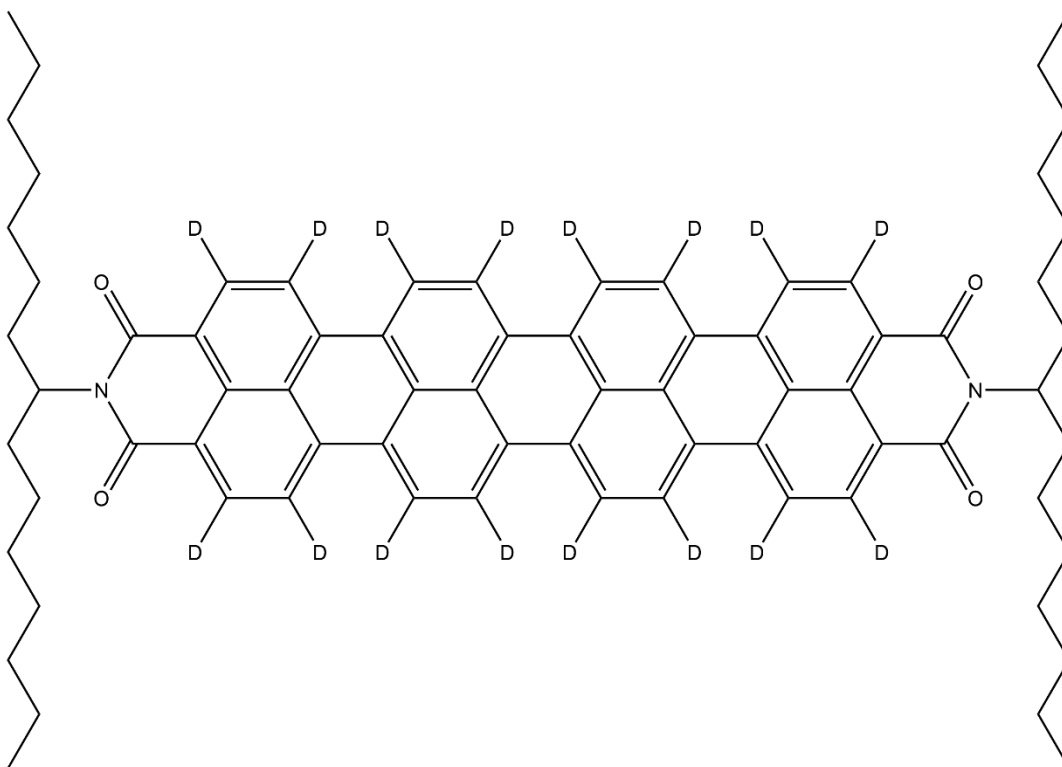


Abbildung 4.8: Molekülstruktur des untersuchten QDI-d16-Farbstoffs.

QDI-d16 ist ein neuer, von Dr. Ze-Hua Wu synthetisierter Farbstoff, bei dem alle Gerüst-Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt wurden (siehe Abbildung 4.8) und bei dem im Rahmen dieser Dissertation der Einfluss der Deuterierung auf die Fluoreszenzlebensdauer und die ISC-Rate bestimmt werden sollten. Bei diesem Farbstoff wurden die Ensemble-Daten genauso wie beim DpNPDI-Dimer erst im Rahmen dieser Dissertation gemessen.

4.2 Probenpräparation

Bei der Probenpräparation wurden ausschließlich Lösungsmittel mit spektroskopischem Reinheitsgrad verwendet.

Der Farbstoff wird auf einer Feinwaage in einem Nickel-Boot eingewogen und in Toluol unter Schütteln aufgelöst. Daraufhin wird die Stammlösung, falls der Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum und die Form des Absorptionsspektrums bekannt sind, so weit verdünnt, dass sowohl die Absorption bei maximal 0,1 ($A_{max} \leq 0,1$) und die Absorption bei der später verwendeten Anregungswellenlänge bei maximal 0,05 ($A_{exc} \leq 0,05$) liegen. Ansonsten wird der Verdünnungsfaktor aus dem Absorptionsspektrum der Stammlösung unter Berücksichtigung der im letzten Satz genannten Bedingungen bestimmt. Damit soll sichergestellt werden, dass die Ensemble-Fluoreszenzspektren und die Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven der Farbstofflösungen keine Verzerrungen durch Reabsorption aufweisen.

Daraufhin werden das Absorptionsspektrum, das Fluoreszenzspektrum und die Fluoreszenzzerfallskurve der verdünnten Farbstofflösung gemessen. Weisen diese keine Hinweise auf Verunreinigungen oder unzureichende Löslichkeit des Farbstoffs auf, wird die Farbstofflösung in mehreren Schritten mit Toluol auf eine Konzentration von typischerweise ca. $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ verdünnt. Anschließend wird die verdünnte Probelösung mit einer PMMA-Lösung (PMMA=Polymethymethacrylat) bzw. einer Zeonex330R-Lösung (Zeonex330R: Handelsname eines von der Firma Zeon vertriebenen Cycloolefinpolymers) in Toluol (2 g/100 mL) auf etwa $1,0\text{-}1,1\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ verdünnt. Von dieser Probelösung werden 25 μL auf ein mit 3000 rpm für 120 s rotierendes Probegläschen (rund; $\varnothing \approx 25 \text{ mm}$) aufgetragen, welches vorher im Ofen für mind. 4 Stunden bei 520°C ausgebrannt wurde. Später wird erst die Probelösung auf das Probegläschen aufgetragen und dieses dann mit 3000 rpm für 120 s rotieren lassen. Auf diese Art kann sichergestellt werden, dass die Probelösung auch die Probenmitte bedeckt, was vor allem bei Einzelmolekülmessungen im Tieftemperatur-Konfokalmikroskop wichtig ist, da in diesem ein etwa $300 \times 300 \mu\text{m}$ großer Bereich in der Mitte der fest (unbeweglich) eingebauten Probe untersucht werden kann.

Typische Konzentrationwerte bei der Verdünnungsreihe sind:

- Stammlösung: $10^{-6}\text{-}10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Erste Verdünnung (wenn nötig) ($A_{max} \leq 0,1$ und $A_{exc} \leq 0,05$): $10^{-7}\text{-}10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Zweite Verdünnung: ca. $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Probelösung mit einer PMMA/Toluol- oder Zeonex330R-Toluol-Lösung (ca. 2 g/100 mL): $1,0\text{-}1,1\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Die Verdünnung der Farbstofflösung mit Toluol, PMMA/Toluol-Lösung oder der Zeonex330R/Toluol-Lösung erfolgte zunächst mit Eppendorff-Pipetten mit Plastikspitzen. Diese wurden später durch wiederverwendbare Glasspritzen oder nicht wiederverwendbare Glaspipetten (Farbstoff in Toluol lösen) ersetzt, um den Anteil der Verunreinigungen in der Probe zu senken.

Für die Herstellung der PMMA- oder Zeonex330R-Lösung in Toluol wurden 2, 1 oder 0,8 g des Kunststoffes eingewogen und in jeweils 100, 50 oder 40 mL Toluol unter Schütteln oder im Ultraschallbad aufgelöst (Konzentration: 2 g/100 mL).

Für eine der Messungen musste das Zeonex330R vorher aufgereinigt werden. Dabei wurden 0,2 g Zeonex330R in etwa 2 g Tetrahydrofuran (THF) unter Schütteln aufgelöst und mit einer größeren Menge Aceton ausgefällt. Der ausgefallene Kunststoff wurde abzentrifugiert (9000 rpm für 10 min) und der Überstand verworfen. Daraufhin wurde das Zeonex330R dreimal folgendermaßen mit Aceton gewaschen:

- Aceton zugeben
- 30 min schütteln
- Zentrifugieren (9000 rpm für 10 min)
- Überstand verwerfen

Darauf wurde das Zeonex330R im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet (5 min bei Raumdruck, 15 min bei ca. 500 mbar, 30-50 min bei Vakuum bis trocken). Diese Prozedur wurde anschließend noch zweimal wiederholt, das Gewicht des übrig gebliebenen Zeonex330R bestimmt und mit Toluol auf 2 g/100 mL verdünnt.

5 Auswertung der Ensemble- und Einzelmolekülmessungen

5.1 Auswertung der Ensemble-Messungen

Die aus Ensemble-Messungen erzeugten Absorptions-, Fluoreszenz-, Anregungsspektren und Fluoreszenzzerfallskurven werden generell mit Hilfe der Software *Origin2022b* von *OriginLab* dargestellt. Die Maxima der Spektren werden direkt abgelesen. Die Fluoreszenzzerfallskurven der im Ensemble untersuchten Farbstoffe werden mittels einer von C. Erker geschriebenen Routine *FitGui* ausgewertet.

5.2 Auswertung der Einzelmolekül-Messungen

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Vorgehensweisen bei der Auswertung der Einzelmolekül-Messdaten angegeben. Die Daten aus den Einzelmolekülmessungen werden mit Hilfe der teils von M. Bauer zur Verfügung gestellten und teils selbst geschriebenen Routinen (Software *MatLab* von *MathWorks*) ausgewertet.

5.2.1 Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren

Bei den einzelnen Fluoreszenzspektren (Aufnahmedauer von 1 s) wird zunächst die Hintergrundfluoreszenz abgezogen. Die Bestimmung der Hintergrundfluoreszenz erfolgt über die Mittelung über mehrere Fluoreszenzspektren, die mit den gleichen Einstellungen an einer Stelle der Probe gemessen wurden, die kein fluoreszierendes Molekül enthält. Anschließend werden die hintergrundbereinigten Fluoreszenzspektren über den gesamten Auswertzeitraum aufsummiert. Ein Auswertzeitraum wird aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren mit konstanter Intensität bestimmt. Findet eine sprunghafte Änderung der Intensität statt, beginnt ein neuer Auswertzeitraum, über den erneut die Spektren integriert werden. Die im letzten Satz genannte Änderung muss sich dabei deutlich vom Rauschen abheben.

Da die bei Raumtemperatur aufgenommenen Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren breite Banden aufweisen, wird die Bandenform durch die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz des verwendeten Konfokalmikroskops beeinflusst. Dieser Einfluss wird mit Hilfe der Formel 5.1 entfernt:

$$N_{fL,CCD,BGkorr}(\lambda) = \frac{N_{fL,CCD,BGkorr,gemessen}(\lambda)}{\eta_{Det,CCD}(\lambda)} \quad (5.1)$$

Dabei sind $N_{fL,CCD,BGkorr,gemessen}(\lambda)$ das gemessene, hintergrundkorrigierte Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrum, $N_{fL,CCD,BGkorr}(\lambda)$ das vollständig korrigierte, Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrum und $\eta_{Det,CCD}(\lambda)$ eine wellenlängenabhängige Korrekturkurve, die die Transmissions- und Reflexionseffizienz sämtlicher sich im Fluoreszenzstrahlengang befindenden optischen Bauteile zwischen dem Mikroskopobjektiv und der CCD-Kamera sowie die geometrische Einsammeleffizienz des Mikroskopobjektivs berücksichtigt.

Die Fluoreszenzspektren der im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Farbstoffe wurden mit Hilfe von Gauss-Funktionen angepasst. Die Zahl der pro Spektrum verwendeten Gauss-Funktionen ist von dem untersuchten Farbstoff abhängig. Fluoreszenzspektren von DpNPDI, TDI, PDI und PDI-Dimer wurden mit maximal drei

Gauss-Funktionen anpasst, die der Haupt- und den Schwingungsseitenbanden entsprechen. Fluoreszenzspektren von QDI und QDI-d16 wurden mit maximal zwei Gauss-Funktionen anpasst, da deren Ensemble-Fluoreszenzspektren die Form einer breiten Bande mit einer Schulter aufweisen. Die Fluoreszenzspektren der TDI-Dimer-Moleküle wurden mit Hilfe von vier Gauss-Funktionen angepasst. Drei von ihnen entsprachen der Haupt- und den zwei Schwingungsseitenbanden. Die vierte Gauss-Funktion diente zur besseren Anpassung des Fits an das Fluoreszenzspektrum zwischen der Hauptbande und der ersten Schwingungsseitenbande. Abweichend davon wurde bei den mit gepulstem Laser angeregten TDI-Proben in Zeonex330R und PMMA eine asymmetrische Gauss-Funktion $F_{Gauss,asym}$ mit dem Asymmetrieparameter α verwendet:

$$F_{Gauss,asym} = A \cdot normcdf(\alpha \cdot (\lambda - \lambda_0)) \cdot e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\sigma^2}}. \quad (5.2)$$

Dabei sind

$$normcdf(x) = 0,5 \cdot erfc\left(-\frac{x}{\sqrt{2}}\right) \quad (5.3)$$

und

$$erfc(x) = 1 - erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt. \quad (5.4)$$

Für den Fall $\alpha=0$ ist $F_{Gauss,asym}$ eine normale, symmetrische Gauss-Funktion. Für den Fall $\alpha>0$ fällt die linke Seite der Gauss-Funktion schneller ab als die rechte Seite.

Einzelmolekülspektren bei tiefen Temperaturen (flüssiges Helium) wurden ohne wellenlängenabhängige Korrektur ausgewertet. Sie bestehen aus schmalen Fluoreszenzlinien (wenige nm breit), deren Maximum aus den Spektren abgelesen wurde.

5.2.2 Fluoreszenzzerfallskurve und Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl}

Fluoreszenzlebenszeiten wurden entweder mit einer *PicoHarp300* oder einer *HydraHarp400* gemessen. Die gemessenen Zeitintervalle zwischen Laserpuls und detektiertem Fluoreszenzphoton (Mikrozeiten) werden in ein Histogramm eingetragen. Das Histogramm wird anschließend durch eine Funktion F_{fit} angepasst, die aus einer Faltung der IRF (*impulse response function*; Darstellung des Laserpulses durch die APD) mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion besteht, welche die Fluoreszenzlebensdauer enthält:

$$F_{fit} = IRF \otimes \left(A \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{fl}}} \right) + C_{fit}. \quad (5.5)$$

In der IRF werden die Breite des Anregungs-Laserpulses sowie die Zeitauflösung der APD berücksichtigt, welche sonst die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} verfälschen

würden. Ein möglicher zeitlicher Unterschied zwischen an der APD detektierten Laserpulsen (IRF) und den Emissionsphotonen (Fluoreszenzzerfallskurve) wird in der Gesamtfunktion in Formel 5.5 durch den Parameter t_0 berücksichtigt. Idealerweise sollte t_0 aber bei Null liegen. Die Variable C_{fit} berücksichtigt den Versatz des Histogramms entlang der y-Achse.

Bei Einzelmolekül-Messungen der Fluoreszenzlebensdauer mit dem *HydraHarp400*-Messgerät werden für jedes untersuchte Molekül zwei Fluoreszenzzerfallskurven gemessen, da parallel zwei Detektoren angeschlossen waren. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} ist in diesem Fall der Mittelwert der beiden jeweils ermittelten Fluoreszenzlebensdauern.

Im Falle eines biexponentiellen Fluoreszenzzerfalls wird die nachfolgende Formel 5.6 verwendet:

$$F_{fit} = IRF \otimes \left(A_1 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{fl,1}}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{fl,2}}} \right) + C_{fit}. \quad (5.6)$$

5.2.3 Korrelationsfunktion und die k_{23} - und k_{31} -Raten

Die Korrelationsfunktionen zweiter Ordnung (Autokorrelationsfunktion (eine APD) oder Pseudo-Kreuzkorrelationsfunktion (zwei APD's)) werden mit Hilfe eines Korrelator-Programms aus den Photonankunftszeiten (Makrozeiten) erzeugt. „Pseudo“ steht in diesem Fall dafür, dass die von den beiden APD's detektierten Fluoreszenzphotonen aus der gleichen Quelle stammen. Bei den aus Messungen mit einem Puls laser erzeugten Pseudo-Kreuzkorrelationsfunktionen (TDI-Dimer, QDI und QDI-d16) ist die gepulste Anregung in Form von Ausschlägen beim Ein- und Mehrfachen des Pulsabstands bemerkbar (siehe Abbildung 5.1a). Dieser Einfluss wird mit Hilfe von Korrelator-Programmen (von G. Hinze zur Verfügung gestellt) über eine lineare Korrelation als Zwischenschritt entfernt, was zu einem deutlich höheren Rechenaufwand führt. Ein Beispielergebnis wird in Abbildung 5.1b dargestellt.

Für die anschließende Bestimmung der k_{23} - und k_{31} -Raten gibt es drei unterschiedliche Vorgehensweisen (zwei bei Raumtemperatur und eine bei Tieftemperatur).

Bei der ersten Vorgehensweise wird die Korrelationsfunktion mit Hilfe der Formel 5.7 angepasst:

$$g^{(2)}(\tau) = C \cdot \left(1 + \frac{I_b}{I(t)} \right)^{-2} \cdot e^{s_2\tau} + D \cdot e^{-(\alpha_1\tau)^{\alpha_2}} + E \cdot \cos(\omega\tau) \cdot e^{-\alpha_3\tau} + F, \quad (5.7)$$

wobei D , α_1 , α_2 , E , α_3 und F zusätzliche Fitparameter sind.

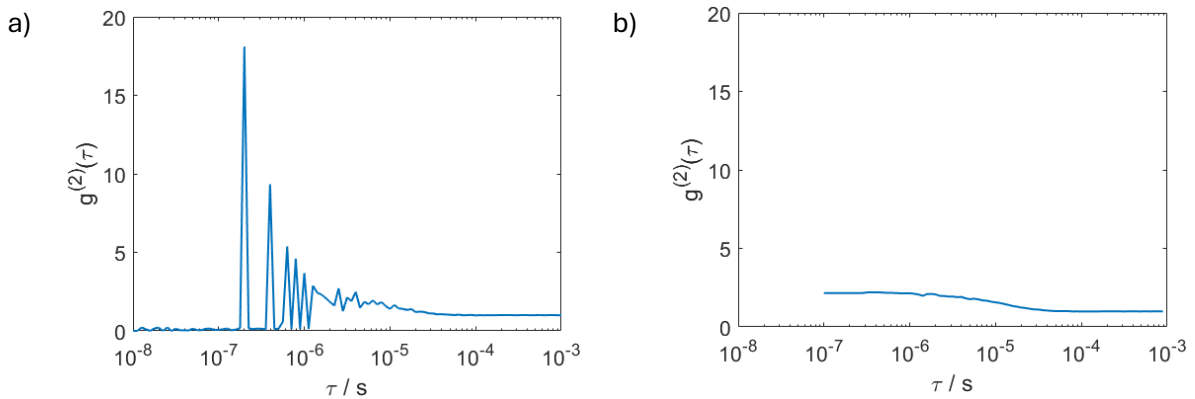


Abbildung 5.1: Vergleich der mit dem Standard-Korrelatorprogramm berechneten Korrelationsfunktion (a) sowie der mit dem von G. Hinze geschriebenen Korrelatorprogramm berechneten Korrelationsfunktion des gleichen TDI-Dimer-Moleküls.

Der erste Term in Formel 5.7 entspricht dabei dem Bunching-Term in Formel 2.31. Die Hintergrundkorrektur $\left(1 + \frac{I_b}{\langle I(t) \rangle}\right)^{-2}$ aus (105) wird nur in den Bunching-Term eingebaut, da die Triplett-Kinetik in Formel 5.7 ausschließlich aus dem Bunching-Term bestimmt wird. Dabei sind I_b die mittlere Intensität des Hintergrundrauschens und $\langle I(t) \rangle$ die mittlere Fluoreszenzintensität des untersuchten Farbstoffmoleküls. Die drei weiteren Terme wurden hinzugefügt, da die im Abschnitt 2.1.3 angegebene Formel 2.31 die Korrelationsfunktion nicht ausreichend gut beschreiben kann und haben somit keinen weiteren Einfluss auf die Triplett-Kinetik.

Der zweite Term in Formel 5.7 beschreibt Übergänge zwischen An- und Aus-Zuständen („Blinken“) im zeitlichen Bereich τ zwischen 1 ms und ca. 1 s (zeitliche Obergrenze des Auswertebereichs der Korrelationsfunktion), was deutlich länger als die Triplett-Lebensdauer ist. Der Verlauf der Korrelationsfunktion in diesem Bereich kann nicht durch eine einfache, sondern nur durch eine gestreckte exponentielle Zerfallsfunktion beschrieben werden. Dieser Effekt wurde auf Wechselwirkungen des Farbstoffmoleküls mit der Matrix zurückgeführt (106). Möglicherweise handelt es sich dabei um das sogenannte Potenz-gesetzblinken, bei dem die Fluoreszenzzeitspur eines Moleküls mehrere Hell- und Dunkelphasen aufweist, deren Zeitintervalle einem Potenzgesetz (je eines für Hell- und Dunkelphasen) folgen (106).

Der dritte Term in Formel 5.7 beschreibt Schwingungen durch auftretende Resonanzen im Messaufbau typischerweise im Bereich unterhalb von 1 kHz. In den beiden verwendeten Raumtemperatur-Konfokalmikroskopen werden die Oszillationen durch Resonanzfrequenzen der Piezoaktuatoren verursacht, die durch äußere Einflüsse wie der Klimaanlage getriggert werden. Im Tieftemperatur-Konfokalmikroskop werden Schwingungen von der Vakuumpumpe, die den Kryostatmantel auspumpt, erzeugt und anschließend über das die Probe umgebende flüssige Helium auf die Probe übertragen.

Der vierte Term in Formel 5.7 beschreibt die vertikale Verschiebung der Korrelationsfunktion durch Änderungen der Einzelmolekül-Fluoreszenzintensität, die auf einer Zeitskala stattfinden, die größer als die obere Grenze der Korrelationsfunktion ist, sodass sie nicht als Zerfall wahrgenommen werden.

Bei der zweiten Vorgehensweise wird bei den aus den Photonenankunftszeiten berechneten Korrelationsfunktionen zweiter Ordnung der Einfluss des Hintergrundsignals auf den Kontrast der Korrelationsfunktion entfernt (105):

$$g^{(2)}(\tau)_{korr} = (g^{(2)}(\tau) - 1) \cdot \left(1 + \frac{I_b}{\langle I(t) \rangle}\right)^2 + 1. \quad (5.8)$$

Die daraus erhaltene hintergrundkorrigierte Korrelationsfunktion wird mit der nachfolgenden Formel 5.9 angepasst:

$$g^{(2)}(\tau) = -(C + 1) \cdot e^{s_1\tau} + C \cdot e^{s_2\tau} + D' \cdot e^{-(\alpha_1\tau)^{\alpha_2}} + E' \cdot \cos(\omega\tau) \cdot e^{-\alpha_3\tau} + F'. \quad (5.9)$$

Mit Hilfe der Formel 5.9 kann aus dem Fit der gesamten Korrelationsfunktion samt Antibunching-Bereich zusätzlich zu den k_{23} - und k_{31} -Raten auch die Fluoreszenzlebensdauer τ_f eines Farbstoffmoleküls bestimmt werden. Dies funktioniert aber nur, wenn die Anregung mit einem Dauerstrichlaser erfolgt und der Antibunching-Bereich nicht zu stark verrauscht ist. Sonst wird für die Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffmoleküls die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer der Farbstofflösung in Toluol übernommen und die Korrelationsfunktion mit der nachfolgenden Formel angepasst:

$$g^{(2)}(\tau) = C \cdot e^{s_2\tau} + D' \cdot e^{-(\alpha_1\tau)^{\alpha_2}} + E' \cdot \cos(\omega\tau) \cdot e^{-\alpha_3\tau} + F'. \quad (5.10)$$

Die beiden Vorgehensweisen liefern die gleichen Ergebnisse für die k_{23} - und k_{31} -Raten, da das Einsetzen der Formel 5.7 in Formel 5.8 die Formel 5.10 liefert.

Die dritte Vorgehensweise wird ausschließlich bei den im flüssigen Helium untersuchten Molekülen angewendet. Dabei erfolgt zunächst die Hintergrundkorrektur der Korrelationsfunktion mit Hilfe der Formel 5.8. Anschließend wird die korrigierte Korrelationsfunktion mit Hilfe der nachfolgenden Formel 5.11 angepasst:

$$g^{(2)}(\tau) = C_A \cdot e^{s_{2,A}\tau} + C_B \cdot e^{s_{2,B}\tau} + D' \cdot e^{-(\alpha_1\tau)^{\alpha_2}} + E' \cdot \cos(\omega\tau) \cdot e^{-\alpha_3\tau} + F'. \quad (5.11)$$

Als Nächstes wird darauf eingegangen, wie sich die Ratengleichungen in Formeln 2.21 bis 2.24 sowie die Formeln 2.32 bis 2.39 ändern, wenn beim Farbstoffmolekül (hier: TDI-Dimer) zusätzlich zum *intersystem crossing* (ISC) auch *singlet fission* (SF) auftritt.

Um die SF zu berücksichtigen, wird das im Abschnitt 2.1.3 vorgestellte 3-Niveau-System um die Singulett-Annihilation und die Triplett-Annihilation erweitert (siehe Abbildung 5.2).

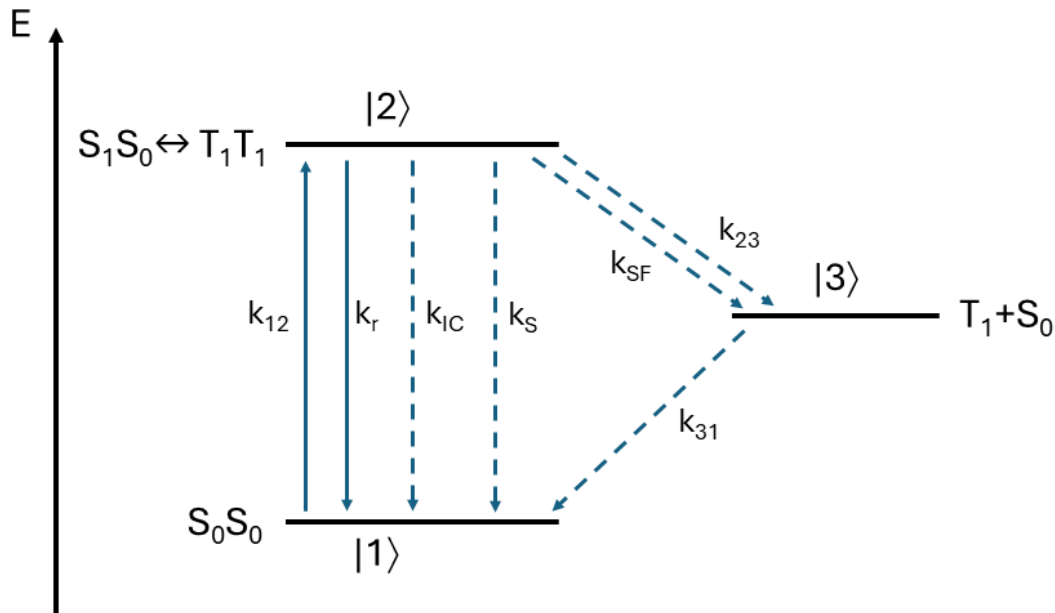


Abbildung 5.2: Reduziertes Jablonski-Diagramm für einen organischen Farbstoff-Dimer, bei dem der Übergang in den T_1 -Zustand sowohl mittels des ISC als auch mittels einer SF stattfindet. Dabei wird angenommen, dass der Triplett-Zustand T_1 ein Dunkelzustand ist, aus welchem nur strahlungslose Übergänge möglich sind (siehe Kapitel 2.1.3).

Bei dem in Abbildung 5.2 dargestellten Modell wird die reversible Triplett-Dissoziation vernachlässigt, da die dadurch beschriebene verzögerte Fluoreszenz in den Fluoreszenzzerfallskurven vieler der untersuchten TDI-Dimer-Moleküle nicht beobachtet wird bzw. vernachlässigbar klein ist. Bei den wenigen TDI-Dimer-Molekülen, die eine merkliche verzögerte Fluoreszenz aufweisen, wird die reversible Triplett-Dissoziation ebenfalls vernachlässigt mit der Folge, dass die erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten stärker fehlerbehaftet sind. Damit erfährt das im Abschnitt 2.1.3 beschriebene Modell des 3-Niveau-Systems folgende Veränderungen.

Die Ratengleichungen in Formeln 2.21 bis 2.23 ändern sich zu:

$$\dot{p}_1 = -k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC} + k_S)p_2 + k_{31}p_3 \quad (5.12)$$

$$\dot{p}_2 = k_{12}p_1 + (k_r + k_{IC} + k_{23} + k_{SF})p_2 \quad (5.13)$$

$$\dot{p}_3 = k_{23}p_2 + k_{SF}p_2 - k_{31}p_3. \quad (5.14)$$

Die in Formel 2.17 angegebene Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} ändert sich dementsprechend zu:

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{k_r + k_{IC} + k_{23} + k_S + k_{SF}}. \quad (5.15)$$

Die in Formeln 2.36 und 2.38 angegebenen Parameter b und d ändern sich zu:

$$b = k_r + k_{IC} + k_S - k_{31} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_{23} - k_{SF} - k_{31} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k'_{23} - k_{31} \quad (5.16)$$

$$d = -(k_r + k_{IC} + k_S + k_{SF} + k_{23}) = -\frac{1}{\tau_{fl}}. \quad (5.17)$$

Der einzige Unterschied gegenüber dem in Formeln 2.31-2.39 angegebenen Gleichungssystem besteht darin, dass bei der Auswertung der Korrelationsfunktionen des TDI-Dimers statt der ISC-Rate k_{23} , die Rate k'_{23} erhalten wird, welche aus der Summe der ISC-Rate k_{23} und der SF-Rate k_{SF} besteht.

Bei der analogen Erweiterung des zu zwei 3-Niveau-Systemen vereinfachten 4-Niveau-Systems wird erhalten, dass bei der Auswertung der Korrelationsfunktionen zwei k'_{23} -Raten erhalten werden, die aus der Summe der ISC-Rate und der SF-Rate in das jeweilige Triplett-Subniveau bestehen.

5.2.4 Bleichquantenausbeute Y_{bl}

Die Bleichquantenausbeute eines Farbstoffmoleküls ist der Kehrwert der bis zum Bleichzeitpunkt absorbierten Photonen und beschreibt somit die Photostabilität eines Farbstoffmoleküls. Bei der Bestimmung der Bleichquantenausbeute Y_{bl} wird zuerst die Zahl der von der APD bis zum Bleichzeitpunkt detektierten Fluoreszenzphotonen $\langle N_{fl,an,APD,gemessen} \rangle$ berechnet. Dazu wird die Zahl aller von der APD detektierten Photonen bis zu dem Zeitpunkt, bei dem die Moleküle bleichen oder sich das Maximum derer Fluoreszenzhauptbande stark verschiebt, aufsummiert ($\sum Signal$) und danach von dieser die Zahl der von der APD im gleichen Zeitraum detektierten Hintergrundphotonen ($\langle BG \rangle \cdot t$) abgezogen:

$$\langle N_{fl,an,APD,gemessen} \rangle = (\sum Signal) - \langle BG \rangle \cdot t. \quad (5.18)$$

Anschließend wird mit Hilfe der Detektionseffizienz des APD-Strahlengangs die tatsächliche Zahl der Photonen $\langle N_{fl,an,APD} \rangle$ ermittelt, die ein Molekül bis zu seiner Veränderung emittiert hat:

$$\langle N_{fl,an,APD} \rangle = \frac{\langle N_{fl,an,APD,gemessen} \rangle}{\eta_{Det,APD}}. \quad (5.19)$$

$\eta_{Det,APD}$ ist die Detektionseffizienz des APD-Detektionsstrahlengangs und wird aus dem Produkt der Detektions-, Transmissions- und Einfangeffizienzen aller im Strahlengang liegenden Elemente berechnet.

Die Bleichquantenausbeute Y_{bl} wird anschließend nach Formel 5.20 aus dem Quotienten der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und der vom Molekül emittierten Photonenzahl $\langle N_{fl,an,APD} \rangle$ berechnet:

$$Y_{bl} = \frac{Y_{fl}}{\langle N_{fl,an,APD} \rangle}. \quad (5.20)$$

5.2.5 Leistungsabhängige Messungen

Die k_{23} - und k_{31} -Raten sowie die Sättigungsintensität I_S können auch alternativ aus der Abhängigkeit der Zerfallsraten λ_b der Korrelationsfunktionen von der Anregungsintensität I_{exc} bestimmt werden.

Dabei wird die Zerfallsrate λ_b gegen Anregungsintensität I_{exc} aufgetragen und mit Hilfe der Formel 5.21 angepasst:

$$\lambda_b = k_{31} + k_{31} \cdot \frac{I_{exc}}{I_S} \cdot \left(1 + \frac{k_{31}}{k_{23}} \cdot \frac{I_{exc}}{I_S}\right)^{-1}. \quad (5.21)$$

Formel 5.21 gilt für den hier eintretenden Fall der nichtresonanten Anregung (105, 107). Die Anregungsintensität I_{exc} wird mit Hilfe der Formel 2.13 im Abschnitt 2.1.1 berechnet.

Mit Hilfe der Formel 5.22 kann der Kontrast C der Korrelationsfunktion aus der k_{31} -Rate und der Zerfallsrate λ_b berechnet werden (107):

$$C = \frac{\lambda_b - k_{31}}{k_{31}}. \quad (5.22)$$

Die Zerfallsrate λ_b wird bei DpNPDI aus dem Fitten der Korrelationsfunktion mit der nachfolgenden Formel 5.23, welche aus Formel 5.7 unter Verwendung des Zusammenhangs $s_2 = -\lambda_b$ in Formel 2.34 abgeleitet wurde, erhalten:

$$g^{(2)}(\tau) = C \cdot \left(1 + \frac{I_b}{\langle I(t) \rangle}\right)^{-2} \cdot e^{-\lambda_b \tau} + D \cdot e^{-(\alpha_1 \tau)^{\alpha_2}} + E \cdot \cos(\omega \tau) \cdot e^{-\alpha_3 \tau} + F. \quad (5.23)$$

Da die Korrelationsfunktionen von TDI gegenüber DpNPDI einen geringeren Kontrast aufweisen und deswegen oft stärker verrauscht sind, wurden bei TDI zuerst die k_{23} - und k_{31} -Raten aus den Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Formeln 5.8 und 5.10 unter Berücksichtigung der Formeln 2.32 bis 2.39 bestimmt und aus diesen beiden Raten anschließend mit Hilfe der Formeln 2.34 bis 2.39 die Zerfallsrate λ_b berechnet.

6 Ensemble-Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden zunächst die bei den Ensemble-Messungen verwendeten Messgeräte, Messeinstellungen sowie die Vorgehensweise beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Ensemble-Messungen der Farbstoffe paarweise zusammengefasst (DpNPDI und TDI in Toluol und Dichlormethan (DCM), QDI und QDI-16 in Toluol, PDI und PDI-Dimer in Toluol sowie TDI-Dimer und TDI in Toluol), ausgewertet und unter-einander verglichen.

6.1 Messbedingungen

Die Absorptionsmessungen wurden am *Lambda 850*-Absorptionsspektrometer von *PerkinElmer*, die Emissionsmessungen wurden am *Duetta*-Spektrometer und die Fluoreszenzlebensdauermessungen am *Fluorolog[®]-3*-Spektrofluorometer von *Horiba Scientific* durchgeführt. Bei den Fluoreszenzlebensdauermessungen erfolgte die Anregung mittels eines Weißlicht-Faserlasers und für die Detektion wurden ein Hybrid-Photodetektor *PMA Hybrid 50* oder *PMA Hybrid 40* von *PicoQuant* verwendet, die an ein *PicoHarp300*-TCSPC-Modul von *PicoQuant* zur Datenaufnahme angeschlossen waren.

Die Absorptionsmessungen wurden typischerweise in einem Messbereich von 400-900 nm durchgeführt, die Schrittweite betrug 1 nm bei einer Integrationszeit von 0,5 s oder 1 s. Bei zu starker Absorbanz der Probe wurde ein OD-Filter in den Referenzstrahlengang eingesetzt. Der Spalt im Anregungsstrahlengang wurde stets auf 2 nm eingestellt.

Bei den Emissionsmessungen lagen der Messbereich typischerweise bei ca. 600 nm-1000 nm, die Anregungswellenlänge im Bereich der ersten Schwingungsseitenbande, die Schrittweite (spektrale Auflösung) bei etwa 0,5 nm und die Integrationszeit eines einzelnen Emissionsspektrums bei 1 s bzw. 2 s. Der Spalt im Anregungsstrahlengang wurde auf Werte zwischen 2 nm und 10 nm und der Spalt im Emissionsstrahlengang auf 1 nm bzw. 2 nm eingestellt. Ein einzelnes Emissionsspektrum wurde aus 10 bis 100 Einzelspektren akkumuliert.

Bei den Fluoreszenzlebensdauermessungen lag die Detektionswellenlänge im Bereich des Emissionsmaximums der Farbstoffprobe. Der Polarisator vor dem Detektor wurde auf 55° (Magic Angle) eingestellt, um den Einfluss der Molekülrotation auf die Fluoreszenzzerfallskurve zu minimieren (108). Um eine Mehrfachdetektion nach einer Anregung möglichst auszuschließen, wurde die Breite des Detektionsspalts so eingestellt, dass die detektierte Photonenerate maximal 1 % der Pulsfrequenz des verwendeten Anregungslasers betrug (109). Wenn notwendig, wurde das Anregungslicht zusätzlich durch einen OD-Filter abgeschwächt. Die Messung der IRF wurde bis auf zwei Unterschiede nach dem gleichen Schema durchgeführt: statt der Farbstoffprobe wurde eine *LUDOX[®]*-Kolloidpartikellösung eingesetzt und die Detektionswellenlänge entsprach der Anregungswellenlänge.

Es wurden bei allen untersuchten Farbstofflösungen die Wellenlänge $\lambda_{abs,max}$ des Absorptionsmaximums, die Wellenlänge $\lambda_{em,max}$ des Emissionsmaximums, die daraus folgende Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} sowie aus den aufgenommenen Fluoreszenzzerfallskurven die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} bestimmt. Bei QDI, QDI-d16 sowie TDI-Dimer wurde ein biexponentieller Verlauf der Fluoreszenzzerfallskurven

beobachtet, weswegen neben den beiden Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ auch die Amplituden A_1 und A_2 der beiden exponentiellen Zerfallsfunktionen bestimmt wurden.

Bei allen Farbstoffen bis auf das DpNPDI-Dimer wurde in allen verwendeten Lösemitteln der Extinktionskoeffizient ε am Absorptionsmaximum bestimmt. Bei DpNPDI-Dimer konnte nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass sich der Farbstoff vollständig in den verwendeten Lösemitteln gelöst hat. Dafür wurde bei DpNPDI- in Toluol bzw. THF die Wellenlänge $\lambda_{anr,max}$ des Maximums der Anregungsspektren bestimmt.

Bei DpNPDI, TDI sowie bei QDI und QDI-d16 wurde aus den Absorptionsspektren das Übergangsdipolmoment μ berechnet.

Bei den beiden Dimerfarbstoffen TDI-Dimer und PDI-Dimer sowie ihren Referenzfarbstoffen TDI und PDI wurden aus den Fluoreszenzspektren das Flächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Hauptbande (HB) und der Schwingungsseitenbande (SSB) sowie beim Farbstoffpaar PDI-Dimer/PDI zusätzlich das Intensitätsverhältnis I_{HB}/I_{SSB} der Haupt- und der Schwingungsseitenbande berechnet.

Zusätzlich wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten Y_{fl} von DpNPDI in Toluol und in DCM sowie bei TDI in DCM und TDI-Dimer in Toluol und in Chlorbenzol bestimmt. Bis auf TDI-Dimer in Chlorbenzol erfolgte dies durch Referenzmessungen mit TDI in Toluol ($Y_{fl}=73\%$). Für DpNPDI in Toluol bzw. DCM sowie TDI und TDI-Dimer in Toluol wurden jeweils vier Farbstofflösungen mit verschiedenen Konzentrationen angesetzt und jeweils ein Absorptions- und ein Emissionsspektrum gemessen. Bei TDI in DCM bzw. Toluol wurde jeweils nur eine Konzentration angesetzt und vermessen. Anschließend wurde die integrale Fluoreszenz F_{fl} gegen den Absorptionswert A_{ex} aufgetragen und mit einer Nullpunkt-Geradengleichung ($F_{fl}=m \cdot A_{ex}$) angepasst. Nach Formel 6.1 konnte bei bekannter Fluoreszenzquantenausbeute $Y_{fl,Ref}$ der Referenz die Fluoreszenzquantenausbeute der untersuchten Probe bestimmt werden (110):

$$Y_{fl,Probe} = \frac{F_{fl,Probe}}{F_{fl,Ref}} \frac{A_{ex,Ref}}{A_{ex,Probe}} \cdot Y_{fl,Ref} = \frac{m_{Probe}}{m_{Ref}} \cdot Y_{fl,Ref} \quad (6.1)$$

Beim TDI-Dimer in Chlorbenzol dagegen wurde die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} über die nach Formeln 2.15 und 2.16 aus den Absorptions- und Emissionsspektren bestimmte theoretische Rate $k_{i,1}$ sowie die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ nach Formel 2.20 abgeschätzt.

6.2 DpNPDI und TDI in Toluol und DCM

Die Absorptions- und Emissionsspektren von DpNPDI und TDI in Toluol bzw. in DCM sind in Abbildungen 6.1a und 6.1b dargestellt. Die dazugehörigen Fluoreszenzzerfallskurven

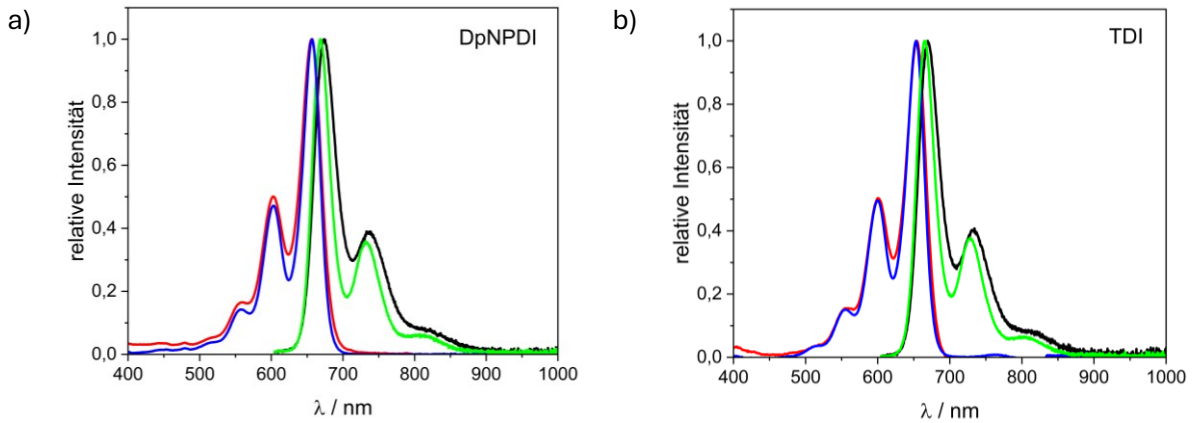


Abbildung 6.1: Auf das Maximum normierte Ensemble-Absorptions- und -Fluoreszenzspektren von DpNPDI (a) und TDI (b) in Toluol und in DCM. (DpNPDI/DCM: $6,2 \cdot 10^{-7}$ M; DpNPDI/Toluol: $6,5 \cdot 10^{-7}$ M; TDI/DCM: $5,3 \cdot 10^{-7}$ M; TDI/Toluol: $7,4 \cdot 10^{-7}$ M) (rot: Absorptionsspektrum in DCM; blau: Absorptionsspektrum in Toluol; schwarz: Emissionsspektrum in DCM; grün: Emissionsspektrum in Toluol).

mit angepasstem monoexponentiellem Zerfall (nach Formel 5.5) werden in Abbildungen 6.2a bis 6.2d gezeigt.

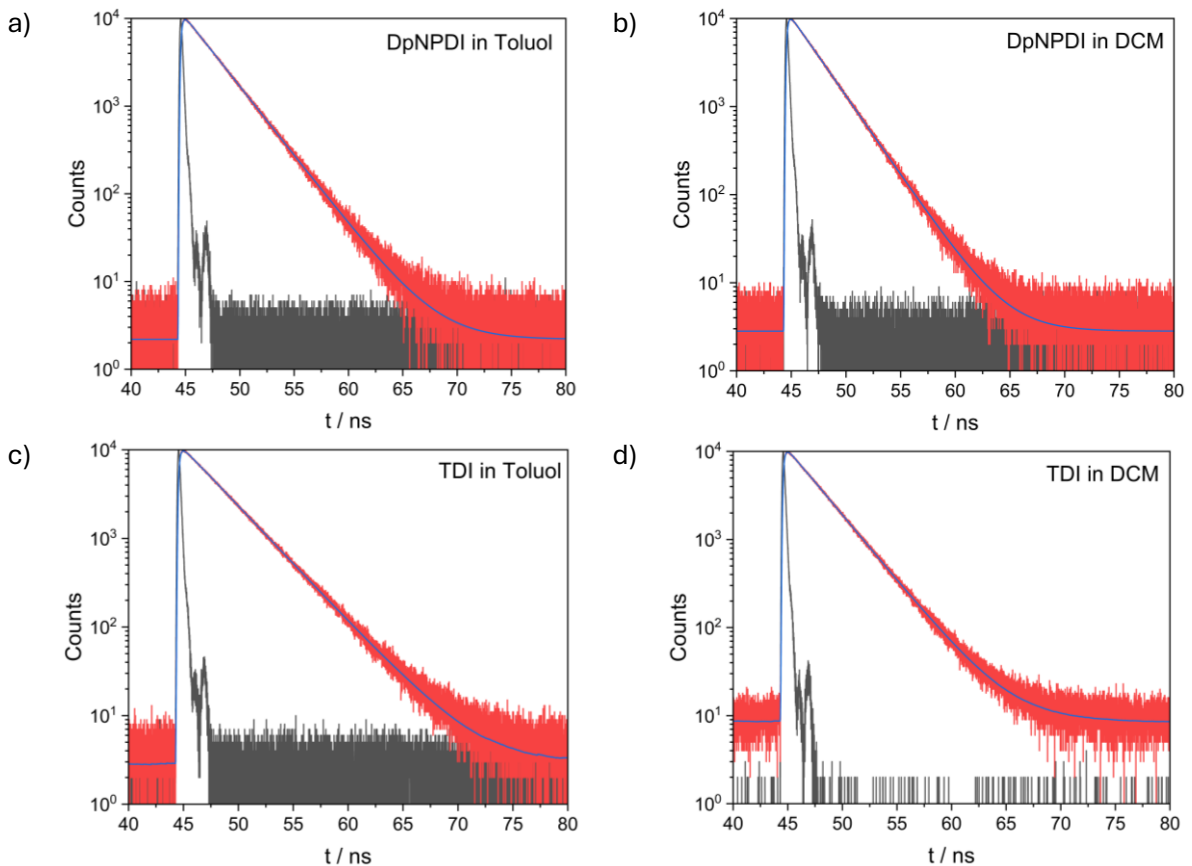


Abbildung 6.2: Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem monoexponentiellem Zerfall von DpNPDI in Toluol (a) und in DCM (b) sowie von TDI in Toluol (c) und in DCM (d) (DpNPDI/DCM: $6,2 \cdot 10^{-7}$ M; DpNPDI/Toluol: $7,5 \cdot 10^{-7}$ M; TDI/DCM: $5,3 \cdot 10^{-7}$ M; TDI/Toluol: $7,4 \cdot 10^{-7}$ M) (rot: Fluoreszenzzerfallskurve; blau: Fit; grau: IRF).

Die Auftragung der integralen Fluoreszenz F_{fl} gegen den Absorptionswert A_{ex} bei der Anregungswellenlänge λ_{ex} mit den Steigungen m der Geradengleichungen, mit deren Hilfe die Fluoreszenzquantenausbeuten Y_{fl} von DpNPDI in Toluol und in DCM sowie TDI in DCM bestimmt wurden, befinden sich in Abbildungen 6.3a und 6.3b. Die Ergebnisse der Ensemble-Messungen von DpNPDI und TDI in Toluol und in DCM werden in der nachfolgenden Tabelle 6.1 zusammengefasst. Aus den Konzentrationsreihen wurden die Mittelwerte der Übergangsdipolmomente μ und der Fluoreszenzraten $k_{r,1}$ mit dazugehörigen Standardabweichungen berechnet (siehe Tabelle 6.1).

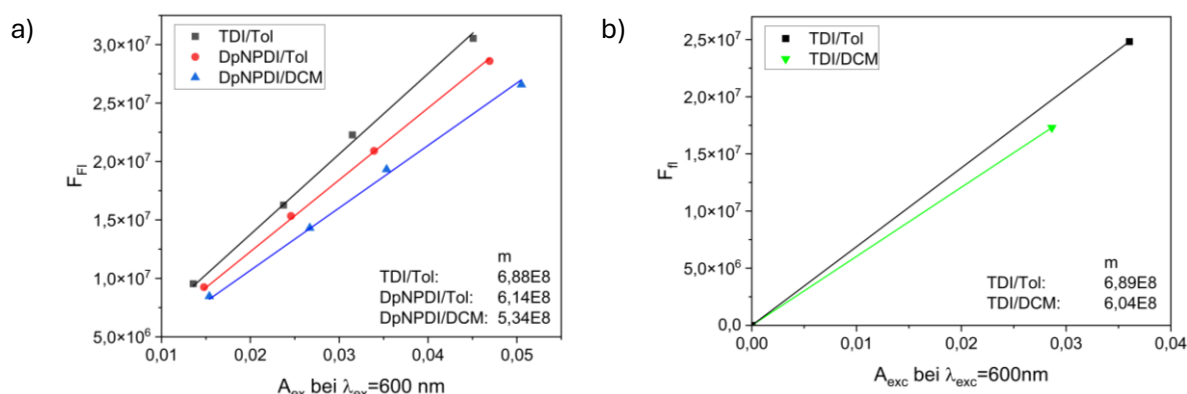


Abbildung 6.3: Auftragung der integralen Fluoreszenz F_{fl} gegen den Absorptionswert A_{ex} ($\lambda_{ex}=600$ nm) bei DpNPDI in Toluol bzw. in DCM und TDI in Toluol (a) sowie bei TDI in DCM bzw. Toluol (b) mit den durch den Nullpunkt verlaufenden linearen Anpassungen und Steigungen m .

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Ensemble-Messungen von DpNPDI und TDI in Toluol und in DCM: Absorptionsmaximum $\lambda_{abs,max}$, Emissionsmaximum $\lambda_{em,max}$, Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum), Extinktionskoeffizient ε am Absorptionsmaximum, nach Formel 2.6 berechneter Übergangsdipolmoment μ , Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} , Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} samt der aus dem Fit bestimmter Standardabweichung, die nach Formeln 2.15-2.16 und nach Formel 2.20 berechneten strahlenden Raten $k_{r,1}$ und $k_{r,2}$ sowie die mit Hilfe der Formel 2.17 aus der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} und der strahlenden Rate $k_{r,2}$ bestimmte nichtstrahlende Rate k_{nr} der Farbstofflösungen.

Parameter	DpNPDI/Toluol	DpNPDI/DCM	TDI/Toluol	TDI/DCM
$\lambda_{abs,max}$ / nm	657	656	653	654
$\lambda_{em,max}$ / nm	668	673	665	669
λ_{Stokes} / nm	11	17	12	15
ε / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	155201 (657 nm)	165548 (656 nm)	122745 (653 nm)	126310 (654 nm)
μ / Debye	11,3±0,1	12,4±0,2	10,1±0,2	10,8
Y_{fl}	0,65	0,52	0,73 (aus (33))	0,64
τ_{fl} / ns	2,7	2,4	3,3	2,9
$k_{r,1}$ / s ⁻¹	(2,6±0,05)·10 ⁸	(2,7±0,08)·10 ⁸	(2,1±0,07)·10 ⁸	2,1·10 ⁸
$k_{r,2}$ / s ⁻¹	2,4·10 ⁸	2,7·10 ⁸	2,0·10 ⁸	2,0·10 ⁸
k_{nr} / s ⁻¹	1,3·10 ⁸	1,5·10 ⁸	1,0·10 ⁸	1,5·10 ⁸

Beim Vergleich von DpNPDI und TDI im gleichen Lösemittel wird Folgendes beobachtet. Die Absorptions- und Emissionsspektren von DpNPDI sind gegenüber den

entsprechenden Spektren von TDI nur geringfügig verschoben, die Stokes-Verschiebungen sowie die Spektrenform sind nahezu identisch. Die sehr geringe spektrale Rotverschiebung von DpNPDI gegenüber TDI ist unerwartet, denn es wurde davon ausgegangen, dass die Vergrößerung des aromatischen Grundgerüsts von DpNPDI gegenüber TDI ist zu einer merklichen Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren von DpNPDI gegenüber denen des TDI führen würde. So führt eine Erweiterung der Struktur eines Rylendiimids um eine Naphthalin-Einheit in der homologen Reihe von PDI über TDI zu QDI zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren um jeweils etwa 100 nm (33).

Der Austausch der zentralen Naphthalin-Einheit bei TDI gegen eine Pyren-Einheit bei DpNPDI führt im Gegensatz zur homologen Reihe PDI, TDI und QDI zu einer Veränderung bestimmter Moleküleigenschaften wie der Zunahme des Extinktionskoeffizienten, des Dipolmoments, der nichtstrahlenden und der strahlenden Rate sowie der Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer. Andere Eigenschaften wie die Position und Form der Absorptions- und Emissionsspektren sowie die Fluoreszenzquantenausbeute bleiben nahezu unverändert.

Die bei früheren Untersuchungen von DpNPDI in Toluol (interner Bericht von Michaela Wagner) erhaltene Fluoreszenzquantenausbeute von 86% konnte nicht bestätigt werden. Die im Rahmen dieser Dissertation bestimmte tatsächliche Fluoreszenzquantenausbeute des DpNPDI in Toluol liegt bei 65%.

Die Formen der Absorptions- und der Emissionsspektren geben Informationen über die vibronische Struktur des angeregten Zustands S_1 und des elektronischen Grundzustands S_0 . Da die Formen der Absorptions- und Emissionsspektren des DpNPDI denen des TDI entsprechen, sind auch die vibronischen Strukturen der S_0 - und S_1 -Zustände der beiden Farbstoffe gleich. Gleichzeitig wird beobachtet, dass der Absorptionskoeffizient von DpNPDI größer als der von TDI ist. Daraus folgt, dass auch für die strahlende Rate $k_{r,1}$ und das Übergangsdipolmoment μ des DpNPDI größer als die des TDI sind (siehe Formeln 2.6 und 2.15). Die beobachtete Zunahme der strahlenden Rate $k_{r,2}$ und eine gleichbleibende Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} bei DpNPDI gegenüber TDI führt nach Formel 2.17 zu einer Zunahme der nichtstrahlenden Rate k_{nr} .

Beim Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu DCM verhalten sich DpNPDI und TDI ähnlich. Während sich die Lage der Absorptionsspektren nicht ändert, kommt es bei beiden Farbstoffen zu einer vergleichbaren Rotverschiebung der Emissionsspektren um etwa 5 nm. Die Form der Spektren ändert sich dabei nicht. Die Rotverschiebung der Emissionsspektren um etwa 5 nm kann durch die Änderungen in der vibronischen Struktur des Grundzustands erklärt werden. Die Extinktionskoeffizienten und Übergangsdipolmomente sowohl von DpNPDI als auch von TDI nehmen in DCM verglichen mit Toluol etwas zu, was durch den Wechsel von Toluol zu deutlich polarerem

DCM begründet wird (111, 112). Bei DpNPDI ist diese Zunahme stärker ausgeprägt als bei TDI. Gleichzeitig wird bei beiden Farbstoffen beobachtet, dass beim Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu DCM die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer der beiden Farbstoffe deutlich abnehmen. Dies kann mit der Zunahme der nichtstrahlenden Rate k_{nr} durch den Wechsel des Lösemittels von Toluol zu polarerem DCM erklärt werden (111).

6.3 QDI und QDI-d16 in Toluol

In Abbildung 6.4 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von QDI-d16 und QDI in Toluol dargestellt. Die gemessenen Fluoreszenzzerfallskurven der beiden Farbstoffe samt angepassten biexponentiellen Zerfällen (nach Formel 5.6) befinden sich in nachfolgenden Abbildungen 6.5a und 6.5b. In Abbildung 6.5c wird der Verlauf der Fluoreszenzzerfallskurven von QDI und QDI-d16 miteinander verglichen. In nachfolgender Tabelle 6.2 sind die Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren sowie die Fluoreszenzlebensdauern von QDI-d16 und QDI in Toluol im Vergleich zu QDI in Toluol aus (33) dargestellt. Aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von QDI und QDI-d16 wurde diese nicht wie bei DpNPDI und TDI im Abschnitt 6.2 durch Referenzmessungen bestimmt, sondern mit Hilfe der Formel 2.20 aus der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ und der nach Formeln 2.15 und 2.16 abgeschätzten strahlenden Rate $k_{r,1}$ berechnet. Eine unabhängige Berechnung der strahlenden Rate $k_{r,2}$ nach Formel 2.20 ist damit nicht möglich.

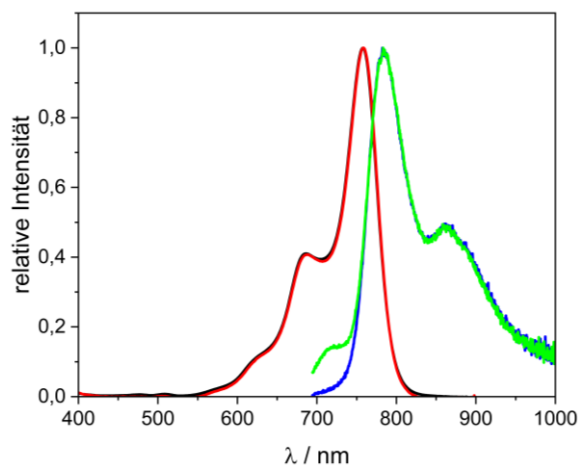


Abbildung 6.4: Auf das Maximum normierte Absorptions- (QDI-d16: schwarz ($5 \cdot 10^{-6}$ M); QDI: rot ($6 \cdot 10^{-7}$ M)) und Emissionsspektren (QDI-d16: blau ($5 \cdot 10^{-7}$ M); QDI: grün ($6 \cdot 10^{-7}$ M)) in Toluol.

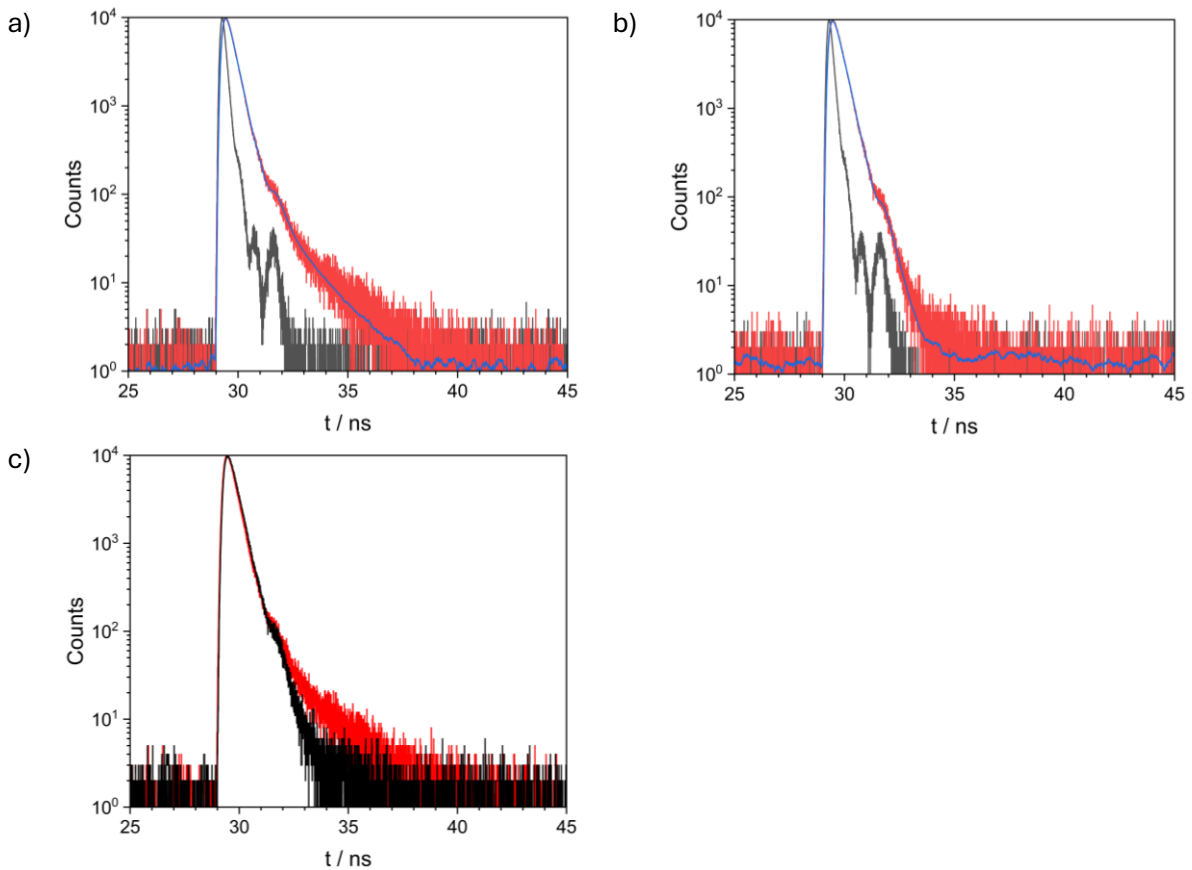


Abbildung 6.5: Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem biexponentiellen Zerfall von QDI (a; $6 \cdot 10^{-7}$ M) und QDI-d16 (b; $5 \cdot 10^{-7}$ M) in Toluol (rot: Fluoreszenzzerfallskurve; blau: Fit; grau: IRF). In (c) wird der Verlauf der beiden Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven (QDI: rot; QDI-d16: schwarz) miteinander verglichen.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Ensemble-Messungen von QDI und QDI-d16 in Toluol: Absorptionsmaximum $\lambda_{abs,max}$, Emissionsmaximum $\lambda_{em,max}$, Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum), Extinktionskoeffizient ε am Absorptionsmaximum, nach Formel 2.6 berechneter Übergangsdipolmoment μ , nach Formel 2.20 aus k_r und $\tau_{fl,1}$ berechnete Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} , Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ mit dazugehörigen Amplituden A_1 und A_2 , die nach Formeln 2.15 und 2.16 abgeschätzte strahlende Rate k_r sowie die mit Hilfe der Formel 2.17 aus der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ und der strahlenden Rate $k_{r,1}$ bestimmte nichtstrahlende Rate k_{nr} . Als Referenz dienen die in der Doktorarbeit von M. Haase angegebenen Ergebnisse der Ensemble-Messungen von QDI in Toluol aus (33).

Parameter	QDI-d16/Toluol	QDI/Toluol	QDI/Toluol (33)
$\lambda_{abs,max}$ / nm	758	758	762
$\lambda_{em,max}$ / nm	782	783	788
λ_{Stokes} / nm	24	25	26
ε / $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	163031 (758 nm)	167571 (758 nm)	162960 (762 nm)
μ / Debye	13,1	13,0	-
Y_{fl}	0,07	0,06	$\approx 0,05$
$\tau_{fl,1}$ / ns	0,34	0,31	0,36
A_1	19091	20522	-
$\tau_{fl,2}$ / ns	0,73	1,45	1,28
A_2	263	230	-
$k_{r,1}$ / s^{-1}	$2,1 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	-
k_{nr} / s^{-1}	$2,8 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^9$	-

Wie in Tabelle 6.2 und in der Abbildung 6.4 zu erkennen ist, sind sich die gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren von QDI und QDI-d16 in Form und Lage sehr ähnlich, was auch zu erwarten ist, denn die Deuterierung sollte in diesem Fall weder die elektronische Dichteverteilung im QDI-Molekül ändern noch zur Verzerrung der Molekülstruktur führen. Bei den publizierten Ensemblemessungen an einem ähnlichen QDI-Derivat wird im Vergleich zu den im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten QDI-Ensemblemessungen eine Rotverschiebung von 4-5 nm festgestellt (33).

Der biexponentielle Verlauf der Fluoreszenzzerfallskurven von QDI und QDI-d16 in Abbildungen 6.5a und 6.5b deutet darauf hin, dass beide Farbstoffe in Lösung jeweils zwei Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern aufweisen. Dabei wird bei der Spezies 1 mit der kürzeren Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ eine etwa 80-fache Amplitude der exponentiellen Zerfallsfunktion als bei Spezies 2 mit der längeren Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ beobachtet, weswegen vermutet wird, dass Spezies 1 die dominierende Spezies ist.

Aus den Ergebnissen in Tabelle 6.2 folgt, dass QDI und QDI-d16 vergleichbare Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ (QDI: 0,31 ns; QDI-d16: 0,34 ns) aber sehr verschiedene Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,2}$ (QDI: 1,45 ns; QDI-d16 0,73 ns) aufweisen. Das Vorhandensein von zwei Fluoreszenzlebensdauern könnte auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen QDI- und QDI-d16-Spezies hindeuten. Der Vergleich der Fluoreszenzzerfallskurven der beiden Farbstoffe in Abbildung 6.5c spiegelt dieses Verhalten wider: die beiden Zerfallskurven unterscheiden sich nur im Bereich des langsameren Zerfalls. Die Deuterierung des Grundgerüsts verringert selektiv die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ der QDI-Spezies 2. Die Fluoreszenzlebensdauer der QDI-Spezies 1 ändert sich nach der Deuterierung nicht.

Dies aber steht im Widerspruch zur Theorie, wonach eine Deuterierung der Gerüst-Wasserstoffatome organischer Moleküle über eine Verringerung der k_{IC} -Rate zu einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} führt (32). Demnach nimmt der Beitrag der Molekülschwingungen zur k_{IC} -Rate mit deren Schwingungsfrequenz zu, da in diesem Fall weniger Schwingungsquanten benötigt werden, um den S_0 - S_1 -Energieabstand zu überbrücken. Bei organischen Farbstoffen weisen normalerweise C-H-Streckschwingungen die höchste Frequenz bzw. Energie auf. Werden in Folge einer Deuterierung die C-H-Schwingungen durch niederenergetischere C-D-Schwingungen ersetzt, nimmt infolgedessen die k_{IC} -Rate ab. Der Effekt der Deuterierung auf die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer steigt mit zunehmendem Anteil der k_{IC} -Rate an der Fluoreszenzrate k_{fl} und sollte bei Farbstoffen wie QDI, bei dem die k_{IC} -Rate die Relaxation des S_1 -Zustands dominiert, besonders gut erkennbar sein (32, 113). So nehmen z.B. in Folge der Deuterierung von DBT (Dibenzoterylen), welches sich ebenfalls durch eine hohe k_{IC} -Rate auszeichnet, dessen Fluoreszenzquantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer merklich zu (31).

Die Beobachtung, dass die Deuterierung von QDI die Fluoreszenzlebensdauer und die Fluoreszenzquantenausbeute nicht beeinflusst, kann folgendermaßen erklärt werden. Karabunarliev *et. al.* haben anhand der quantenmechanischen Berechnungen für die homologe Reihe Perylen, Terrylen, Quaternarylen und Pentarylen festgestellt, dass von den zwei angeregten Singulett-Zuständen bei Quaternarylen der Singulett-Zustand $2A_g$ mit gerader Parität energetisch tiefer als der Singulett-Zustand $1B_{3u}$ mit ungerader Parität liegt (104). Da eine Anregung aus dem Singulett-Grundzustand $1A_g$ aus Paritätsgründen nur in den $1B_{3u}$ -Zustand erfolgen kann, läuft die strahlungslose Relaxation in den Grundzustand in zwei Schritten über den $2A_g$ -Zustand ab. Da davon ausgegangen wird, dass der $1B_{3u}$ - $2A_g$ -Energieabstand gering ist, sollte die Übergangsrates zwischen den beiden Zuständen kaum oder gar nicht durch die Deuterierung beeinflussbar sein. Wenn der erste Schritt ($1B_{3u}$ - $2A_g$ -Übergang) dabei auch geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die Gesamtrate der nichtstrahlenden Relaxation von $1B_{3u}$ in den $1A_g$ -Zustand von der Deuterierung nicht beeinflusst. Diese Erklärung ist jedoch davon abhängig, ob und inwiefern sich die Situation auch auf das QDI übertragen lässt.

Insgesamt werden Form und Lage der Absorptions- und Emissionsspektren sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten Y_{fl} und das Amplitudenverhältnis A_2/A_1 der Spezies 2 und 1 mit den Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,2}$ und $\tau_{fl,1}$ durch die Deuterierung von QDI anscheinend nicht beeinflusst.

6.4 PDI und PDI-Dimer in Toluol

Die Ensemble-Absorptions- und -Fluoreszenzspektren von PDI und dem PDI-Dimer in Toluol sind in den nachfolgenden Abbildungen 6.6a und 6.6b dargestellt. Die gemessenen Fluoreszenzzerfallskurven von PDI und PDI-Dimer in Toluol samt angepassten monoexponentiellen Zerfällen befinden sich in Abbildungen 6.7a und 6.7b. Im Gegensatz zu DpNPDI und TDI aus dem vorherigen Abschnitt wurde bei PDI und PDI-Dimer mehr Aufmerksamkeit auf den Vergleich der Lage und der Form der Absorptions- und Emissionsspektren gelegt, da aus früheren Untersuchungen bekannt ist, dass die Absorptions- und Emissionsspektren des PDI-Dimers im Vergleich zu PDI eine Rotverschiebung und eine intensivere Hauptbande aufweisen (34). Die aus den Ensemble-Messungen erhaltenen Ergebnisse befinden sich in Tabelle 6.3.

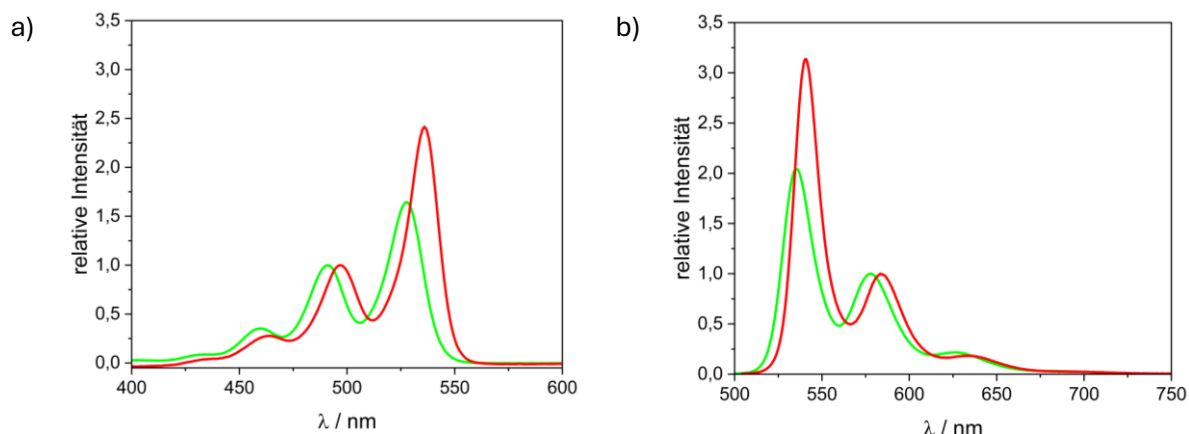


Abbildung 6.6: Vergleich der Ensemble-Absorptionsspektren (a) und Ensemble-Emissionsspektren (b) von PDI (grün; $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) und PDI-Dimer (rot; $4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$), die jeweils auf das Maximum in der ersten Schwingungsseitenbande normiert wurden.

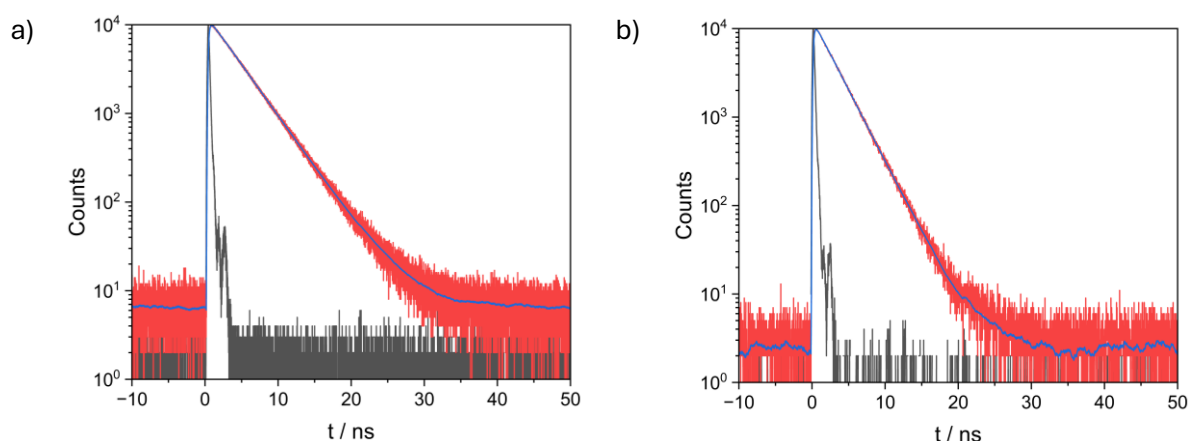


Abbildung 6.7: Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem monoexponentiellen Zerfall von PDI in Toluol (a; $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) und PDI-Dimer (b; $4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) (rot: Fluoreszenzzerfallskurve; blau: Fit; grau: IRF).

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Ensemble-Messungen von PDI und PDI-Dimer in Toluol: Absorptionsmaximum $\lambda_{abs,max}$, Emissionsmaximum $\lambda_{em,max}$, Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum), Extinktionskoeffizient ε am Absorptionsmaximum, Flächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} und Intensitätsverhältnis I_{HB}/I_{SSB} der Haupt- (HB) zu Schwingungsseitenbande (SSB) sowie die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der Farbstoffe im Vergleich zu den Referenzergebnissen aus (33) und (34).

Parameter	PDI		PDI-Dimer		
	Toluol	Toluol (aus (33))	Toluol	CHCl_3 (aus (34))	PMMA (aus (34))
$\lambda_{abs,max} / \text{nm}$	528	527	536	535	534
$\lambda_{em,max} / \text{nm}$	535	536	541	540	537
$\lambda_{Stokes} / \text{nm}$	7	9	5	5	3
$\varepsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	77918 (528 nm)	70980 (527 nm)	181242 (536 nm)	227000 (535 nm)	-
A_{HB}/A_{SSB}	1,33	-	1,55	1,44	1,70
I_{HB}/I_{SSB}	2,15	-	3,35	-	-
τ_{fl} / ns	3,7	3,7	2,7	2,5	2,6

Aus den Spektren in Abbildungen 6.6a und 6.6b sowie den Ergebnissen in der Tabelle 6.3 kann Folgendes entnommen werden. Die PDI-Dimer-Ensemblespektren sind gegenüber den entsprechenden PDI-Ensemblespektren rotverschoben (8 nm bei Absorption und 7 nm bei Emission). Gleichzeitig wird beim PDI-Dimer sowohl im Absorptions- als auch im -Emissionsspektrum eine Erhöhung der Intensität der Hauptbande (0-0-Übergang) verglichen mit der Intensität der ersten Schwingungsseitenbande beobachtet, was auf die im PDI-Dimer vorhandene „starke“ elektronische Kopplung zurückgeführt werden kann (siehe Abschnitt 2.1.5). Die beim PDI-Dimer gegenüber dem PDI beobachtete Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} ist ebenfalls auf die „starke“ elektronische Kopplung zurückzuführen. Die beim PDI-Dimer auftretende „starke“ elektronische Kopplung wurde schon bei den von F. Diehl durchgeführten Einzelmolekülmessungen festgestellt (34).

Der Vergleich der gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima des PDI und des PDI-Dimers mit den Referenzwerten aus (33) und (34) ergibt, dass die Maxima der gemessenen PDI-Absorptions- und -Emissionsspektren im Rahmen der Fehlergenauigkeit (± 1 nm) mit den von M. Haase ermittelten Referenzwerten entspricht. Beim PDI-Dimer dagegen ist der Vergleich nicht so einfach, da die von F. Diehl gemessenen Ensemble-Spektren des PDI-Dimers nicht in Toluol, sondern in Chloroform und in PMMA-Matrix gemessen wurden. Die in Toluol aufgenommenen Spektren sind aber gut mit denen in Chloroform vergleichbar. Die Ensemble-Messergebnisse des PDI-Dimers in PMMA werden bei den nachfolgenden Auswertungen der Einzelmolekül-Messergebnisse des PDI- und des TDI-Dimers als Referenz wichtig sein.

6.5 TDI-Dimer in Toluol

In den Abbildungen 6.8a bis 6.8c sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren des TDI-Dimers in Toluol und in Chlorbenzol und jene von TDI in Toluol dargestellt. In Abbildung 6.8d werden die Fluoreszenzzerfallskurven des TDI-Dimers und des TDI (beide in Toluol) miteinander verglichen. In Abbildungen 6.9a und 6.9b werden Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem biexponentiellen Zerfall von TDI-Dimer in Toluol und in Chlorbenzol dargestellt. In Abbildung 6.10 wird eine aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren erzeugte Fluoreszenzzerfallskurve des TDI-Dimers in Chlorbenzol mit angepasstem biexponentiellen Zerfall aus (4) dargestellt. In Tabelle 6.4 werden die Ergebnisse der Ensemble-Messungen des TDI-Dimers in Toluol und in Chloroform sowie von TDI in Toluol zusammengefasst.

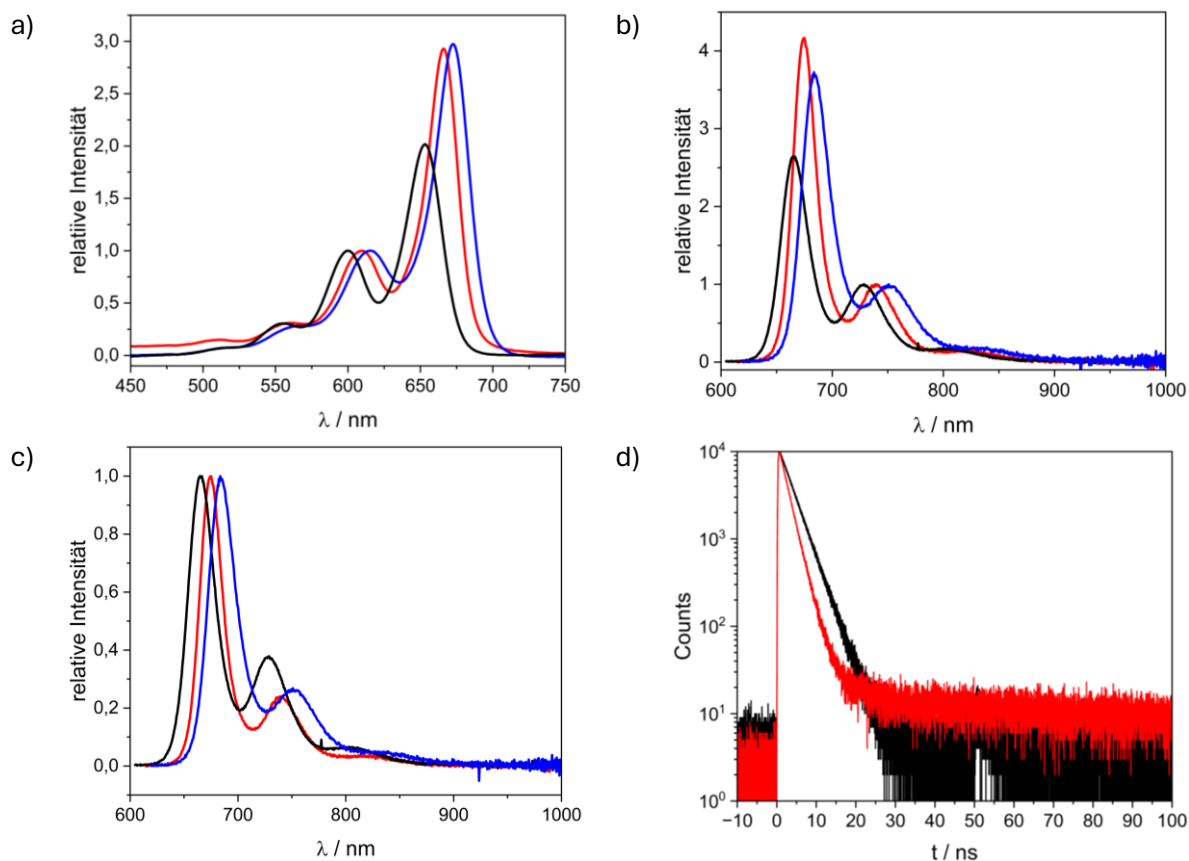


Abbildung 6.8: Vergleich der auf die Schwingungsseitenbande normierten Absorptions- (a) und auf die Schwingungsseitenbande (b) und das Fluoreszenzmaximum (c) normierten Emissionsspektren des TDI-Dimers in Toluol (rot; $3,5 \cdot 10^{-7}$ M) und in Chlorbenzol (blau; $7,1 \cdot 10^{-7}$ M) und TDI in Toluol (schwarz; $7,4 \cdot 10^{-7}$ M). In (d) werden die linear aufgetragenen Fluoreszenzzerfallskurven des TDI-Dimers (rot) und des TDI in Toluol (schwarz) miteinander verglichen.

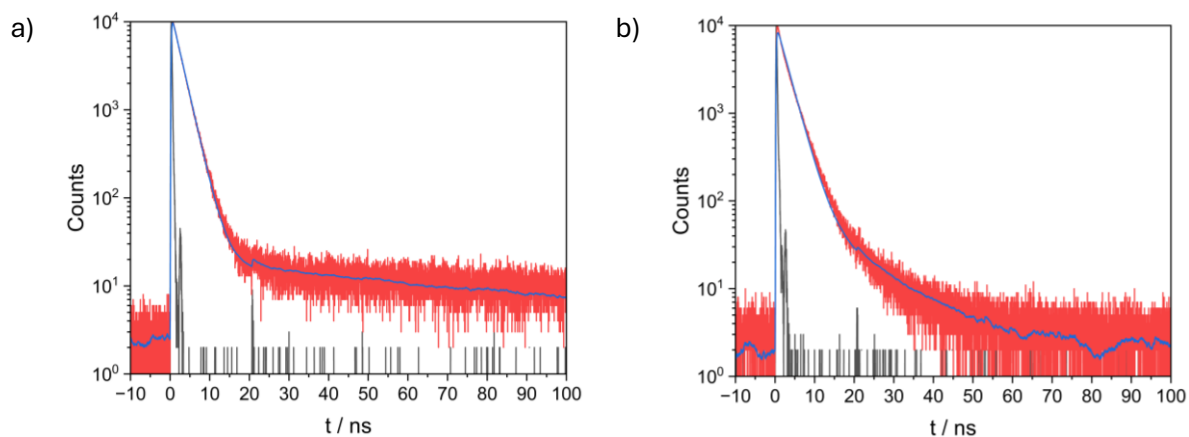


Abbildung 6.9: Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem biexponentiellen Zerfall des TDI-Dimers in Toluol (a) und in Chlorbenzol (b) (rot) zusammen mit der IRF (grau) und dem Fit der Kurve (blau).

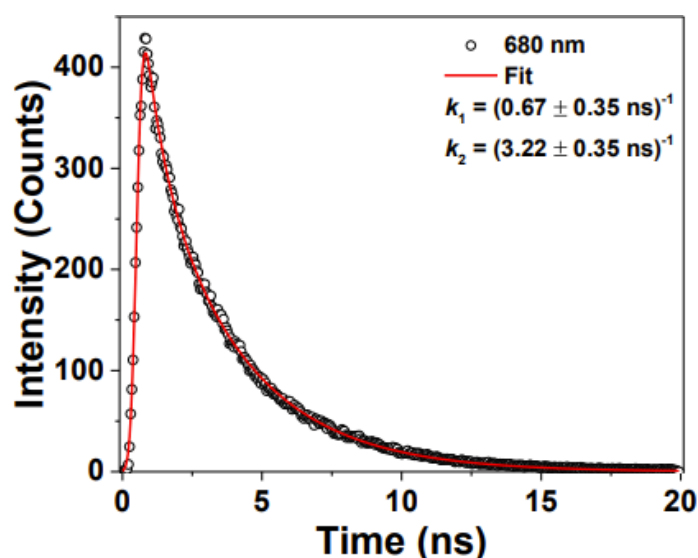


Abbildung 6.10: Fluoreszenzzerfallskurve mit angepasstem biexponentiellen Zerfall, welche aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren des TDI-Dimers in Chlorbenzol in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung erzeugt wurde (4).

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Ensemble-Messungen des TDI-Dimers in Toluol und in Chlorbenzol sowie des TDI in Toluol: Absorptionsmaximum $\lambda_{abs,max}$, Emissionsmaximum $\lambda_{em,max}$, Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum), Extinktionskoeffizient ε am Absorptionsmaximum, Flächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- (HB) zu Schwingungsseitenbande (SSB), Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ samt deren Amplituden A_1 und A_2 , die nach Formeln 2.15-2.16 berechnete strahlende Rate $k_{r,1}$, die mit Hilfe der Formel 2.17 aus der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ und der strahlenden Rate $k_{r,1}$ bestimmte nichtstrahlende Rate k_{nr} sowie Fluoreszenzquantenausbeuten Y_{fl} der Farbstoffe. Bei TDI-Dimer in Toluol wird die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} aus Referenzmessungen mit TDI in Toluol bestimmt und bei TDI-Dimer in Chlorbenzol mit Hilfe der Formel 2.20 aus $\tau_{fl,1}$ und $k_{r,1}$ berechnet. Als Referenz dienen die Ergebnisse der Ensemble Messungen von TDI in Toluol aus (33).

Parameter	TDI-Dimer/Toluol	TDI-Dimer/Chlorbenzol	TDI/Toluol	TDI/Toluol (aus (33))
$\lambda_{abs,max}$ / nm	666	673	653	653
$\lambda_{em,max}$ / nm	675	684	665	667
λ_{Stokes} / nm	9	11	12	14
ε / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	201826 (666 nm)	171260 (673 nm)	122745 (653 nm)	115960 (653 nm)
A_{HB}/A_{SSB}	1,92	-	1,63	-
$\tau_{fl,1}$ / ns	2,2	2,6	3,3	3,3
A_1	12076	9504	-	-
$\tau_{fl,2}$ / ns	77,1	14,1	-	-
A_2	18	86	-	-
$k_{r,1}$ / s ⁻¹	3,25·10 ⁸	2,72·10 ⁸	(2,1±0,07)·10 ⁸	-
k_{nr} / s ⁻¹	1,3·10 ⁸	1,1·10 ⁸	1,0·10 ⁸	-
Y_{fl}	0,69	0,71	0,73 (Annahme)	0,73

Wie in den Abbildungen 6.8a bis 6.8d und der Tabelle 6.4 zu entnehmen ist, wird für das Farbstoff-Paar TDI-Dimer / TDI ein ähnliches Verhalten beobachtet wie beim Farbstoff-Paar PDI-Dimer / PDI: TDI-Dimer ist gegenüber TDI rotverschoben und weist ein höheres

A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnis (TDI-Dimer: 1,92; TDI: 1,63) sowie eine geringere Fluoreszenzlebensdauer (TDI-Dimer: 2,2 ns; TDI: 3,3 ns) auf. Der Grund hierfür ist wie die schon beim PDI-Dimer beobachtete, durch die N,N-Verknüpfung erzeugte „starke“ Kopplung beim TDI-Dimer. Die mittels einer Konzentrationsreihe bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute des TDI-Dimers mit TDI als Referenz unterscheidet sich mit 69 % kaum von der Fluoreszenzquantenausbeute von TDI. Beim Wechsel von Toluol zu Chlorbenzol wird eine weitere Rotverschiebung um etwa 7-9 nm beobachtet, die Spektrenform ändert sich dabei nur minimal.

Des Weiteren fällt auf, dass das TDI-Dimer in Toluol und in Chlorbenzol zwei Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ aufweist. Die kürzere Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ entspricht dabei dem nicht verzögerten strahlenden Übergang aus dem angeregten Singulett-Zustand S_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 . Die längere Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ ist viel zu groß, um sie einem nicht verzögerten strahlenden Übergang zuzuordnen, weswegen hier von einer verzögerten Fluoreszenz ausgegangen wird, wie sie im Abschnitt 2.1.4 beschrieben wird. Beim TDI-Dimer in Toluol betragen $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ entsprechend 2,2 ns und 77,1 ns. Beim Wechsel von Toluol zu Chlorbenzol nimmt die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ um etwa 0,4 ns auf 2,6 ns zu und die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ auf 14,1 ns stark ab. Der Anteil der verzögerten Fluoreszenz bleibt aber nahezu unverändert, da gleichzeitig die Amplitude der Zerfallskurve der verzögerten Fluoreszenz zunimmt. Das Auftreten eines verzögerten Fluoreszenzzerfalls ist nach dem in Abbildung 2.9 dargestellten Modell ein Hinweis auf eine umgekehrte SF (23). Die Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ könnte folgendermaßen erklärt werden. Bei TDI-Dimer in Chlorbenzol unterschieden sich die beiden Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ weniger stark voneinander als in Toluol und sind daher in dem von C. Erker geschriebenen Programm nur mittels Einschränkungen einiger Parameter zu bestimmen.

Der Vergleich der Fluoreszenzzerfallskurve in Abbildung 6.9b (TDI-Dimer in Chlorbenzol) mit der aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen erhaltenen Fluoreszenzzerfallskurve von Chen *et. al.* (4) (ebenfalls TDI-Dimer in Chlorbenzol; siehe Abbildung 6.10) erklärt, wieso Chen *et. al.* keine verzögerte Fluoreszenz beim TDI-Dimer gefunden haben: es kann sich bei der von Chen *et. al.* dargestellten Fluoreszenzzerfallskurve vermutlich nicht um TDI-Dimer handeln, da die angegebene Fluoreszenzlebensdauer mit 3,3 ns nicht der Fluoreszenzlebensdauer von TDI-Dimer entspricht.

6.6 DpNPDI-Dimer in Toluol

In den Abbildungen 6.11a und 6.11b sind die auf das Maximum normierten Absorptions- und Emissionsspektren des DpNPDI-Dimers in Toluol, THF und in THF/Toluol-Gemisch

mit denen des DpNPDI in Toluol als Referenz dargestellt. In Abbildung 6.11c werden die auf das Maximum normierten Anregungsspektren des DpNPDI-Dimers in Toluol und in THF sowie des DpNPDI in Toluol miteinander verglichen. In Abbildung 6.11d werden die Absorptionsspektren aus Abbildung 6.11a ohne Normierung dargestellt.

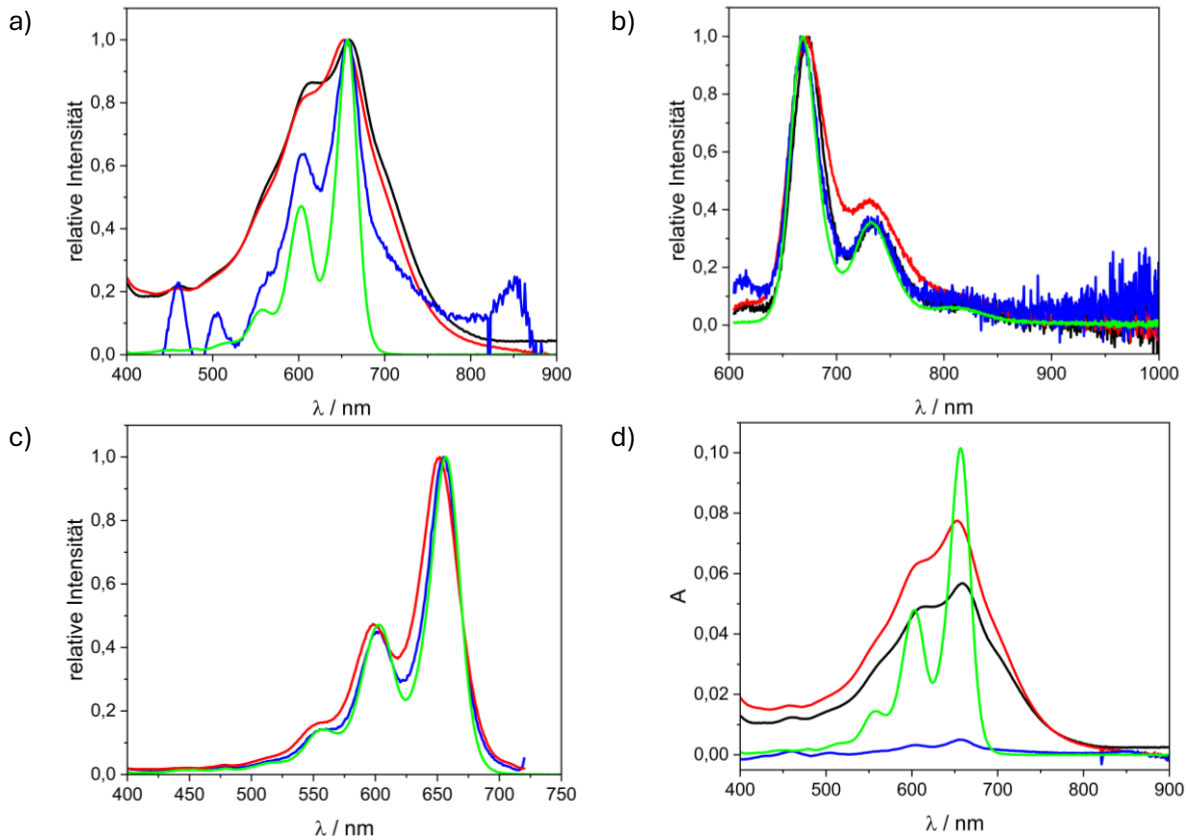


Abbildung 6.11: Auf das Maximum normierte Absorptions- (a), Emissions- (b) und Anregungsspektren (c) des DpNPDI-Dimers in Toluol (blau; $1,3 \cdot 10^{-6}$ M), DpNPDI-Dimers in Toluol/THF (schwarz; $7,2 \cdot 10^{-6}$ M), DpNPDI-Dimers in THF (rot; Konzentration unbekannt) und des DpNPDI in Toluol (grün; $6,5 \cdot 10^{-7}$ M). In (d) werden die Absorptionsspektren ohne Normierung miteinander verglichen.

In Abbildungen 6.12a-d werden monoexponentiell gefittete Fluoreszenzzerfallskurven des DpNPDI-Dimers in Toluol, THF und in THF/Toluol-Gemisch sowie die des DpNPDI in Toluol dargestellt. Die Ergebnisse der Ensemble-Messungen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

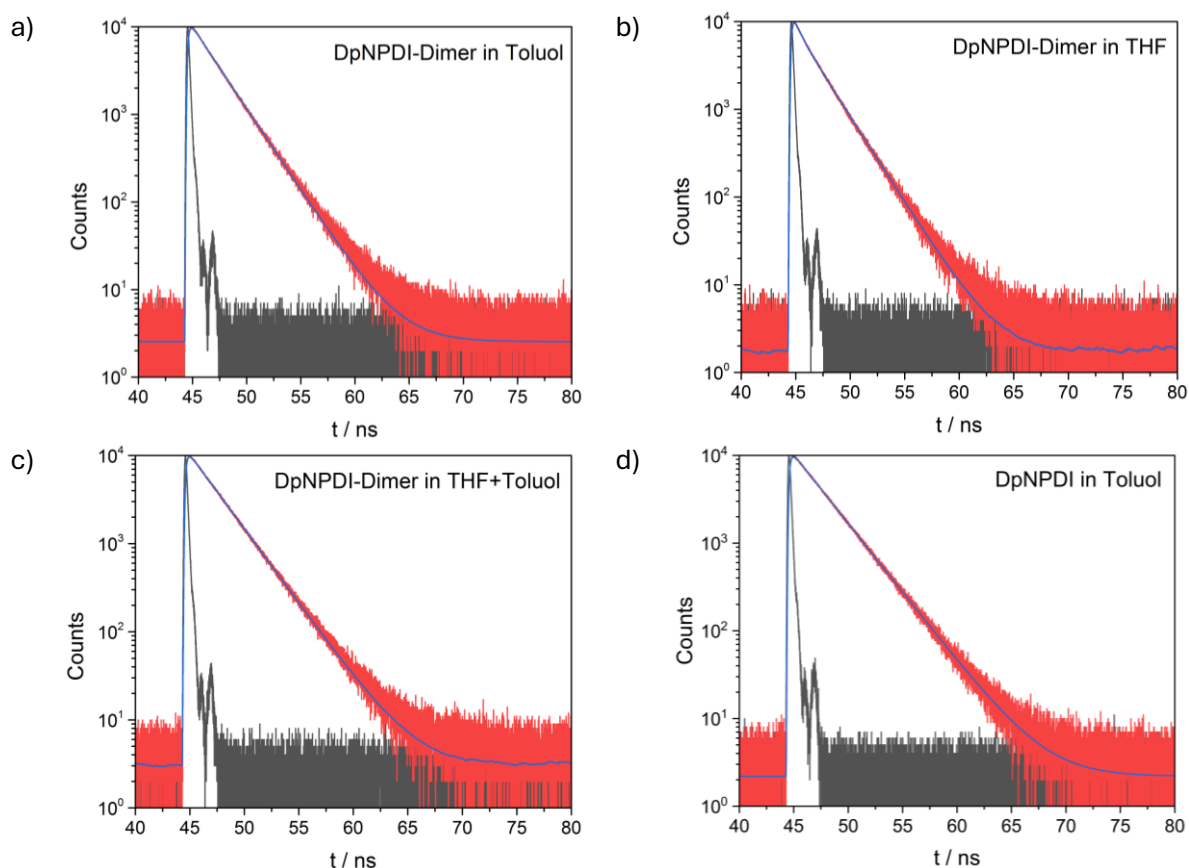


Abbildung 6.12: Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurven mit angepasstem monoexponentiellem Zerfall des DpNPDI-Dimers in Toluol (a), THF (b) und THF/Toluol-Mischung (c) sowie des DpNPDI in Toluol (d) (rot: Fluoreszenzzerfallskurve; blau: Fit; grau: IRF).

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Ensemble-Messungen des DpNPDI-Dimers in Toluol, THF/Toluol-Mischung oder in THF sowie des DpNPDI in Toluol: Absorptionsmaximum $\lambda_{abs,max}$, Emissionsmaximum $\lambda_{em,max}$, Stokes-Verschiebung λ_{Stokes} (Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum), Maximum $\lambda_{anr,max}$ des Anregungsspektrums sowie die Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} des DpNPDI-Dimers in Toluol, Toluol/THF und THF. Als Referenz dienen die Ergebnisse der Ensemble Messungen von DpNPDI in Toluol und in DCM.

Parameter	DpNPDI-Dimer / Toluol	DpNPDI-Dimer / THF/Toluol-Mischung	DpNPDI-Dimer / THF	DpNPDI / Toluol	DpNPDI / DCM
$\lambda_{abs,max}$ / nm	656	659	653	657	656
$\lambda_{em,max}$ / nm	667	673	673	668	673
λ_{Stokes} / nm	11	14	20	11	17
$\lambda_{anr,max}$ / nm	655	-	652	-	-
τ_{fl} / ns	2,6	2,3	2,2	2,7	2,4

Aus den Absorptionsspektren des DpNPDI-Dimers in Toluol, THF und THF/Toluol kann abgelesen werden, dass das DpNPDI-Dimer in Toluol nur eine geringe Löslichkeit aufweist, welche sich in Gegenwart von THF (als reines THF oder als THF/Toluol-Mischung) erhöht. Die Form des DpNPDI-Dimer-Absorptionsspektrums in Toluol weist noch gewisse Ähnlichkeiten zum DpNPDI-Absorptionsspektrum in Toluol auf: beide in beiden Spektren ist die erste Schwingungsseitenbande deutlich zu erkennen (siehe

Abbildung 6.11a). Allerdings ist die Absorption der untersuchten DpNPDI-Dimer-Lösung in Toluol viel schwächer als selbst für das DpNPDI-Monomer mit der Konzentration im Bereich von 10^{-6} M erwartet wurde (siehe Abbildung 6.11d). Bei den im THF/Toluol-Gemisch und in reinem THF gemessenen DpNPDI-Dimer-Absorptionsspektren sind die Haupt- und die Schwingungsseitenbande nicht mehr klar voneinander trennbar. Die Emissionsspektren des DpNPDI-Dimers in allen verwendeten Lösemitteln stimmen in Form und Lage gut mit dem Emissionsspektrum von DpNPDI in Toluol überein (siehe Abbildung 6.11b). Gleichzeitig ist die Fluoreszenz der DpNPDI-Dimer-Probe in Toluol sehr schwach, was am starken Rauschen des entsprechenden Fluoreszenzspektrums bei 900-1000 nm erkennbar ist (siehe Abbildung 6.11b). Gleichzeitig stimmt die Form der Anregungsspektren des DpNPDI-Dimers in Toluol und in THF mit dem DpNPDI-Absorptionsspektrum gut überein. Beim Vergleich der Fluoreszenzlebensdauern fällt ebenfalls auf, dass in Toluol die Fluoreszenzlebensdauer des DpNPDI-Dimers gut mit der Fluoreszenzlebensdauer des DpNPDI-Monomers übereinstimmt. Die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer des DpNPDI-Dimers in Gegenwart von THF kann mit dem Einfluss des Lösemittels THF erklärt werden (111). Beim Wechsel des Lösemittels von Toluol zu polarerem DCM wird bei DpNPDI ebenfalls eine vergleichbar starke Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer festgestellt.

Das Verhalten der DpNPDI-Dimer-Probe kann folgendermaßen erklärt werden.

Das DpNPDI-Dimer könnte eine effiziente *singlet fission* (SF) eingehen, welche dann die Fluoreszenz des Farbstoffs löscht. Die SF allein kann aber nicht die gegenüber dem DpNPDI-Absorptionsspektrum stark veränderte Form der entsprechenden Absorptionsspektren des DpNPDI-Dimers in THF und in der THF/Toluol-Mischung erklären (siehe Abbildung 6.11a). Eine „sehr starke“ Kopplung als Ursache der veränderten vibronischen Struktur wird hier ausgeschlossen. Die Übergangsdipolmomente von DpNPDI und TDI sind vergleichbar, die Schwerpunktsabstände im DpNPDI-Dimer sind aber größer als im TDI-Dimer. Daher wird angenommen, dass im DpNPDI-Dimer eine vergleichbare „starke“ oder eher eine schwächere Kopplung wie im TDI-Dimer vorliegt.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das DpNPDI-Dimer in Toluol Aggregate bildet, deren Absorptionsspektrum gegenüber dem nicht aggregierten DpNPDI-Dimer eine andere Form aufweist, deren Fluoreszenz aber gelöscht wird, sodass Fluoreszenz nur noch von dem in Probelösung vorhandenen DpNPDI-Monomer ausgeht (siehe Fluoreszenzspektren in Abbildung 6.11b). Ein ähnliches Verhalten wurde von C. Jung *et. al.* bei den Ensemble-Messungen eines wasserunlöslichen TDI-Derivats in einer wässrigen Lösung beobachtet (12). Für diese Möglichkeit würde sprechen, dass sich das DpNPDI-Dimer in Toluol viel schlechter (über Stunden) als das DpNPDI löst. Eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer der DpNPDI-Dimer-Probelösung in THF gegenüber Toluol kann mit dem Lösemittelwechsel erklärt werden.

Damit kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass das DpNPDI-Dimer eine effiziente SF eingehen kann und aus diesem Grund keine Fluoreszenz aufweist. Die Veränderung der Form der Absorptionsspektren des DpNPDI-Dimers in THF zusammen mit der fehlenden Fluoreszenz des DpNPDI-Dimers kann allerdings mit der Aggregatbildung bei DpNPDI-Dimer erklärt werden. In Toluol sind die Aggregate dabei so groß, dass sie sich absetzen und bei durchgeführten Ensemble-Messungen nicht beobachtet werden können.

7 Einzelmolekül-Charakterisierung

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Einzelmolekülmessungen der im Abschnitt 4.1 dargestellten Farbstoffe angegeben. Die Ergebnisse werden dabei nach Molekülpaaren DpNPDI/TDI, QDI/QDI-d16, PDI/PDI-Dimer und TDI/TDI-Dimer zusammengefasst.

Zunächst wird auf die Maxima der Hauptbande der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren und die Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauern der jeweiligen Farbstoffpaare eingegangen. Die beiden Einzelmolekülparameter sowie die Form der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren sind deshalb so wichtig, da durch den Vergleich mit ihren Ensemble-Analoga festgestellt werden kann, ob sich bei den gemessenen Molekülen es um das gewünschte Farbstoffmolekül oder eher eine fluoreszierende Verunreinigung handelt. Gleichzeitig können aus den Fluoreszenzspektren und den Fluoreszenzzerfallskurven Informationen über Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit der Umgebung erhalten werden, da sowohl das Fluoreszenzspektrum als auch die Fluoreszenzlebensdauer empfindlich auf die Veränderungen in der Molekülumgebung reagieren können.

Als Nächstes wird auf die aus zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen der Farbstoffmoleküle erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten eingegangen. Dies erfolgt durch Berechnung und anschließende Anpassung der Korrelationsfunktionen. Aus den Veränderungen der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten bei verschiedenen Messbedingungen können Informationen über den S_0 - T_1 - und S_1 - T_1 -Energieabstand sowie die Beteiligung höherer S_N - und T_N -Zustände an der Triplett-Kinetik liefern. Bei den Farbstoffen DpNPDI und TDI werden die k_{23} - und k_{31} -Raten zusätzlich aus den leistungsabhängigen Messungen mit Hilfe der in Formel 5.21 angegebenen Abhängigkeit der Zerfallsrate λ_b von der Anregungsintensität I_{exc} bestimmt.

Die Bleichquantenausbeute gibt Auskunft über die Photostabilität der untersuchten Farbstoffmoleküle. In Kombination mit der k_{31} -Rate kann untersucht werden, ob bei dem untersuchten Farbstoff in Gegenwart von Sauerstoff ein TTA-Bleichmechanismus auftritt.

Das Maximum $\lambda_{fl,max}$ der Hauptbande eines Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrums, die Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , die k_{23} - und k_{31} -Raten sowie die Bleichquantenausbeute Y_{bl} können von unterschiedlichen Messbedingungen beeinflusst werden. In der nachfolgenden Tabelle 7.1 wird angegeben, welche der oben genannten fünf Parameter von den verwendeten Messbedingungen beeinflusst werden.

Tabelle 7.1: Einfluss der Matrix, der Anregungsleistung, der Anregungsart: kontinuierlich (cw) oder gepulst (pw), der Anregungswellenlänge sowie der An- und Abwesenheit von O_2 auf das Maximum λ_{fl} der Hauptbande des Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrums, der Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , die Raten k_{23} und k_{31} sowie die Bleichquantenausbeute Y_{bl} . (+: Einfluss beobachtet; -: kein Einfluss beobachtet).

Messbedingungen	$\lambda_{fl,max}$	τ_{fl}	k_{23}	k_{31}	Y_{bl}
Matrix	+	+	+	+	+
Anregungsleistung	-	-	-	-	-
Anregungsart (cw oder pw)	-	-	+	-	+
Anregungswellenlänge	-	-	-	-	-
An- und Abwesenheit von O_2	-	-	+	+	+

Im Nachfolgenden werden die Maxima $\lambda_{fl,max}$ der Hauptbanden der gemessenen Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren sowie die Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} nur nach dem Farbstoff und den verwendeten Matrizen aufgeteilt. Die k_{23} - und k_{31} -Raten sowie die Bleichquantenausbeute Y_{bl} werden nach dem Farbstoff und allen in Tabelle 7.1 angegebenen Messbedingungen aufgeteilt.

Zusätzlich wird beim TDI-Dimer als dem ersten auf Einzelmolekülebene untersuchten Dimer, welches eine SF aufweist, das Bleichverhalten bei Raum- und Tieftemperatur anhand von ausgewählten Molekülen untersucht und in separaten Unterkapiteln zusammengefasst. Dabei wird die Aufmerksamkeit vor allem auf die bei mehrstufigem Bleichverhalten beobachteten fluoreszierenden Folgeprodukte gelegt.

7.1 DpNPDI und TDI in PMMA und in Zeonex330R

DpNPDI und TDI wurden in einer PMMA- und in einer Zeonex330R-Matrix bei unterschiedlichen Messbedingungen untersucht. Zunächst wird auf Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren sowie aus den Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren ermittelte

Fluoreszenzmaxima eingegangen. In den nachfolgenden Abbildungen 7.1a-d sind Beispiel-Fluoreszenzspektren von DpNPDI und TDI in PMMA und Zeonex330R dargestellt.

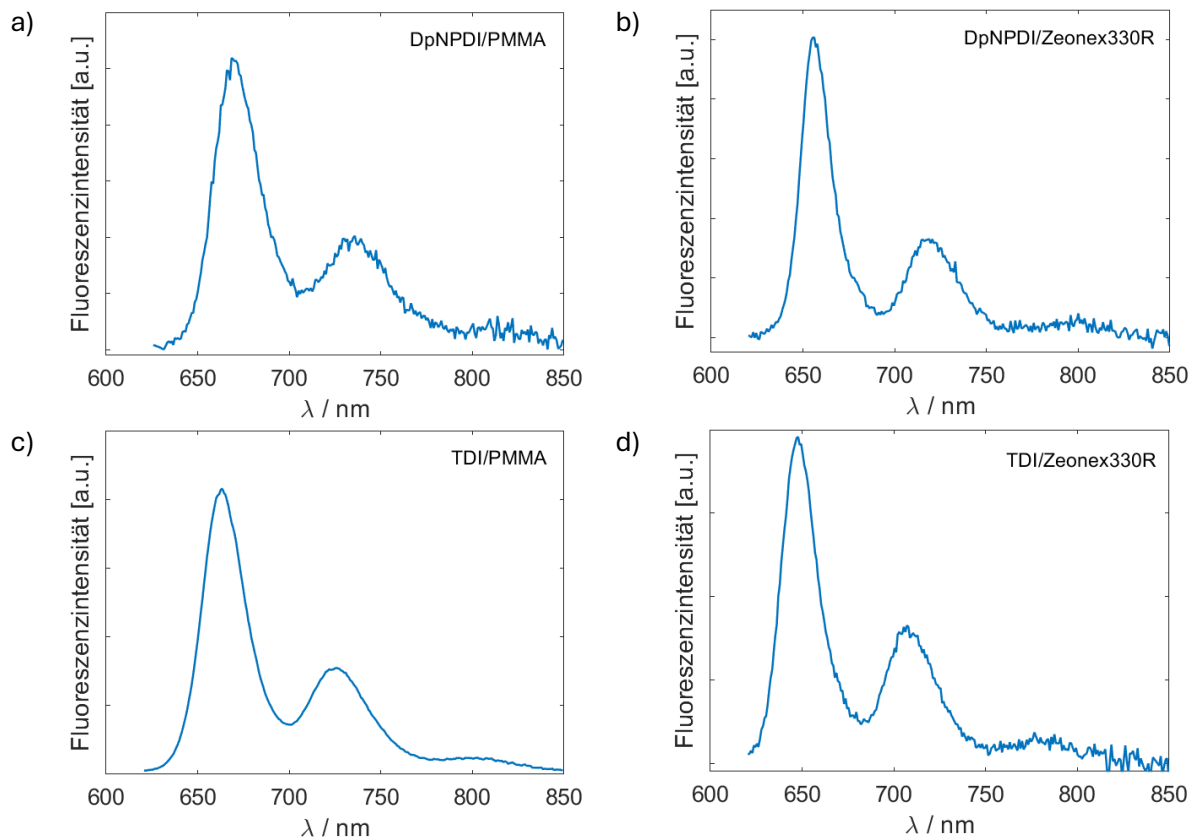
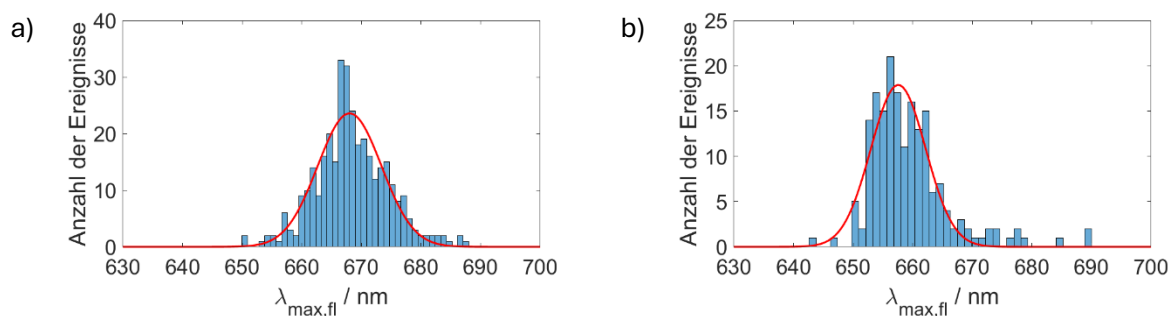


Abbildung 7.1: Beispiel-Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren von DpNPDI in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie von TDI in PMMA (c) und in Zeonex330R (d).

Die Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Fluoreszenzspektren bei DpNPDI und TDI in PMMA und in Zeonex330R mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen befinden sich in Abbildungen 7.2a-d. Die aus den Anpassungen der Verteilungen erhaltenen Mittelwerte und Standardabweichungen werden zusammen mit den Ergebnissen der Ensemble-Messungen sowie der Einzelmolekülmessungen von TDI in PMMA aus (33) in Tabelle 7.2 angegeben.



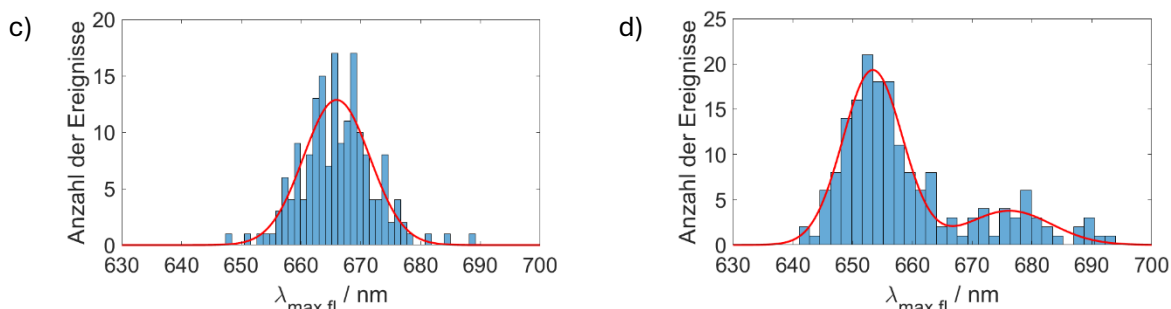


Abbildung 7.2: Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der DpNPDI-Moleküle in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie der TDI-Moleküle in PMMA (c) und in Zeonex330R (d) mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen. (Messbedingungen: DpNPDI/PMMA: alle in Tabelle A 1 im Anhang A.1 angegebenen Messbedingungen für DpNPDI/PMMA; DpNPDI/Zeonex330R: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W, Luft und Argon; TDI/PMMA: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W, Luft und Argon; 594 nm, cw, 8 μ W, Luft und Argon; TDI/Zeonex330R: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W, Luft und Argon).

Tabelle 7.2: Mittelwerte mit Standardabweichungen der Gauss-Verteilungen der Fluoreszenzmaxima $\lambda_{max,fl}$ der DpNPDI- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol und der TDI/PMMA-Messungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix		Referenz	
	$\lambda_{max,fl}$ / nm (PMMA; Luft und Argon)	$\lambda_{max,fl}$ / nm (Zeonex330R; Luft und Argon)	Toluol	PMMA (aus(33))
DpNPDI	668 \pm 4	658 \pm 3	668	-
TDI	666 \pm 4	653 \pm 4 / 676 \pm 5	665	661

Die Mittelwerte der Verteilungen der Emissionsmaxima der DpNPDI- und TDI-Moleküle weisen in gleicher Matrix keine Unterschiede voneinander auf, was auch bei den Ensemble-Spektren in Toluol und DCM beobachtet wurde. Beim Wechsel von der PMMA-zur Zeonex330R-Matrix wird bei DpNPDI und TDI eine mittlere Blauverschiebung um ca. 10 nm (DpNPDI) oder 13 nm (TDI) beobachtet, da die im Vergleich zu Zeonex330R (reiner Kohlenwasserstoff) deutlich polarere PMMA-Matrix (C=O-Gruppen) den angeregten Singulett-Zustand besser stabilisiert und ihn somit energetisch absenkt. Das zweite Maximum von TDI in Zeonex330R (siehe Abbildung 7.1d) ist vermutlich auf die in der TDI-Probelösung in Toluol vorhandenen fluoreszierenden TDI-Aggregate, welche ein gegenüber TDI rotverschobenes Emissionsmaximum aufweisen. Der Grund für die Vermutung ist, dass die entsprechende TDI-Probelösung nach langer Stehzeit (mehrere Wochen) auf das Probenglas aufgetragen wurde, ohne dass die Lösung vorher auf den Schüttler gestellt wurde.

Als Nächstes wird auf die Fluoreszenzlebensdauer eingegangen. Die Fluoreszenzlebensdauern von DpNPDI und TDI wurden nach der Umgebungsatmosphäre und der Matrix zusammengefasst. Beispiel-Fluoreszenzzerfallskurven von DpNPDI und TDI in PMMA und in Zeonex330R werden in den Abbildungen 7.3a bis 7.3d dargestellt.

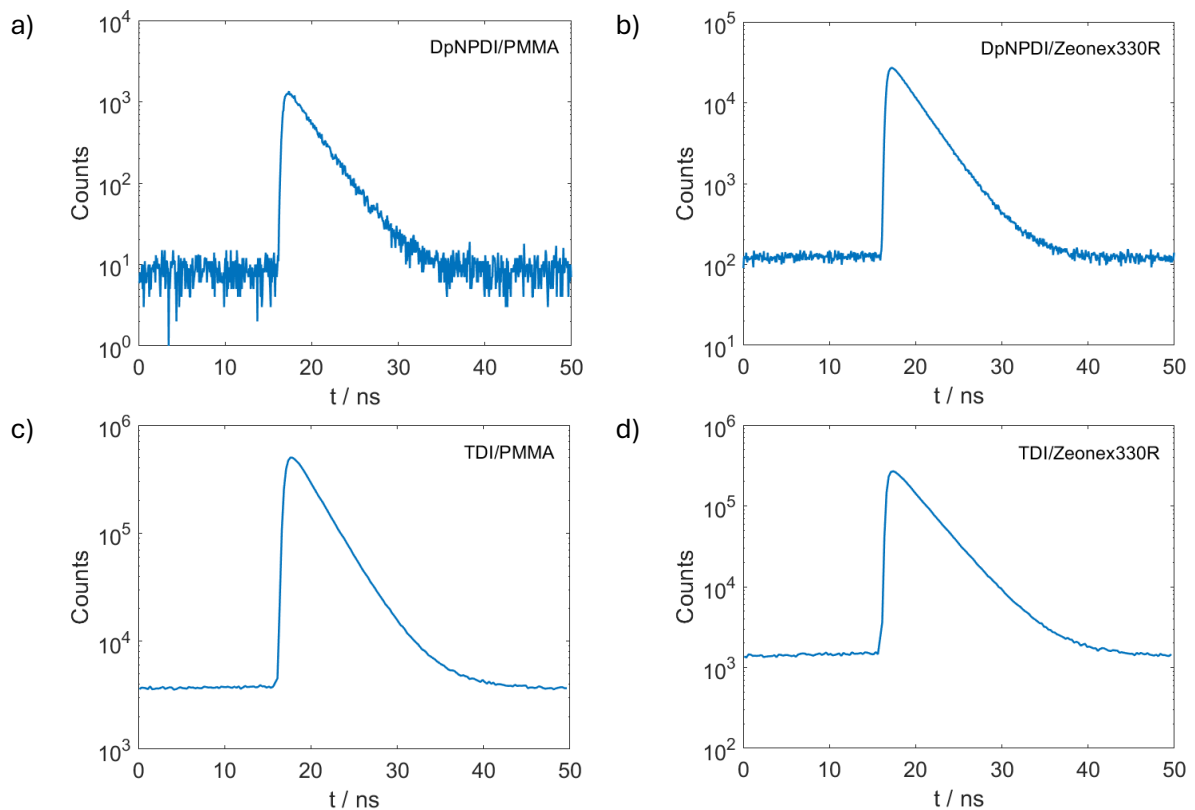
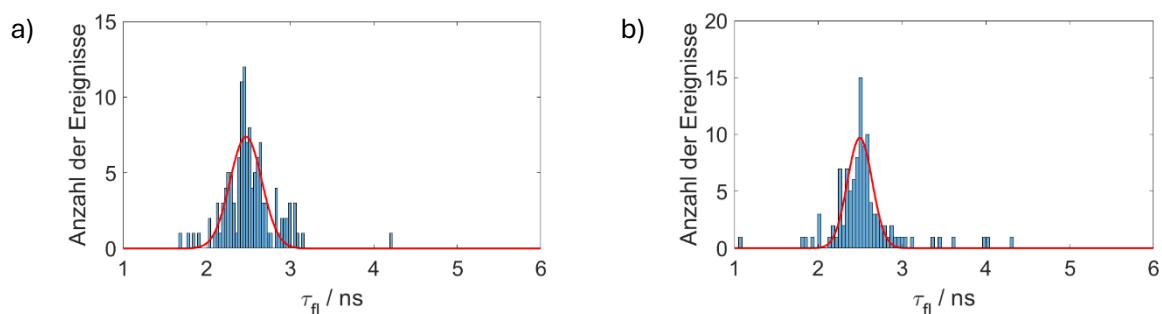


Abbildung 7.3: Beispiel-Fluoreszenzzerfallskurven der DpNPDI-Moleküle in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie der TDI-Moleküle in PMMA (c) und in Zeonex330R (d).

Die Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} der DpNPDI- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R unter Luft und unter Argon mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen (wenn sinnvoll) befinden sich in Abbildungen 7.4a bis 7.4d (DpNPDI) sowie 7.5a bis 7.5d (TDI). Die aus den Verteilungen ermittelten Medianwerte oder aus der Gauss-Anpassung ermittelten Mittelwerte mit Standardabweichungen werden in Tabelle 7.3 angegeben. Der Medianwert ist ein Wert, der in der Mitte der Größe nach sortierter Verteilung liegt. Anregungswellenlänge und Anregungsleistung spielen für die Fluoreszenzlebensdauer keine Rolle, solange kein zusätzlicher Abregungskanal geöffnet wird, was hier auch nicht der Fall ist.



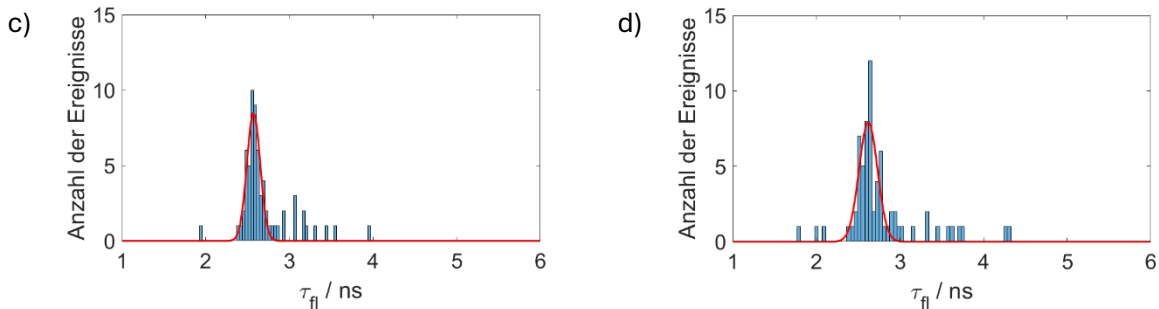


Abbildung 7.4: Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} der DpNPDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) sowie in Zeonex330R unter Argon (c) und unter Luft (d) (Messbedingungen: DpNPDI/PMMA: 598 nm und 635 nm, pw (20 MHz), 1 μ W; DpNPDI/Zeonex330R: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

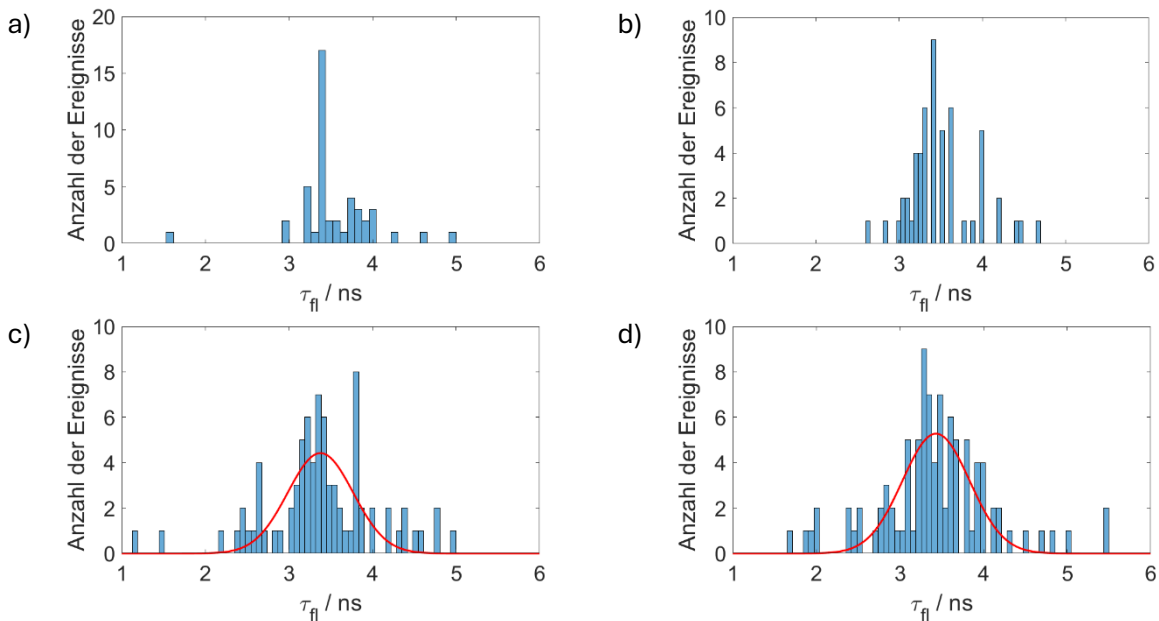


Abbildung 7.5: Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) sowie in Zeonex330R (c) unter Argon und unter Luft (d) (Messbedingungen: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

Tabelle 7.3: Medianwerte ohne Standardabweichungen sowie Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} der DpNPDI- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol und der TDI/PMMA-Einzelmolekülmessungen unter Luft und unter Argon aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix				Referenz τ_{fl} / ns (Toluol)
	τ_{fl} / ns (PMMA)		τ_{fl} / ns (Zeonex330R)		
	Argon	Luft	Argon	Luft	
DpNPDI	2,5±0,1	2,5±0,1	2,6±0,1	2,6±0,1	2,7
TDI	3,4	3,4	3,4±0,3	3,4±0,3	3,3
TDI (aus (33))	3,3±0,2	3,1±0,2	-	-	-

Die Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer von DpNPDI ist im Mittel um etwa 0,1-0,2 ns geringer als der in Toluol gemessene Ensemble-Mittelwert, wogegen die mittlere Fluoreszenzlebensdauer von TDI stets komplett mit dem entsprechenden TDI-Ensemble-

Mittelwert übereinstimmt. Dieses Verhalten wird weder von den verwendeten Matrizen noch von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff beeinflusst und kann mit dem Wechsel des Lösemittels Toluol gegen eine feste Kunststoffmatrix (PMMA oder Zeonex330R) erklärt werden.

Als Nächstes wird auf die aus den Korrelationsfunktionen erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten des DpNPDI und des TDI eingegangen. Zur Bestimmung der k_{23} - und k_{31} -Raten von DpNPDI und TDI werden die Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Formel 5.7 unter Berücksichtigung der Formeln 2.32 bis 2.39 angepasst.

Beispiel-Korrelationsfunktionen von DpNPDI in PMMA (für $1 \mu\text{W}$ und $2 \mu\text{W}$), DpNPDI in Zeonex330R sowie für TDI in PMMA werden in den nachfolgenden Abbildungen 7.6a bis 7.6d angegeben.

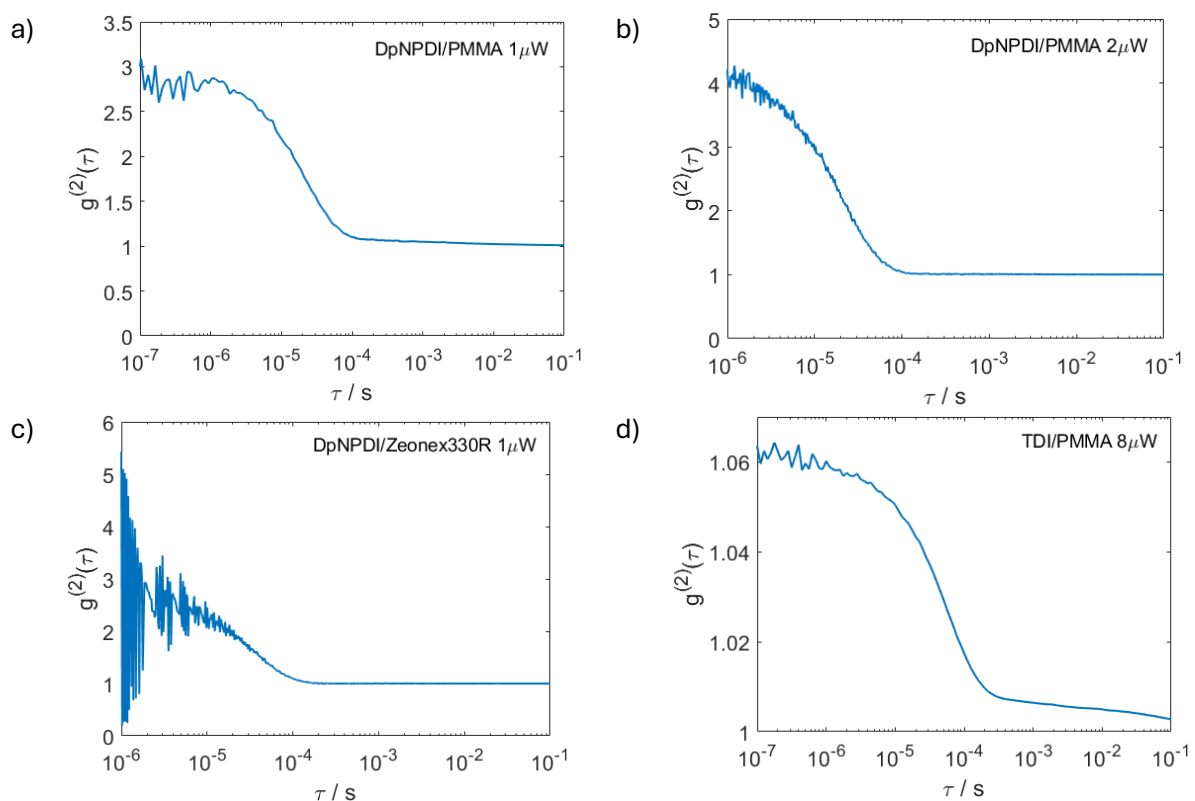


Abbildung 7.6: Beispiel-Korrelationsfunktionen von DpNPDI-Molekülen in PMMA (a: $1 \mu\text{W}$; b: $2 \mu\text{W}$), eines DpNPDI-Moleküls in Zeonex330R (c: $1 \mu\text{W}$) sowie eines TDI-Moleküls in PMMA (d: $1 \mu\text{W}$).

Die Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der DpNPDI- und TDI-Moleküle mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen (wenn sinnvoll) befinden sich in den nachfolgenden Abbildungen 7.7 bis 7.12.

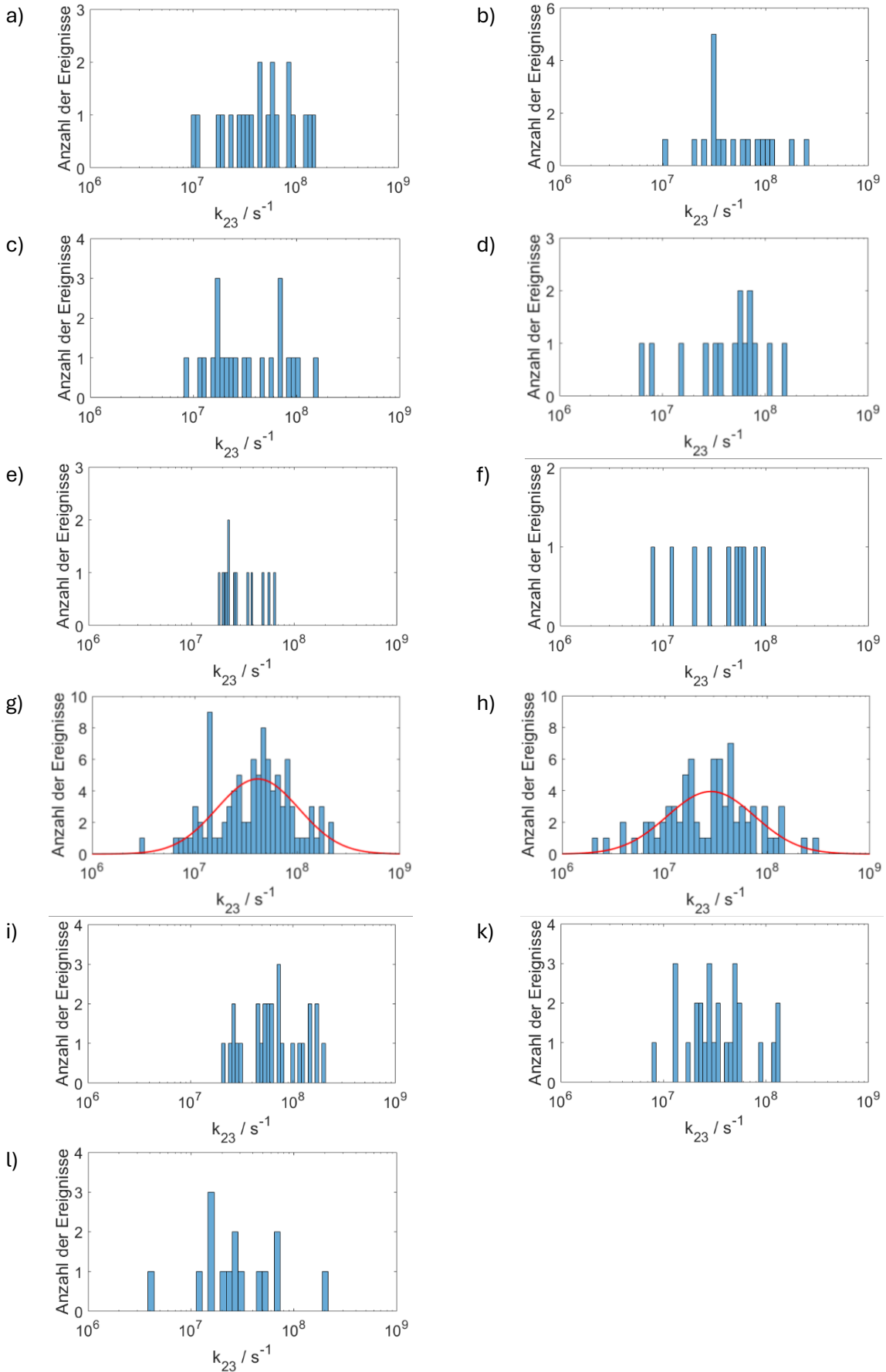


Abbildung 7.7: Verteilungen der k_{23} -Raten der DpNPDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a, c, e, g, i, l) und unter Luft (b, d, f, h, k) (Messbedingungen: a, b: 594 nm, cw, 1 μW ; c, d: 604 nm, cw, 1 μW ; e, f: 633 nm, cw, 2 μW ; g, h: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μW ; i, k: 635 nm, pw (20 MHz), 1 μW , l: 604 nm, 2 μW).

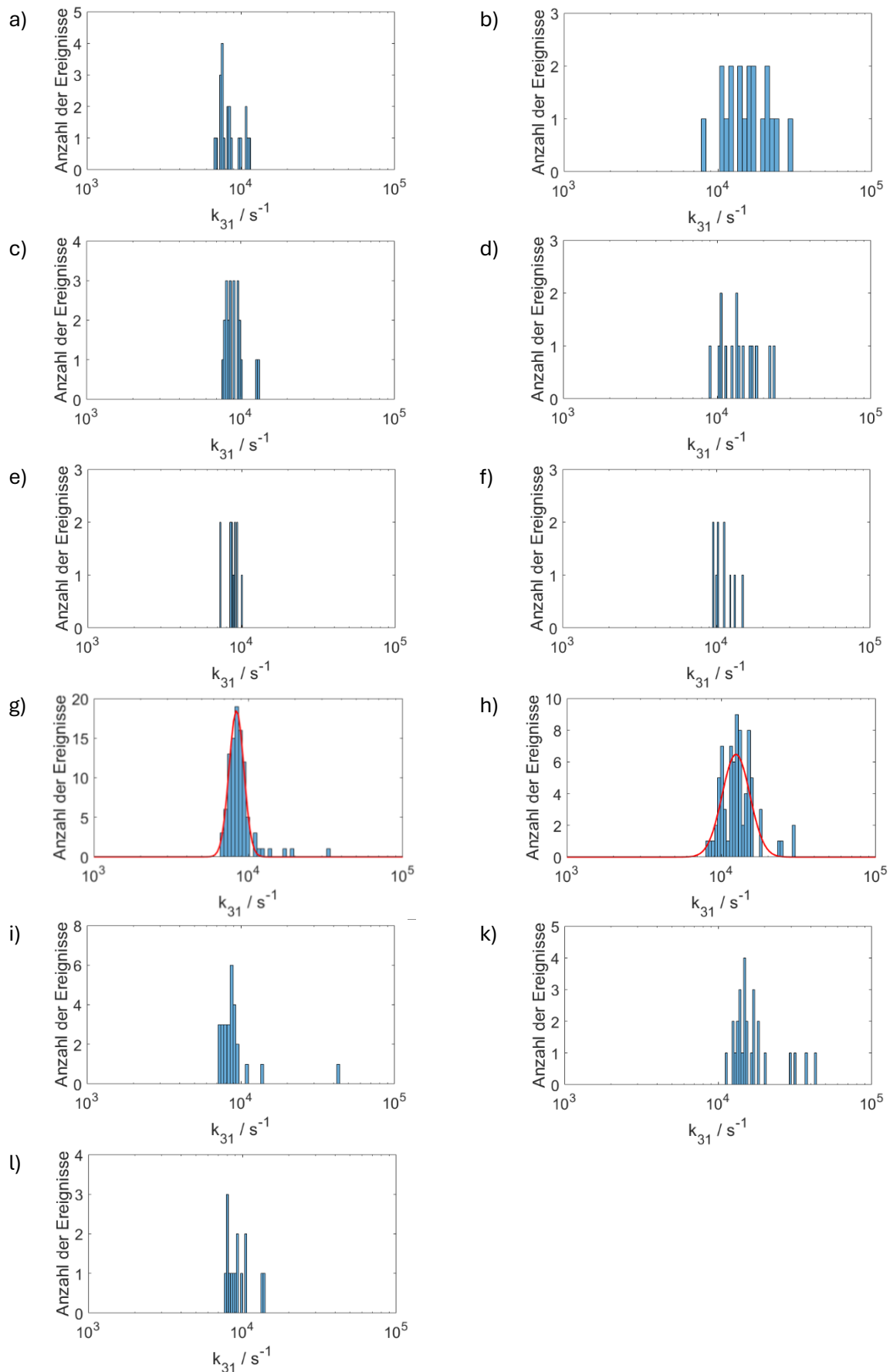


Abbildung 7.8: Verteilungen der k_{31} -Raten der DpNPDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a, c, e, g, i, l) und unter Luft (b, d, f, h, k) (Messbedingungen: a, b: 594 nm, cw, 1 μW ; c, d: 604 nm, cw, 1 μW ; e, f: 633 nm, cw, 2 μW ; g, h: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μW ; i, k: 635 nm, pw (20 MHz), 1 μW ; l: 604 nm, cw, 2 μW).

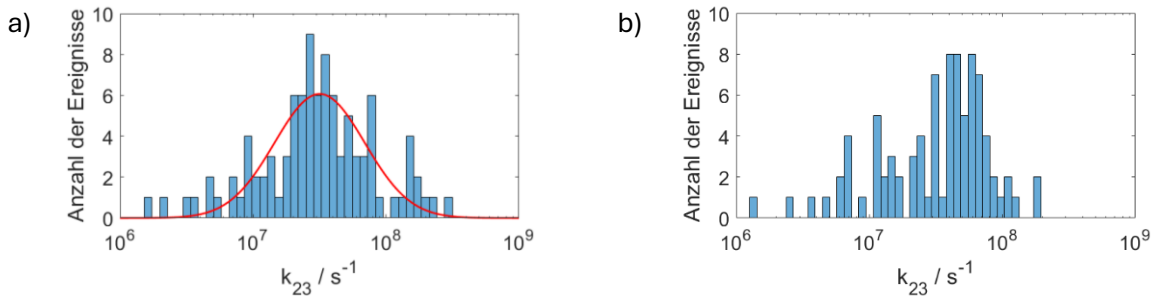


Abbildung 7.9: Verteilungen der k_{23} -Raten der DpNPDI-Moleküle in Zeonex330R unter Argon (a) und unter Luft (b). (Messbedingungen: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

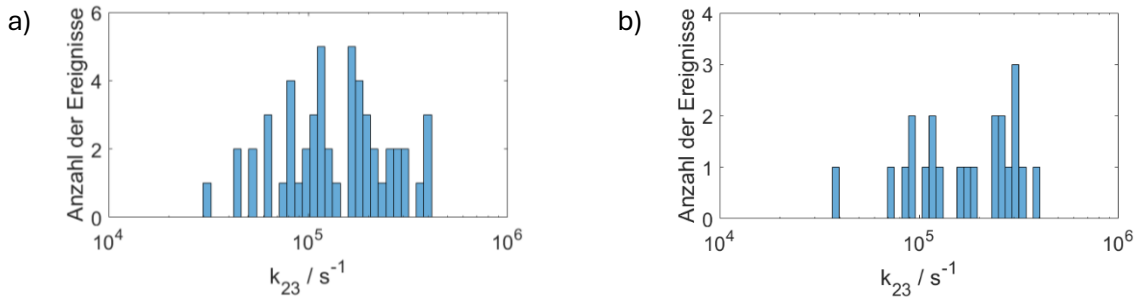


Abbildung 7.10: Verteilungen der k_{23} -Raten der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 8 μ W).

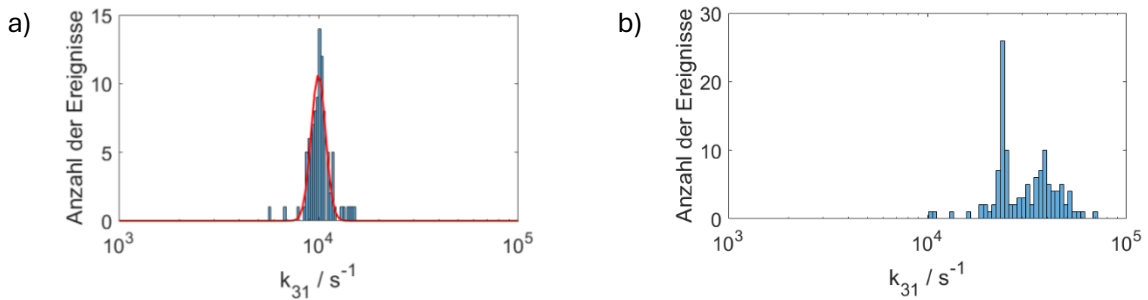


Abbildung 7.11: Verteilungen der k_{31} -Raten der DpNPDI-Moleküle in Zeonex330R unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

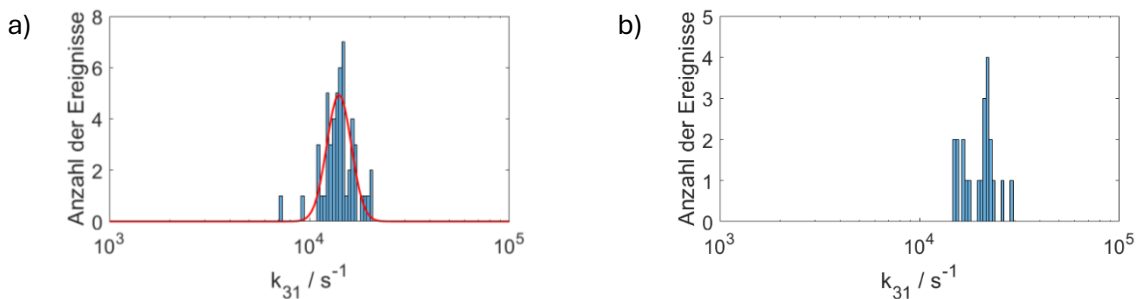


Abbildung 7.12: Verteilungen der k_{31} -Raten der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 8 μ W).

Die aus den Verteilungen ermittelten Medianwerte oder aus den Gauss-Anpassungen ermittelten Mittelwerte mit Standardabweichungen der k_{23} - und k_{31} -Raten werden in Tabelle 7.4 angegeben.

Tabelle 7.4: Medianwerte ohne Standardabweichungen sowie Mittelwerte mit Unter- und Obergrenzen der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der DpNPDI- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R unter Luft und unter Argon mit dazugehörigen Verteilungen der Anregungsraten k_{12} sowie Ergebnissen der TDI/PMMA-Einzelmolekülmessungen unter Luft und unter Argon aus (33) als Referenz.

Substanz	Messbedingungen	k_{23} / s^{-1}		k_{31} / s^{-1}		k_{12} / s^{-1}
		Argon	Luft	Argon	Luft	
DpNPDI	PMMA; cw; 594 nm; 1 μW	$4,7 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$ - $17,9 \cdot 10^4$
	PMMA; cw; 604 nm; 1 μW	$2,8 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$ - $5,9 \cdot 10^5$
	PMMA; cw; 604 nm; 2 μW	$2,6 \cdot 10^7$	-	$9,1 \cdot 10^3$	-	$2,3 \cdot 10^5$ - $7,8 \cdot 10^5$
	PMMA; cw; 633 nm; 2 μW	$2,7 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$ - $8,5 \cdot 10^5$
	PMMA; pw; 20 MHz; 598 nm; 1 μW	$4,1 \cdot 10^7$ (2,2- $7,9 \cdot 10^7$)	$2,8 \cdot 10^7$ (1,4- $5,7 \cdot 10^7$)	$8,4 \cdot 10^3$ (7,8- $9,1 \cdot 10^3$)	$1,3 \cdot 10^4$ (1,1- $1,4 \cdot 10^4$)	$2,4 \cdot 10^4$ - $24,5 \cdot 10^4$
	PMMA; pw; 20 MHz; 635 nm; 1 μW	$6,0 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$	$8,6 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$ - $24,6 \cdot 10^4$
	Zeonex330R; pw; 20 MHz; 598 nm; 1 μW	$3,2 \cdot 10^7$ (1,8- $5,5 \cdot 10^7$)	$4,7 \cdot 10^7$	$10,0 \cdot 10^3$ (9,4- $10,6 \cdot 10^3$)	$4,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$ - $26,5 \cdot 10^4$
TDI	PMMA; cw; 594 nm; 8 μW	$1,4 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$ (1,3- $1,6 \cdot 10^4$)	$2,1 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^5$ - $11,9 \cdot 10^5$
TDI (aus (33))	PMMA; cw; 647 nm; 3 μW	$(7,8 \pm 3,4) \cdot 10^4$	$(9,3 \pm 4,8) \cdot 10^4$	$(13 \pm 2) \cdot 10^3$	$(16 \pm 3) \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^6$

Das DpNPDI weist eine sehr hohe k_{23} -Rate auf, die nicht auf eine *singlet fission* (SF) zurückzuführen ist (für Letzteres hätte DpNPDI ein Dimer sein oder ein Dimer bilden müssen). Dies spiegelt sich in dem gegenüber TDI viel höheren Kontrast der Korrelationsfunktion wider (siehe Abbildungen 7.6a-d). Gleichzeitig haben die verwendeten Matrizen keinen Einfluss auf die mittlere k_{23} -Rate (genauso wie Luft oder Argon als Umgebungs-atmosphäre; das gilt auch für TDI), da die S_1 - T_1 -Energiedifferenz nicht zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ausreicht. TDI-Moleküle weisen im Mittel

eine um etwa 2 Größenordnungen geringere k_{23} -Rate als DpNPDI auf, die ebenfalls nicht von An- oder Abwesenheit von Luft nicht beeinflusst wird.

Für eine gegenüber dem TDI höhere k_{23} -Rate des DpNPDI sind mehrere Ursachen denkbar. Erstens, eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung würde über eine Teilaufhebung des Spinverbots beim ISC-Übergang (ISC: *intersystem crossing*) automatisch zu einer Erhöhung der k_{23} -Rate führen. Dies ist aber unwahrscheinlich, da eine starke Zunahme der k_{23} -Rate und damit einhergehende starke Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung den Einbau von Schwermetallatomen in die Molekülstruktur benötigen würde (43). Zweitens, die gemessene k_{23} -Rate ist eine kumulative Rate aller vom S_1 -Zustand zum T_1 -Zustandführenden Übergänge und kann somit durch die Beteiligung der $S_N \rightarrow T_N$ -Übergänge erhöht werden. In diesem Fall kommt die Beteiligung des T_2 -Zustands über den $S_1 \rightarrow T_2$ -Übergang in Frage. Drittens, die Übergangsrates wird laut Formel 2.1 durch das Übergangsdipolmoment μ und die Zustandsdichte ρ beeinflusst. Durch die Verschiebung des S_0 - T_0 -Energieabstands ist die Zunahme der beiden Parameter durchaus möglich, aber es ist wenig wahrscheinlich, dass dies zu einer Zunahme der k_{23} -Rate um mehrere Größenordnungen führen kann. Von allen drei genannten Ursachen ist es am wahrscheinlichsten, dass die Erhöhung der aus den Korrelationsfunktionen erhaltenen k_{23} -Rate durch Beteiligung des $S_1 \rightarrow T_2$ -Übergangs erfolgt.

Die mittlere k_{31} -Rate ist bei DpNPDI von der Anwesenheit von Sauerstoff und (deutlich schwächer) von der Matrix abhängig. Eine Zunahme der k_{31} -Rate in Gegenwart von Sauerstoff ist darauf zurückzuführen, dass der T_1 - S_0 -Energieabstand des DpNPDI-Moleküls ausreicht, um aus normalem Sauerstoff (Triplet-Sauerstoff) Singulett-Sauerstoff gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (RG3) zu erzeugen. Dieser Prozess wird als Triplet-Triplet-Annihilation bezeichnet:



Anregungsart (nur bei PMMA), Anregungsleistung und Anregungswellenlänge dagegen haben auf die k_{31} -Rate kaum Einfluss. Die Zunahme der k_{31} -Rate in Gegenwart von Sauerstoff ist in Zeonex330R deutlich größer (3x) als in PMMA (<2x), was den Schluss ziehen lässt, dass Zeonex330R für Sauerstoff permeabler als PMMA ist. Für diese Annahme spricht auch, dass unter Argon die mittlere k_{31} -Rate in Zeonex330R nur um etwa 20-25 % höher als der in PMMA, aber unter Luft doppelt so hoch wie in PMMA ist (also die Zunahme der k_{31} -Rate nicht allein durch den Wechsel der Matrix erklärbar ist).

Bei TDI in PMMA wird dagegen, wie erwartet, kein Einfluss von Sauerstoff auf die mittlere k_{31} -Rate von TDI beobachtet, da der T_1 - S_0 -Energieabstand für eine TTA zu gering ist (<0,93 eV). Bei TDI wurde dieses Verhalten vor vielen Jahren vermutet und mehrfach bestätigt (z.B. in (33)).

Nun wird auf die Bleichquantenausbeute Y_{bl} von DpNPDI und TDI eingegangen. Unter vergleichbaren Messbedingungen hat sich das TDI als zu stabil erwiesen, denn die Mehrheit der untersuchten TDI-Moleküle ist bis zum Ende der Messung nicht geblichen. Erst durch Erhöhung der Anregungsleistung auf $8 \mu\text{W}$ konnte bei der Mehrheit der TDI-Moleküle eine Bleichquantenausbeute bestimmt werden.

In den nachfolgenden Abbildungen 7.13a bis 7.13d werden Beispiel-Fluoreszenzzeitserien von DpNPDI und TDI in PMMA und in Zeonex330R dargestellt.

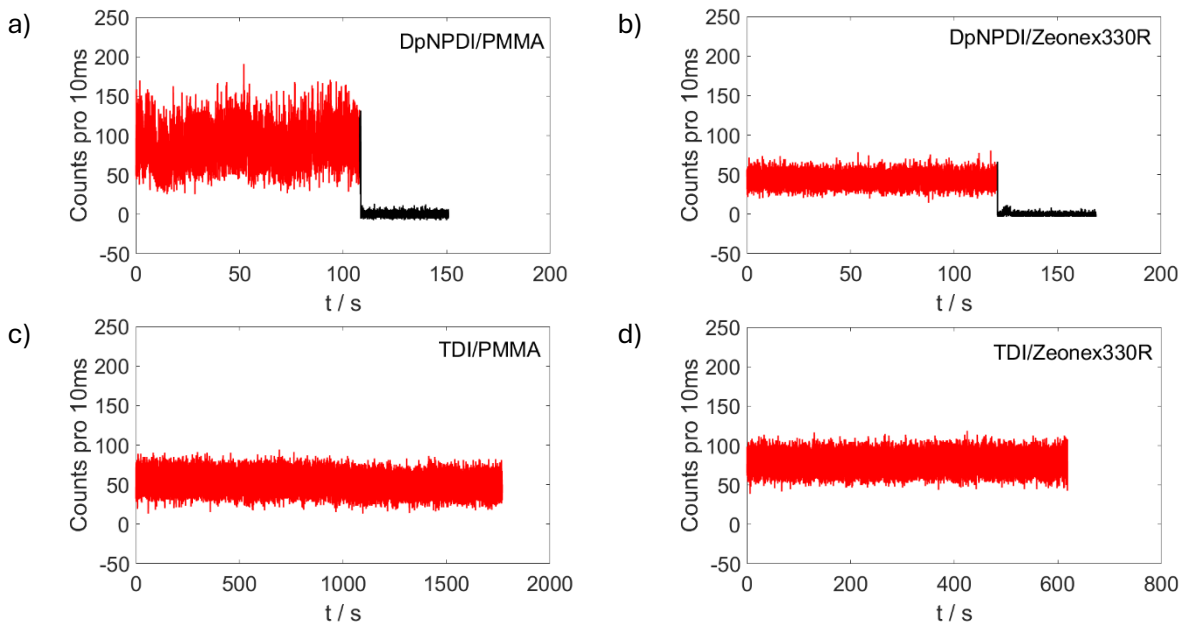
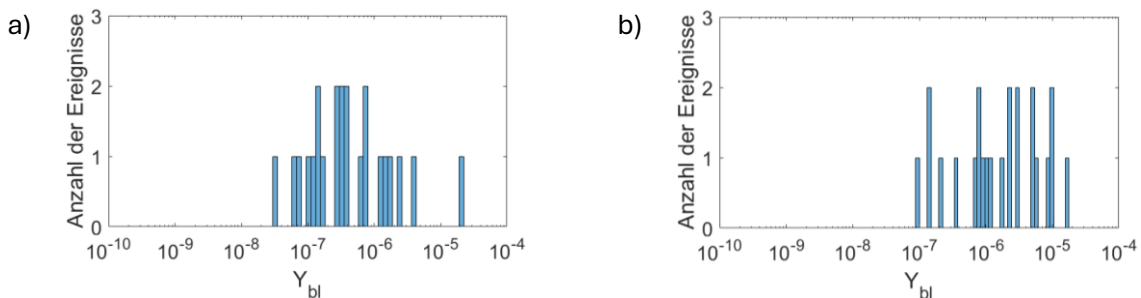


Abbildung 7.13: Beispiel-Fluoreszenzzeitserien eines DpNPDI-Moleküls in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie eines TDI-Moleküls in PMMA (c) und in Zeonex330R (d).

Die Verteilungen der Bleichquantenausbeute Y_{bl} der DpNPDI- und TDI-Moleküle mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen (wenn sinnvoll) befinden sich in nachfolgenden Abbildungen 7.14-7.16.



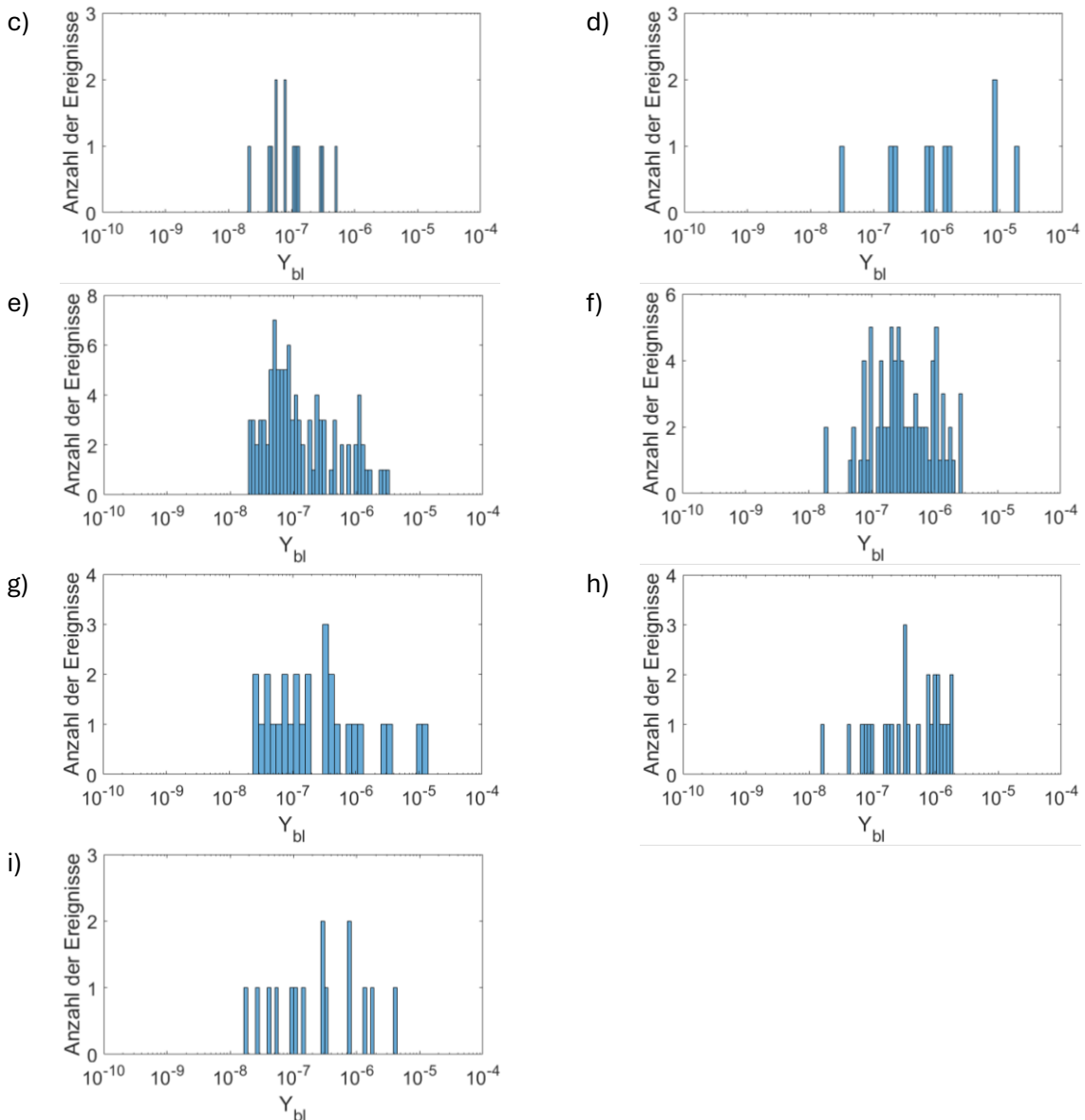


Abbildung 7.14: Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der DpNPDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a, c, e, g, i) und unter Luft (b, d, f, h) (Messbedingungen: a, b: 604 nm, cw, 1 μ W; c, d: 633 nm, cw, 2 μ W; e, f: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W; g, h: 635 nm, pw (20 MHz), 1 μ W, i: 604 nm, cw, 2 μ W).

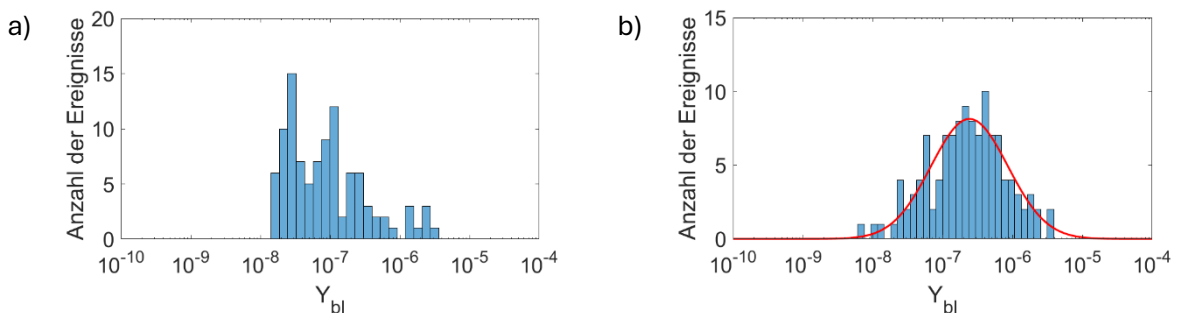


Abbildung 7.15: Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der DpNPDI-Moleküle in Zeonex330R unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

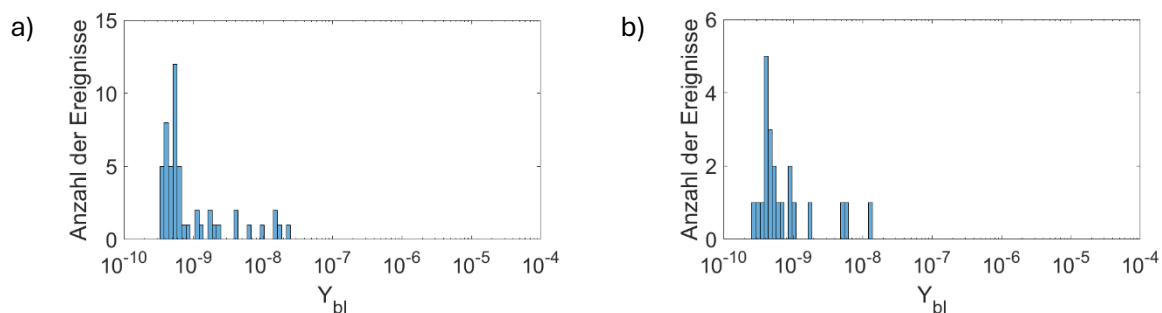


Abbildung 7.16: Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 4 μ W)

Die aus den Verteilungen ermittelten Medianwerte oder aus den Gauss-Anpassungen der Verteilungen ermittelten Mittelwerte mit Standardabweichungen der Bleichquantenausbeute Y_{bl} werden in Tabelle 7.5 angegeben.

Tabelle 7.5: Medianwerte sowie ein Mittelwert mit Ober- und Untergrenze der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der DpNPDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R sowie der TDI-Moleküle in PMMA unter Luft und unter Argon.

Substanz	Messbedingungen	Y_{bl}	
		Argon	Luft
DpNPDI	PMMA; cw; 604 nm; 1 μ W	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	PMMA; cw; 604 nm; 2 μ W	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-
	PMMA; cw; 633 nm; 2 μ W	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	PMMA; pw; 20 MHz; 598 nm; 1 μ W	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	PMMA; pw; 20 MHz; 635 nm; 1 μ W	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
	Zeonex330R; pw; 20 MHz; 598 nm; 1 μ W	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$ ($1,0$ - $5,9 \cdot 10^{-7}$)
TDI	PMMA (cw; 594 nm; 8 μ W)	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

In Gegenwart von Sauerstoff steigt die Bleichquantenausbeute Y_{bl} von DpNPDI sowohl in Zeonex330R als auch in PMMA um etwa eine Größenordnung. Eine geringe Molekülzahl führt bei manchen Messreihen zu einer Abweichung von diesem Wert. Ebenso wird in Tabelle 7.4 beobachtet, dass die mittlere Photostabilität (Medianwert) bei DpNPDI in Luft bei gepulster Anregung etwas höher als bei kontinuierlicher Anregung ist. Bei Argon dagegen ist die Photostabilität eher von den Anregungsarten unabhängig. Es wurde aber davon ausgegangen, dass die Anregungsart die Photostabilität nicht beeinflusst oder die Photostabilität bei gepulster Anregung verringert wird, da die höhere Photonendichte bei gepulster Anregung die Wahrscheinlichkeit von 2-Photonen-Prozessen erhöht, welche dann die Photostabilität der Moleküle über die Beteiligung der S_N - und T_N -Zustände verringern. Allerdings liegen die Bleichquantenausbeuten unabhängig von der Anregungsart, Anregungswellenlänge und Anregungsleistung bei DpNPDI immer im

gleichen Bereich, sodass Unterschiede zwischen den Medianwerten (bei gleicher Atmosphäre) auf die im Vergleich zum Wertebereich meist geringe Molekülzahl zurückzuführen sind. In Kombination mit der in Gegenwart von Sauerstoff ebenfalls zunehmenden k_{37} -Rate weist die Änderung der Bleichquantenausbeute auf den in Gegenwart von Sauerstoff verlaufenden Triplett-Triplett-Annihilation-Bleichmechanismus hin. Laut diesem nimmt in Gegenwart von Sauerstoff die k_{37} -Rate zu und die Photostabilität des Farbstoffmoleküls ab, da der nach der Reaktionsgleichung RG3 entstandene reaktive Singulett-Sauerstoff mit dem Farbstoffmolekül reagiert und dabei ein Photoprodukt erzeugt, dessen Anregungsspektrum sich so stark verschiebt, dass es sich mit verwendetem Laser nicht mehr anregen lässt (wie z.B. TDI in (100, 102) oder Terylen in (114)).

Die Bleichquantenausbeute von TDI ist dabei um etwa 2 Größenordnungen geringer und wird nicht durch die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst.

Sowohl das DpNPDI als auch das TDI zeigen unter sämtlichen verwendeten Bedingungen ein bevorzugt einstufiges Bleichverhalten (zum einstufigen Bleichverhalten werden auch Moleküle gezählt, die bis zum Ende der Messung kein einziges Mal geblichen sind (vor allem TDI)).

Nun wird auf die Ergebnisse der leistungsabhängigen Messungen von DpNPDI und TDI eingegangen. Die leistungsabhängige Messung ist eine weitere Methode zur Bestimmung der k_{37} - und k_{23} -Raten, welche in diesem Fall aus der Abhängigkeit der Zerfallsrate λ_b der Korrelationsfunktion von der Anregungsintensität I_{exc} nach Formel 2.13 erhalten werden.

Die Zerfallsrate λ_b wurde bei DpNPDI und bei TDI auf unterschiedliche Weise erhalten. Da der Kontrast der Korrelationsfunktionen des DpNPDI groß ist, wurde die Zerfallsrate λ_b wie im Abschnitt 5.2.3 beschrieben, durch die Anpassung der Korrelationsfunktionen mit der Formel 5.7 erhalten. Bei TDI dagegen weisen die Korrelationsfunktionen einen geringeren Kontrast auf, sodass die Korrelationsfunktionen eher verrauscht sind. Deswegen wurden bei TDI zuerst die k_{23} - und k_{37} -Raten aus den Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Formeln 5.8 und 5.10 unter Berücksichtigung der Formeln 2.32 bis 2.39 bestimmt und anschließend mit Hilfe der Formeln 2.34 bis 2.39 die Zerfallsrate λ_b rückberechnet.

In Abbildungen 7.17a bis 7.17d sind die Zerfallsraten λ_b der DpNPDI-Moleküle in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I_{exc} mit den dazugehöriger Anpassung nach Formel 5.21 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Zusätzlich werden in Tabelle 7.7 zum Vergleich die Mittelwerte der Fitergebnisse der Korrelationsfunktionen der DpNPDI-Moleküle nach Formeln 2.32 bis 2.39 und 5.7 samt dazugehörigen Standardabweichungen angegeben.

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

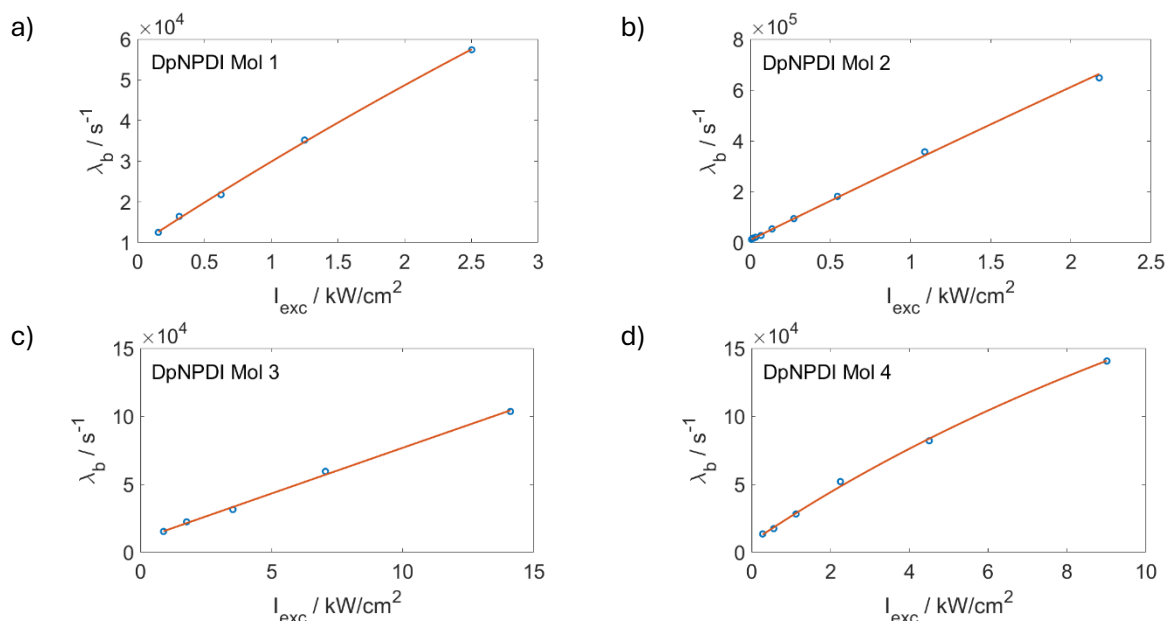


Abbildung 7.17: Auftragung der Zerfallsrate λ_b gegen die Anregungsintensität I_{exc} für die in Tabelle 7.6 angegebenen DpNPDI-Moleküle 1 bis 4 mit den dazugehörigen Anpassungen nach Formel 5.21.

Tabelle 7.6: Ergebnisse (Raten k_{31} und k_{23} sowie Sättigungsintensität I_s) und der Bereich der Anregungsrate k_{12} der in Abbildungen 7.17a bis 7.17d dargestellten Fits der Zerfallskonstante λ_b der bei mehreren Leistungen vermessenen DpNPDI-Moleküle 1 bis 4 in PMMA unter Argon nach (107).

Molekül	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	$I_s / kW \cdot cm^{-2}$	k_{12} / s^{-1}
DpNPDI 1 (a)	$9,3 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^5$	0,43	$1,1 \cdot 10^5 - 17,3 \cdot 10^5$
DpNPDI 2 (b)	$9,8 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^7$	0,03	$0,1 \cdot 10^5 - 15,0 \cdot 10^5$
DpNPDI 3 (c)	$9,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^7$	1,41	$6,1 \cdot 10^5 - 97,4 \cdot 10^5$
DpNPDI 4 (d)	$7,5 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^5$	0,38	$1,9 \cdot 10^5 - 59,4 \cdot 10^5$

Tabelle 7.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den Fits der Korrelationsfunktionen k_{31} - und k_{23} -Raten der DpNPDI-Moleküle 1 bis 4 in Tabelle 7.5. Die Mittelung erfolgt über alle angegebenen Anregungsleistungen P.

Molekül	Verwendete Leistungen P / μW	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}
DpNPDI 1 (a)	1, 2, 4, 8, 16	$(9,0 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^7$
DpNPDI 2 (b)	0,125, 0,25, 0,5 1, 2, 4, 8, 16, 32	$(8,6 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^7$
DpNPDI 3 (c)	4, 8, 16, 32, 64	$(6,7 \pm 2,0) \cdot 10^3$	$(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^6$
DpNPDI 4 (d)	2, 4, 8, 16, 32, 64	$(6,3 \pm 1,7) \cdot 10^3$	$(9,8 \pm 1,2) \cdot 10^6$

Die Ergebnisse in Tabelle 7.6 liefern für die k_{23} -Raten und Sättigungsintensitäten I_s stark voneinander abweichende Werte. Die k_{23} -Raten in Tabelle 7.6 unterscheiden sich auch teilweise von den in den Tabelle 7.7 angegebenen k_{23} -Raten, die aus den Korrelationsfunktionen erhalten wurden.

Um die Ursache dafür zu finden, wird auf die Formel 5.21 genauer eingegangen. Die in der Formel 5.21 angegebene Gleichung stellt bei linearer Auftragung eine zu größeren Anregungsintensitäten abflachende Kurve dar. Bei dieser können k_{31} -Rate direkt aus dem

y-Achsenabschnitt abgelesen und die Sättigungsintensität I_S bei bekannter k_{31} -Rate aus der Anfangssteigung ermittelt werden. Die k_{23} -Rate wird aus dem Term $\left(1 + \frac{k_{31}}{k_{23}} \cdot \frac{I}{I_S}\right)^{-1}$ in der Formel 5.21 erhalten, welcher für die Krümmung der Kurve verantwortlich ist. Für den Fall, dass $\frac{k_{31}}{k_{23}} \cdot \frac{I}{I_S} \ll 1$ gilt, geht die Formel 5.21 in eine Geradengleichung über, aus welcher die k_{23} -Rate nicht mehr ermittelt werden kann. Je geringer also die Krümmung ausgeprägt ist, desto ungenauer wird die Bestimmung der k_{23} -Rate. Da die in den Abbildungen 7.17a bis 7.17d dargestellten Anpassungen der DpNPDI-Moleküle kaum bzw. keine Krümmung aufweisen, sind die daraus ermittelten k_{23} -Raten stark fehlerbehaftet und daher ungenau. Um die k_{23} -Raten genauer bestimmen zu können, sollten bei diesen Molekülen zusätzliche Messungen bei höheren Anregungsleistungen durchgeführt werden. Dies war aber nicht möglich, da die DpNPDI-Moleküle bereits bei Messungen mit den höchsten verwendeten Anregungsleistungen geblichen sind oder einen starken Sprung in der Fluoreszenzintensität aufwiesen.

In Abbildungen 7.18a bis 7.18h sind die Zerfallsraten λ_b der TDI-Moleküle in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I_{exc} mit den dazugehörigen Anpassungen nach Formel 5.21 dargestellt. Da die Korrelationsfunktionen von TDI gegenüber DpNPDI einen geringeren Kontrast aufweisen und deswegen oft stärker verrauscht sind, wurden bei TDI zuerst die k_{23} - und k_{31} -Raten aus den Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Formel (5.8 und 5.10) unter Berücksichtigung der Formeln 2.32 bis 2.39 bestimmt und aus diesen anschließend mit Hilfe der Formeln 2.34 bis 2.39 die Zerfallsrate λ_b berechnet. Die Ergebnisse dieser Fits sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst. Zusätzlich werden in Tabellen 7.9 und 7.10 zum Vergleich die Mittelwerte der Fitergebnisse der Korrelationsfunktionen der TDI-Moleküle nach Formeln 2.32 bis 2.39 und 5.7 samt dazugehörigen Standardabweichungen angegeben.

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

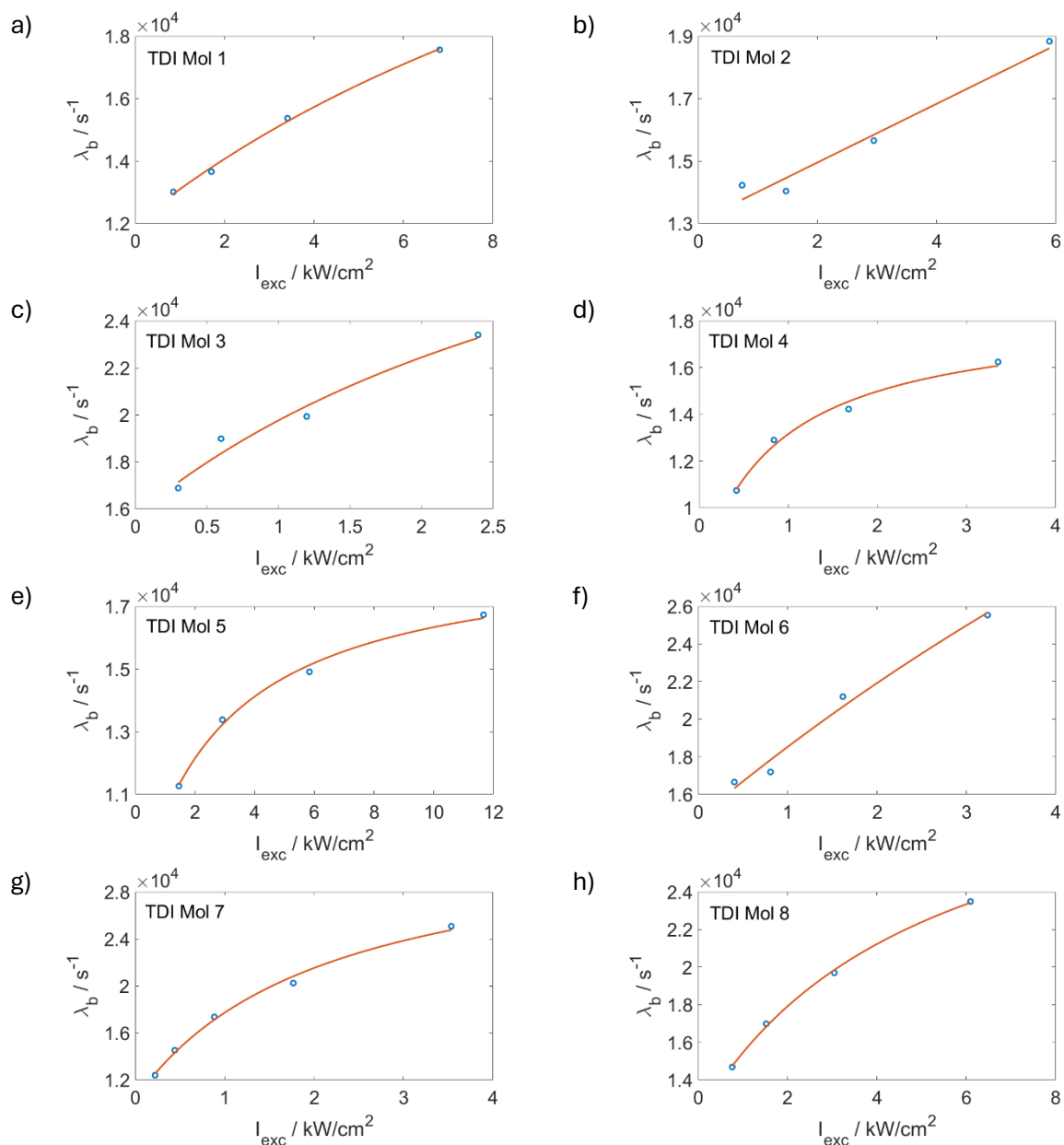


Abbildung 7.18: Auftragung der Zerfallsrate λ_b gegen die Anregungsintensität I_{exc} für alle in Tabelle 7.8 angegebenen TDI-Moleküle 1 bis 8 mit den dazugehörigen Anpassungen nach Formel 5.21.

Tabelle 7.8: Ergebnisse (Raten k_{31} und k_{23} sowie Sättigungsintensität I_s) und der Bereich der Anregungsrate k_{12} der in Abbildungen 7.18a bis 7.18h dargestellten Fits der Zerfallskonstante λ_b der bei mehreren Anregungsleistungen vermessenen TDI-Moleküle 1 bis (1: PMMA; 2-8: Zeonex330R) unter Argon nach (107).

Molekül/ Matrix (Abbildungen 7.18)	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	$I_s / kW \cdot cm^{-2}$	k_{12} / s^{-1}
TDI 1 (a)	$2,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	10,5	$5,7 \cdot 10^5$ - $45,9 \cdot 10^5$
TDI 2 (b)	$8,8 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^4$	13,9	$3,6 \cdot 10^5$ - $29,2 \cdot 10^5$
TDI 3 (c)	$2,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	3,1	$1,5 \cdot 10^5$ - $11,9 \cdot 10^5$
TDI 4 (d)	$1,1 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^3$	0,6	$2,1 \cdot 10^5$ - $16,6 \cdot 10^5$
TDI 5 (e)	$1,2 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3$	1,8	$7,2 \cdot 10^5$ - $57,8 \cdot 10^5$
TDI 6 (f)	$7,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	3,7	$2,0 \cdot 10^5$ - $16,0 \cdot 10^5$
TDI 7 (g)	$2,3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	1,0	$1,1 \cdot 10^5$ - $35,0 \cdot 10^5$
TDI 8 (h)	$2,1 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	2,9	$3,8 \cdot 10^5$ - $30,2 \cdot 10^5$

Tabelle 7.9: Aus den Korrelationsfunktionen bestimmte k_{23} - und k_{31} -Raten für jede für den Fit verwendete Leistung P für die in Tabelle 7.8 angegebenen TDI-Moleküle 1 bis 4.

$P / \mu\text{W}$	Molekül TDI 1		Molekül TDI 2		Molekül TDI 3		Molekül TDI 4	
	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}
4	$1,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
8	$1,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
16	$1,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$
32	$1,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$

Tabelle 7.10: Aus den Korrelationsfunktionen bestimmte k_{23} - und k_{31} -Raten für jede für den Fit verwendete Leistung P für die in Tabelle 7.8 angegebenen TDI-Moleküle 5 bis 8.

$P / \mu\text{W}$	Molekül TDI 5		Molekül TDI 6		Molekül TDI 7		Molekül TDI 8	
	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{23} / s^{-1}
1	-	-	-	-	$1,2 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$	-	-
2	-	-	$1,6 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^5$	-	-
4	$1,1 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
8	$1,3 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$
16	$1,4 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$
32	$1,5 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^4$	-	-	-	-	$2,2 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$

Wie auch bei DpNPDI liegen bei TDI die aus leistungsabhängigen Messungen und den aus den Korrelationsfunktionen bestimmten k_{31} -Raten nahe beieinander, während zwischen den aus leistungsabhängigen Messungen und den aus den Korrelationsfunktionen bestimmten k_{23} -Raten ein größerer Unterschied vorliegt. Im Gegensatz zu DpNPDI weisen die Anpassungen der intensitätsabhängigen Zerfallsrate λ_b der meisten TDI-Moleküle (siehe Abbildungen 7.19a-h) eine deutliche Krümmung auf. Die Stärke der Krümmung hängt davon ab, wie präzise die aus den Korrelationsfunktionen ermittelten Zerfallsraten λ_b bestimmt werden konnten. Da die Korrelationsfunktionen der TDI-Moleküle aufgrund des geringeren Kontrasts stärker verrauscht sind (vergleiche Korrelationsfunktionen von DpNPDI und TDI in Abbildungen 7.19a und 7.19b), sind sowohl die aus den Korrelationsfunktionen ermittelten Zerfallsraten λ_b als auch die k_{23} - und die k_{31} -Raten fehlerbehaftet.

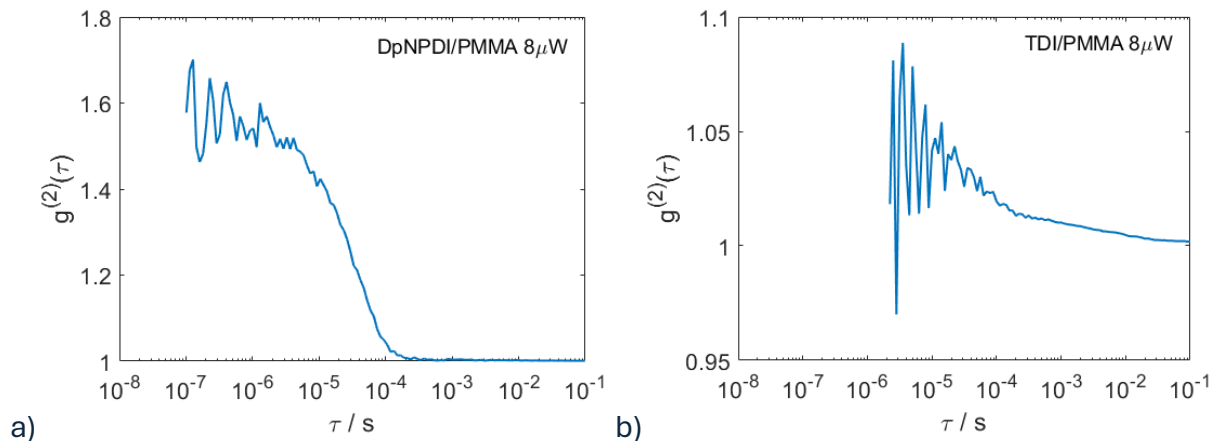


Abbildung 7.19: Korrelationsfunktionen eines DpNPDI- (a) und eines TDI-Moleküls in PMMA bei gleicher Anregungsleistung von 8 μW .

Ein Ausweg daraus wären zusätzliche Messungen bei höheren Anregungsleistungen, da dann die Korrelationsfunktionen stärkeren Kontrast aufweisen und gleichzeitig das Rauschen in den Korrelationsfunktionen schneller unterdrückt wird. Dies war aber nicht möglich, da die TDI-Moleküle genauso wie die DpNPDI-Moleküle bereits bei Messungen mit den höchsten verwendeten Anregungsleistungen geblichen sind oder einen starken Sprung in der Fluoreszenzintensität aufwiesen. Es ist ebenfalls unklar, ob die Zunahme der aus den Korrelationsfunktionen ermittelten k_{23^-} - und k_{31^-} -Raten nicht auf ungenaue Bestimmung der Zerfallsraten λ_b aufgrund des in den Korrelationsfunktionen der TDI-Molekülen beobachtete starken Rauschens zurückzuführen ist.

7.2 QDI und QDI-d16 in PMMA

Das QDI und das QDI-d16 wurden in PMMA unter Argon mit einem gepulsten und einem Dauerstrichlaser bei gleicher Wellenlänge von etwa 685-686 nm untersucht. Zunächst wird auf die die Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren sowie die aus den Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren ermittelten Fluoreszenzmaxima eingegangen. In den nachfolgenden Abbildungen 7.20a und 7.20b sind die Beispiel-Fluoreszenzspektren von QDI und QDI-d16 in PMMA dargestellt. Das in den beiden Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren beobachtete Schwingungsmuster wird durch den in der CCD-Kamera verursachten Etaloning-Effekt erzeugt. Der Etaloning-Effekt wird dann beobachtet, wenn in die verwendete CCD-Kamera ein sogenannter „von hinten beleuchteter“ (back illuminated) CCD-Chip eingebaut ist. Dieser ist in der Lage, UV-Licht zu detektieren und weist eine maximale Quanteneffizienz von bis zu 95 % auf. Der Etaloning-Effekt kommt dadurch zustande, dass Photonen im NIR-Bereich in der Lage sind, die photosensitive Silizium-Schicht des CCD-Chips zu durchdringen. Auf die

photosensitive Si-Schicht folgt eine isolierende SiO-Schicht, die einen anderen Brechungsindex aufweist. Durch die anschließend folgende Hin- und Rückreflexion in der photosensitiven SI-Schicht kommt es dann zu einer wellenlängenabhängigen Interferenz (115).

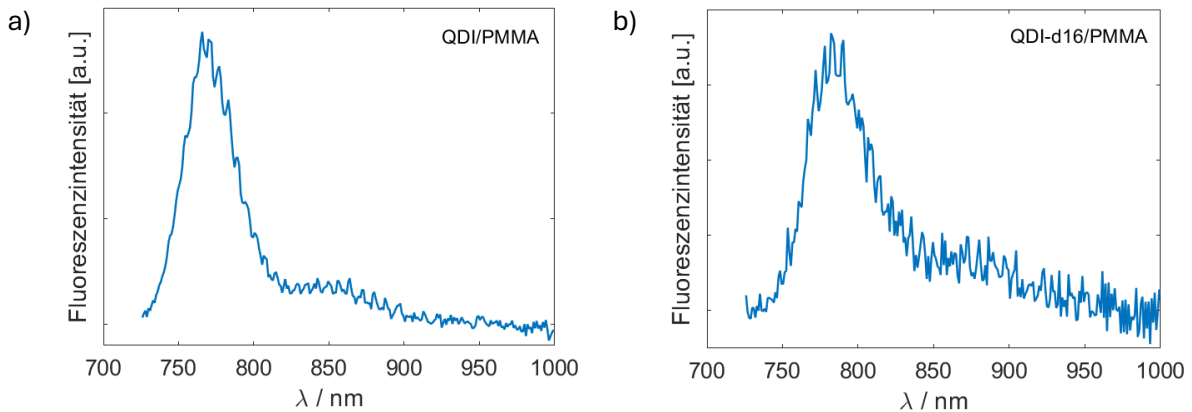


Abbildung 7.20: Beispiel-Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren von QDI (a) und von QDI-d16 (b) in PMMA.

Die Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Fluoreszenzspektren bei QDI und QDI-d16 in PMMA mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen befinden sich in Abbildungen 7.21a und 7.21b. Die aus den Anpassungen ermittelten Mittelwerte und Standardabweichungen werden zusammen mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen sowie den Ergebnissen der Ensemble- und Einzelmolekülmessungen von QDI aus (33) in Tabelle 7.11 angegeben.

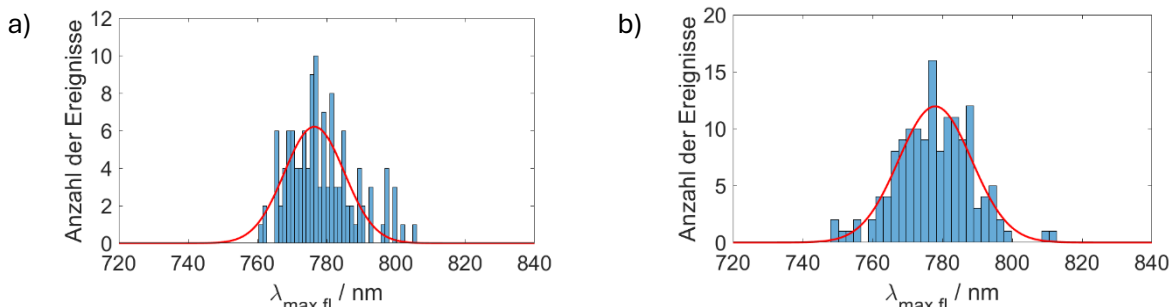


Abbildung 7.21: Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der QDI- (a) und QDI-d16-Moleküle (b) in PMMA und unter Argon (Messbedingungen: QDI/PMMA: 685 nm, cw, 20 μ W und 50 μ W; 686 nm, pw (5 MHz), 20 μ W; QDI-d16/PMMA: 685 nm, cw, 20 μ W; 686 nm, pw (5 MHz), 20 μ W).

Tabelle 7.11: Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Fluoreszenzmaxima $\lambda_{max,fl}$ der QDI- und QDI-d16-Moleküle in PMMA mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol sowie der QDI/Toluol-Ensemblemessungen und QDI/PMMA-Einzelmolekülmessungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix	Referenz		
	$\lambda_{max,fl}$ / nm (PMMA; Argon)	Toluol	Ensemble: Toluol (aus(33))	Einzelmolekül: PMMA (aus(33))
QDI	776±6	783	788	784
QDI-d16	778±7	782	-	-

Aus den Ergebnissen in Tabelle 7.11 folgt, dass die Fluoreszenzmaxima der QDI- und QDI-d16-Moleküle im Mittel miteinander gut übereinstimmen, gegenüber den aus den Referenzmessungen erhaltenen Daten aber um mehrere nm (Nanometer) blauverschoben sind. Dass der Mittelwert der Verteilung der Emissionsmaxima der QDI-d16-Moleküle in PMMA sich nicht vom Mittelwert der entsprechenden Verteilung der QDI-Moleküle in PMMA unterscheidet, wurde auch bei den Ensemble-Spektren von QDI und QDI-d16 in PMMA beobachtet. Die zweite Beobachtung bezüglich der Blauverschiebung der Mittelwerte der Emissionsmaxima bei den Einzelmolekülmessungen in PMMA gegenüber dem aus der Ensemble-Messung in Toluol bestimmten Emissionsmaximum kann mit Wechsel von Toluol zu PMMA erklärt werden, denn auch bei den von M. Haase durchgeführten Ensemble- und Einzelmoleküluntersuchungen von QDI wird beim Wechsel von Toluol zu PMMA eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums um einige nm beobachtet (33).

Anschließend wird auf die aus den bei gepulster Anregung gemessenen Fluoreszenzzerfallskurven mit Hilfe von Formel 5.5 im Abschnitt 5.2.2 ermittelten Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} eingegangen. Bei der Auswertung wurden alle Moleküle verworfen, die eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} unterhalb von 0,1 ns und oberhalb von 1 ns aufwiesen. In den nachfolgenden Abbildungen 7.22a und 7.22b sind typische Fluoreszenzzerfallskurven des QDI und des QDI-d16 in PMMA dargestellt. Der in den beiden Abbildungen vor der eigentlichen Fluoreszenzzerfallskurve beobachtete Ausschlag ist ein messaufbaubedingtes Artefakt, da er in der IRF nicht beobachtet wird.

Die Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern von QDI und QDI-d16 mit dazugehörigen Gauss-Anpassungen (wenn sinnvoll) befinden sich in Abbildungen 7.23a und 7.23b. Die aus der Verteilungen ermittelten Medianwerte oder die aus den Gauss-Anpassungen der Verteilungen ermittelten Mittelwerte und Standardabweichungen der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} werden zusammen mit den Ergebnissen der Ensemble-Messungen sowie der den Ergebnissen der Einzelmolekülmessungen von QDI in PMMA aus (33) in Tabelle 7.12 angegeben.

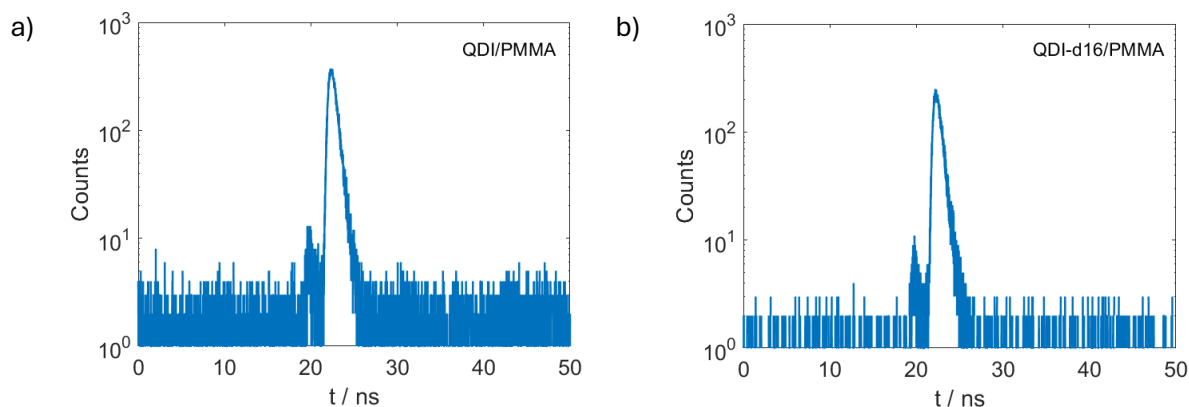
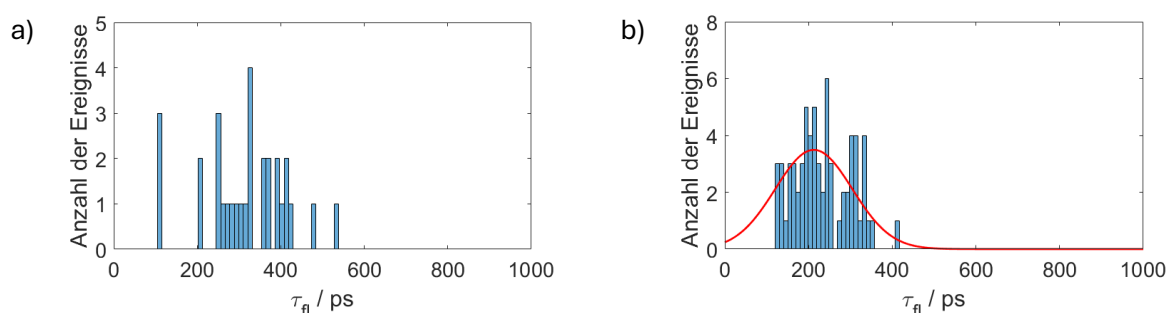


Abbildung 7.22: Beispiel-Fluoreszenzzerfallskurven eines QDI- (a) und eines QDI-d16-Moleküls (b) in PMMA.

Abbildung 7.23: Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der QDI- (a) und QDI-d16-Moleküle (b) in PMMA unter Argon (Messbedingungen: QDI/PMMA und QDI-d16/PMMA: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μ W).Tabelle 7.12: Medianwerte sowie Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der QDI- und QDI-d16-Moleküle in PMMA mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol und der QDI/PMMA-Messungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix		Referenz	
	τ_{fl} / ns (PMMA; 20 μ W; 686 nm; Argon)		Toluol	PMMA (aus (33))
QDI	0,32		0,31	0,36 \pm 0,05
QDI-d16	0,2 \pm 0,1		0,33	-

Bei QDI stimmt die mittlere Fluoreszenzlebensdauer gut mit dem Ensemble-Wert und dem Messergebnis von QDI in PMMA aus (33) überein. Bei QDI-d16 dagegen liegt die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer außerhalb des Fehlerbereichs der mittleren Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer. Dies kann folgendermaßen erklärt werden. Erstens, der Einbau in die PMMA-Matrix könnte wirklich zu einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer führen. Diese Möglichkeit lässt sich nur durch eine Ensemble-Messung unter vergleichbaren Messbedingungen (QDI-d16 in einer dicken PMMA-Schicht) bestätigen. Möglich ist aber auch, dass die im Vergleich zur QDI-d16-Fluoreszenzlebensdauer große IRF-Halbwertsbreite mit etwa 0,7 ns deutlich größer als die Ensemble-QDI-d16-Lebensdauer und damit zu hoch ist, um die Fluoreszenzlebensdauer der einzelnen QDI-d16-Moleküle zuverlässig (fehlerfrei) zu bestimmen.

Die k_{23} - und k_{31} -Raten von QDI und QDI-d16 in PMMA wurden aus den Korrelationsfunktionen mit Hilfe der Formeln 5.8 und 5.10 unter Berücksichtigung der Formeln 2.32 bis 2.39 aus Kapitel 2.1.3 bestimmt. Zuvor wurden die bei Messungen mit einem Puls laser in der Korrelationsfunktion auftretende regelmäßige Ausschläge bei dem Ein- und Mehrfachen des Pulsabstands entfernt. Die damit erhaltenen Korrelationsfunktionen sind allerdings gegenüber den aus Messungen mit cw-Anregung bestimmten Korrelationsfunktionen viel stärker verrauscht (vergleiche Korrelationsfunktionen in Abbildungen 7.24a und 7.24b mit Korrelationsfunktionen in Abbildungen 7.24c bis 7.24e). Dies führt dazu, dass die aus Messungen mit gepulstem Laser erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten deutlich stärker fehlerbehaftet sind.

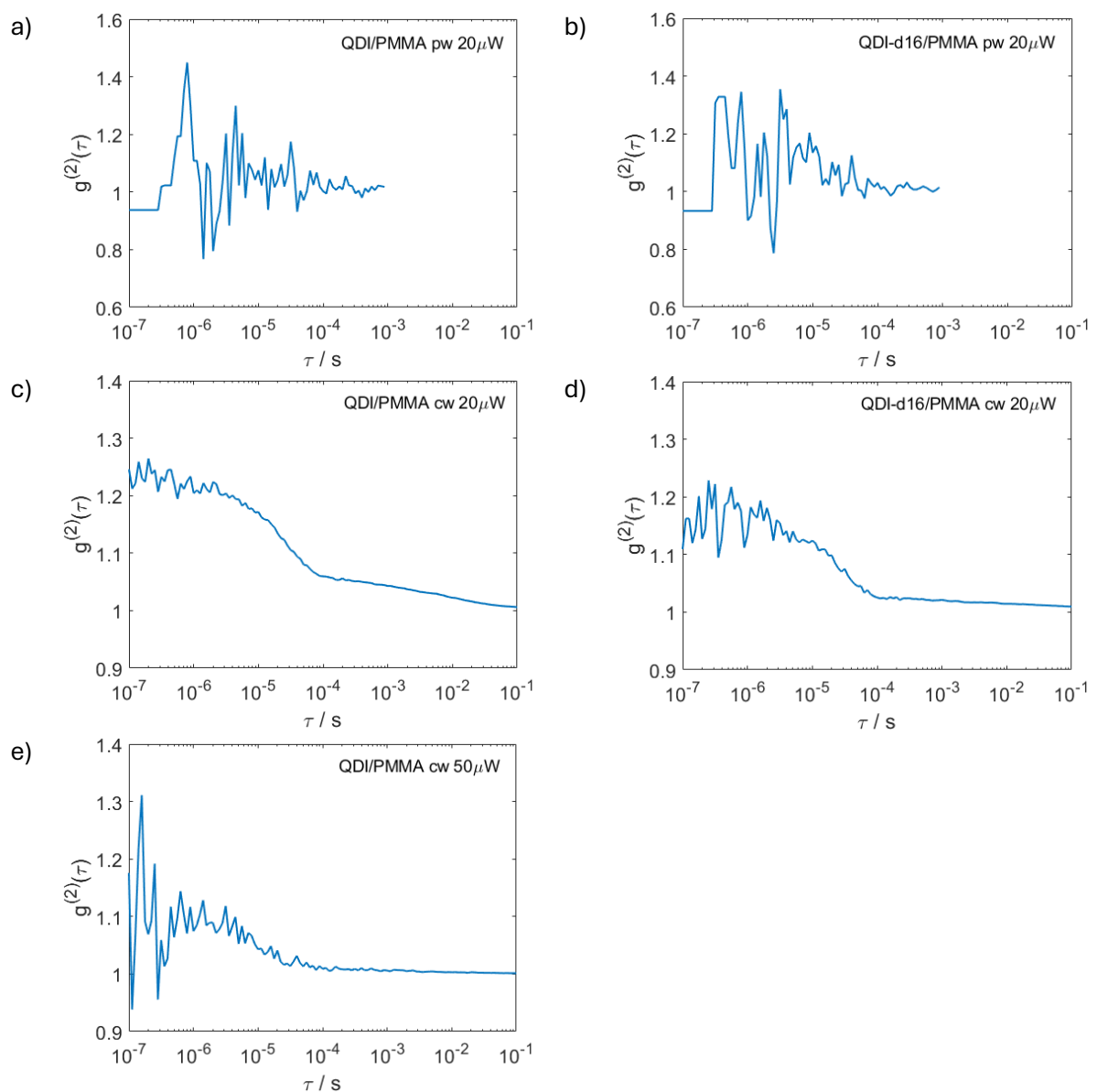


Abbildung 7.24: Beispiel-Korrelationsfunktionen von QDI-Molekülen in PMMA (Messbedingungen: a: 20 μ W, 5 MHz (pw); c: 20 μ W (cw); e: 50 μ W (cw)) und von QDI-d16-Molekülen in PMMA (Messbedingungen: b: 20 μ W, 5 MHz (pw); d: 20 μ W (cw)).

Die Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten von QDI und QDI-d16 in PMMA befinden sich in den Abbildungen 7.25a bis 7.25e (k_{23} -Rate) und 7.26a bis 7.26e (k_{31} -Rate). Die aus den Verteilungen bestimmten Medianwerte werden zusammen mit den mittleren k_{23} - und k_{31} -Raten von QDI in PMMA samt Standardabweichungen aus (33) als Referenz sowie entsprechenden Anregungsraten k_{12} in nachfolgender Tabelle 7.13 angegeben.

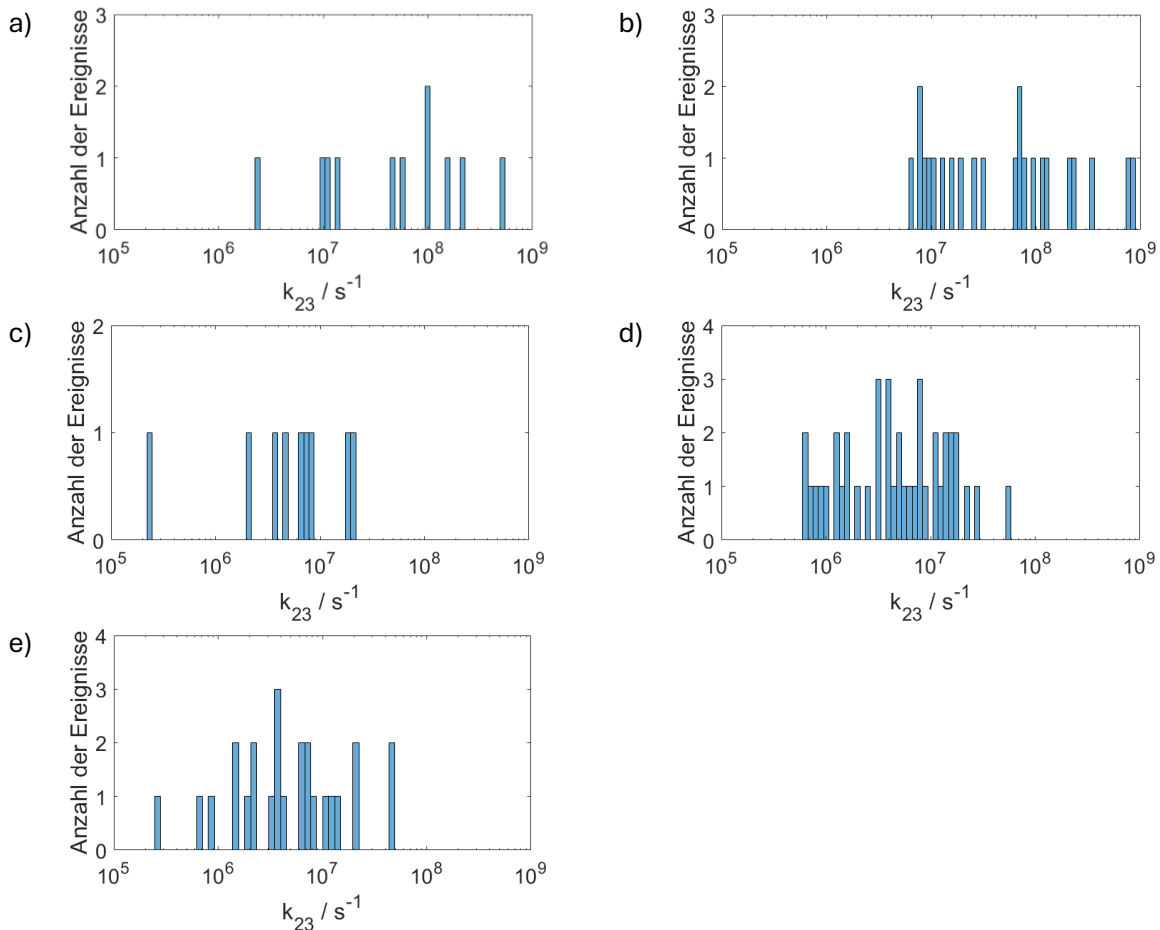


Abbildung 7.25: Verteilungen der k_{23} -Raten der QDI-Moleküle (a, c, e) und der QDI-d16-Moleküle (b, d) in PMMA unter Argon (Messbedingungen: a, b: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μ W; c, d: 685 nm, cw, 20 μ W; e: 685 nm, cw, 50 μ W).

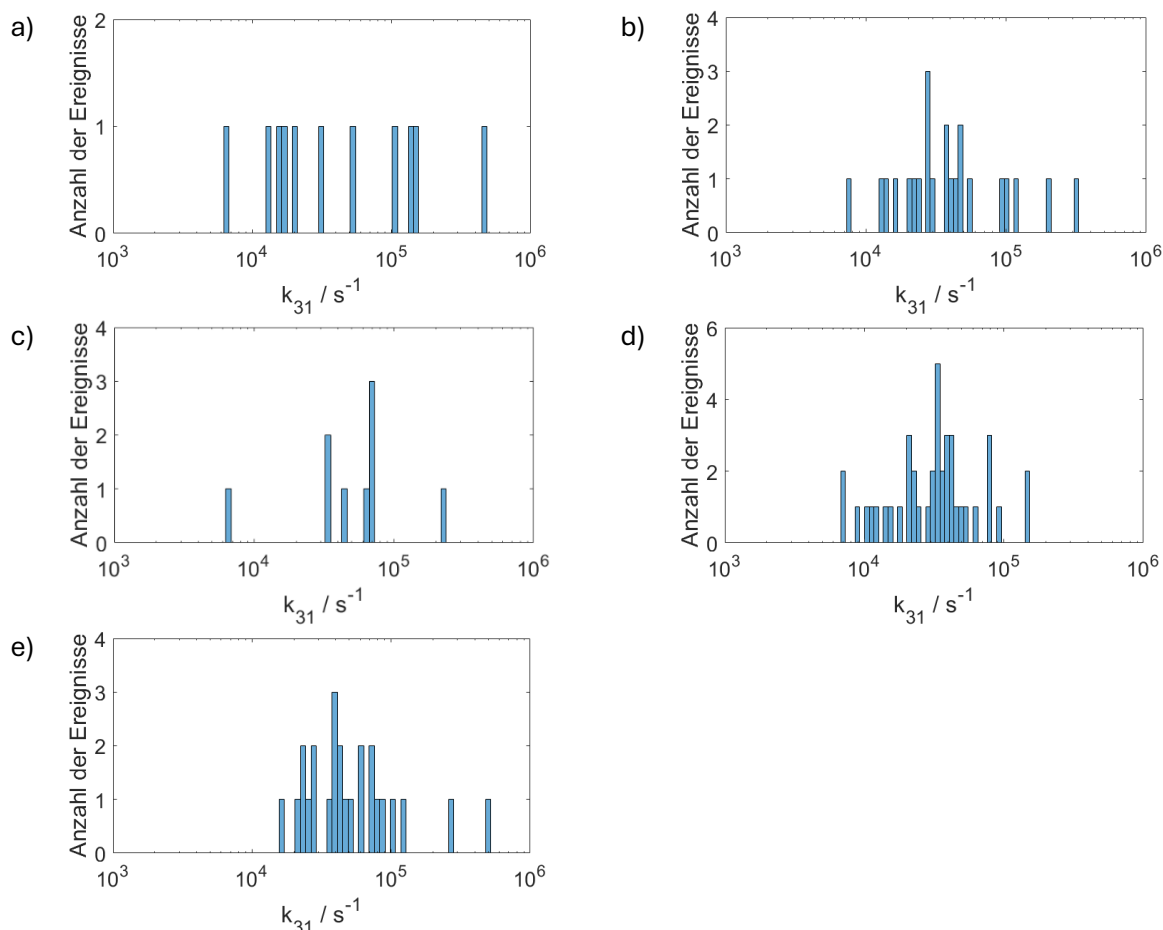


Abbildung 7.26: Verteilungen der k_{31} -Raten der QDI-Moleküle (a, c, e) und der QDI-d16-Moleküle (b, d) in PMMA unter Argon (Messbedingungen: a, b: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μ W; c, d: 685 nm, cw, 20 μ W; e: 685 nm, cw, 50 μ W).

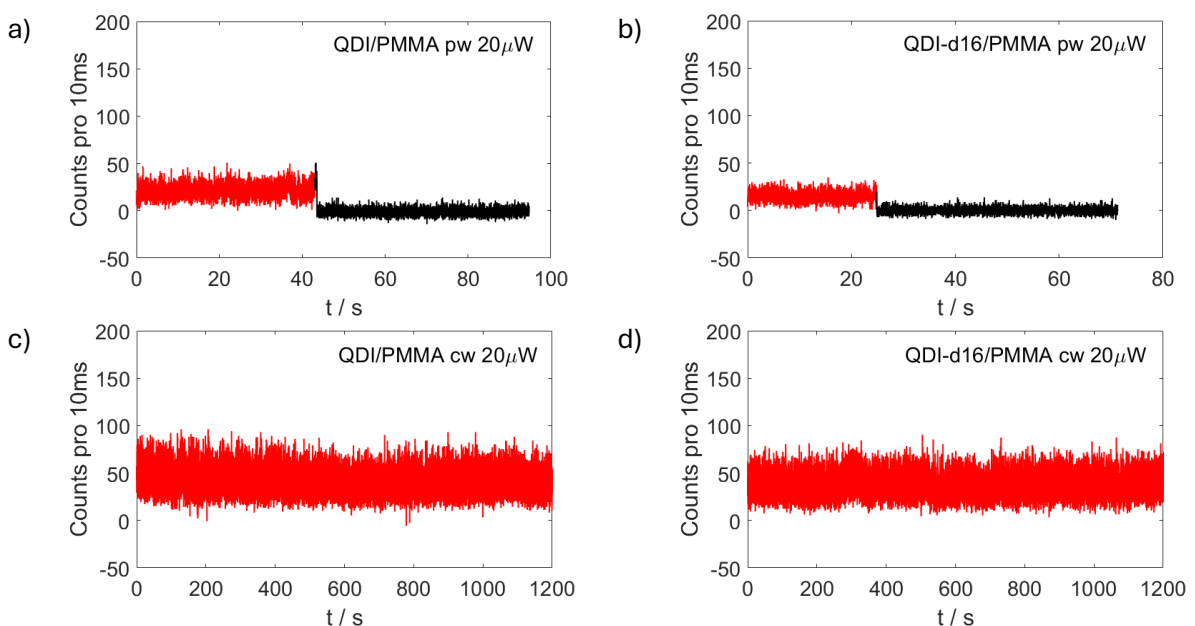
Tabelle 7.13: Medianwerte der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der QDI- und QDI-d16-Moleküle in PMMA unter Argon mit dazugehörigen Verteilungen der Anregungsraten k_{12} und Ergebnissen der QDI/PMMA-Messungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Messbedingungen	k_{23} / s^{-1}	k_{31} / s^{-1}	k_{12} / s^{-1}
		Argon	Argon	
QDI	PMMA; cw; 685 nm; 20 μ W	$6,6 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^6$ - $7,1 \cdot 10^6$
	PMMA; cw; 685 nm; 50 μ W	$4,1 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^6$ - $20,9 \cdot 10^6$
	PMMA; pw; 5 MHz; 686 nm; 20 μ W	$5,6 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^4$	$0,4 \cdot 10^6$ - $9,6 \cdot 10^6$
QDI (aus (33))	PMMA; pw; 76 MHz; 705 nm; 20 μ W	$(3,2 \pm 1,8) \cdot 10^6$	$(4,2 \pm 1,4) \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^6$
QDI-d16	PMMA; cw; 685 nm; 20 μ W	$4,9 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^6$ - $9,4 \cdot 10^6$
	PMMA; pw; 5 MHz; 686 nm; 20 μ W	$6,3 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^4$	$0,4 \cdot 10^6$ - $3,6 \cdot 10^6$

Die mittleren k_{23} -Raten des QDI-d16 und des QDI in PMMA sind untereinander bei gleicher Anregungsart (pw, cw) nahezu identisch. Gleichzeitig nimmt sowohl bei QDI als auch bei QDI-d16 die k_{23} -Rate bei gepulster Anregung gegenüber der cw-Anregung (bei ansonsten gleichen Anregungsbedingungen) um eine Größenordnung zu.

Bei QDI und QDI-d16 in PMMA wird unter Argon im Mittel kein Unterschied zwischen den k_{31} -Raten beobachtet, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass bei QDI die Deuterierung auf die k_{31} -Rate ebenfalls keinen Einfluss zeigt. Auch die Anregungsleistung scheint keinen Einfluss auf die k_{31} -Rate von QDI zu haben. Gleichzeitig bleiben die k_{31} -Raten sowohl bei QDI als auch bei QDI-d16 von der Anregungsart (cw oder pw) unabhängig. Allerdings ist davon auszugehen, dass die k_{23} - und k_{31} -Raten der mit gepulstem Laser angeregten QDI- und QDI-d16-Moleküle aufgrund der viel stärker verrauschten Korrelationsfunktionen auch viel stärker fehlerbehaftet sind als die entsprechenden Raten der mit dem Dauerstrichlaser angeregten QDI- und QDI-d16-Moleküle. Unter diesen Umständen ist es dann auch möglich, dass bei gepulster Anregung von QDI und QDI-d16 nur die k_{31} -Rate und nicht die k_{23} -Rate zunimmt, beide Raten zunehmen oder beide Raten unverändert bleiben.

Nun wird auf die Bleichquantenausbeuten Y_{bl} von QDI und QDI-d16 bei gepulster und cw-Anregung eingegangen. In den Abbildungen 7.27a bis 7.27e werden die unter den verschiedenen Bedingungen erzeugte Fluoreszenzzeitspuren dargestellt.



7. Einzelmolekül-Charakterisierung

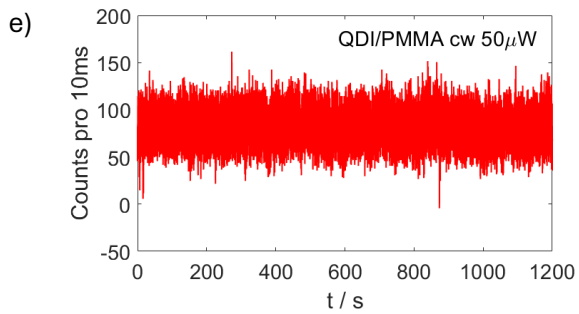


Abbildung 7.27: Beispiel-Fluoreszenzzeitspuren der QDI-Moleküle (Messbedingungen: a: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μW ; c: 685 nm, cw, 20 μW ; e: 685 nm, cw, 50 μW) und der QDI-d16-Moleküle in PMMA (Messbedingungen: b: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μW ; d: 685 nm, cw, 20 μW).

Die Verteilungen der Bleichquantenausbeute Y_{bl} des QDI und QDI-d16 in PMMA unter Argon sind in den Abbildungen 7.28a bis 7.28e dargestellt. Die Medianwerte der Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} des QDI und QDI-d16 werden für jede einzelne Messung in nachfolgender Tabelle 7.14 angegeben.

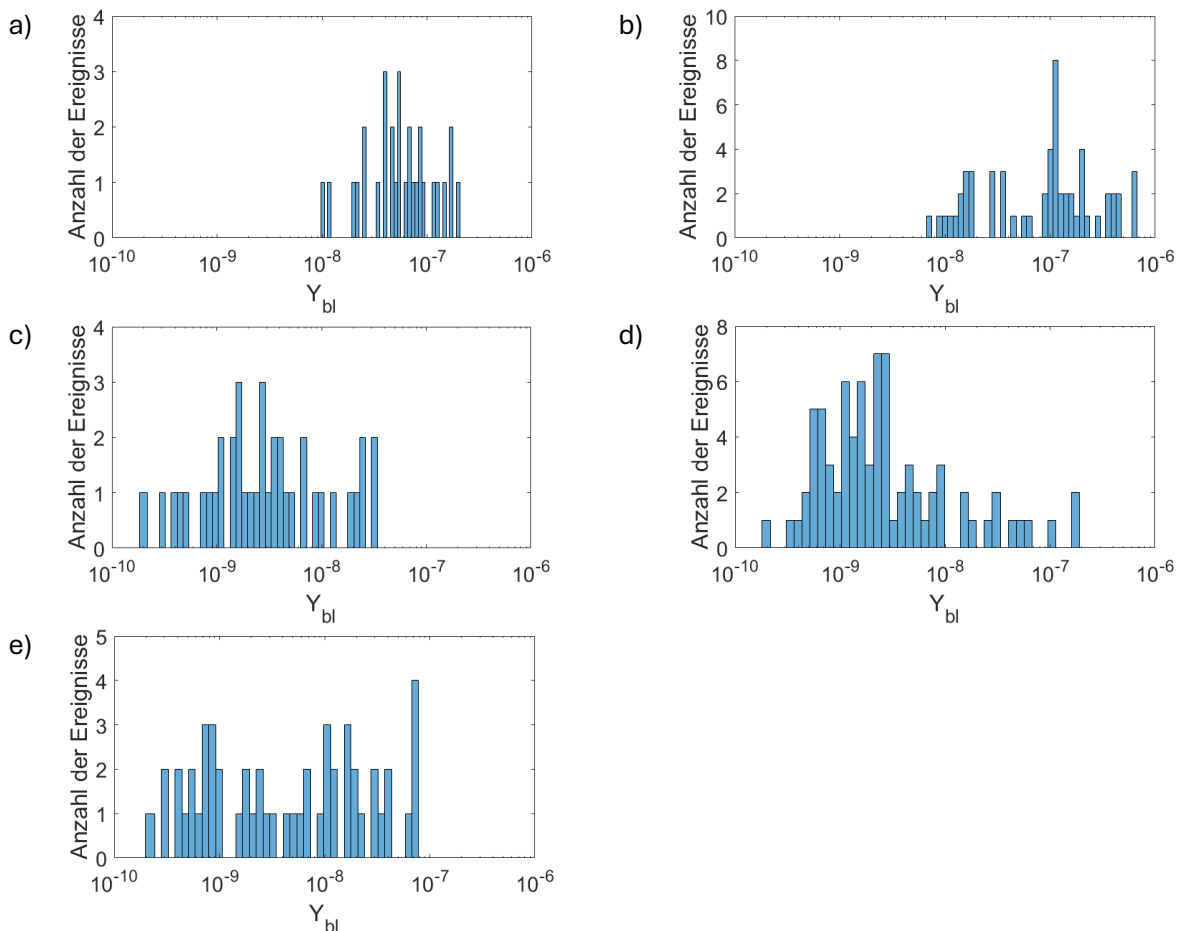


Abbildung 7.28: Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der QDI-Moleküle (Messbedingungen: a: 686 nm, pw (5 MHz) 20 μW ; c: 685 nm, cw, 20 μW ; e: 685 nm, cw, 50 μW) und der QDI-d16-Moleküle in PMMA (Messbedingungen: b: 686 nm, pw (5 MHz), 20 μW ; d: 685 nm, cw, 20 μW).

Tabelle 7.14: Medianwerte der Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der QDI- und QDI-d16-Moleküle in PMMA unter Argon samt Referenz aus (33) (für QDI).

Substanz	Messbedingungen	Y_{bl} (Argon)
QDI	PMMA; pw; 5 MHz; 686 nm; 20 μ W	$5,4 \cdot 10^{-8}$
	PMMA; cw; 685 nm; 20 μ W	$2,7 \cdot 10^{-9}$
	PMMA; cw; 685 nm; 50 μ W	$4,6 \cdot 10^{-9}$
QDI (aus (33))	PMMA; pw; 76 MHz; 705 nm; 20 μ W	$6 \cdot 10^{-9}$
QDI-d16	PMMA; pw; 5 MHz; 686 nm; 20 μ W	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	PMMA; cw; 685 nm; 20 μ W	$2,1 \cdot 10^{-9}$

Die mittlere Bleichquantenausbeute des QDI in PMMA wird bei cw-Anregung nicht durch die Anregungsleistung beeinflusst, was darauf hindeutet, dass die verwendeten Anregungsintensitäten noch weit unterhalb der Sättigungsintensität liegen. Der Vergleich der mittleren Bleichquantenausbeuten von QDI und QDI-d16 unter Argon bei gepulster Anregung ergibt keinen großen Unterschied, was darauf hindeutet, dass die Deuterierung des QDI-Gerüsts keinen neuen sauerstoffunabhängigen Bleichkanal geöffnet hat. Die Bleichquantenausbeute von QDI und QDI-d16 wird aber von der Anregungsart beeinflusst, denn beide Farbstoffe weisen bei gepulster Anregung eine um mindestens eine Größenordnung größere mittlere Bleichquantenausbeute (geringere Photostabilität) als die mittlere Bleichquantenausbeute bei cw-Anregung auf. Dies deutet darauf hin, dass bei gepulster Anregung ein neuer Bleichkanal geöffnet wird. Laut dem von M. Haase in seiner Doktorarbeit vorgestellten Mechanismus kann ein Farbstoffmolekül aus einem Dunkelzustand oder über die höheren S_N - und T_N -Zustände bleichen (33). Dies kann nach drei verschiedenen in den Abbildungen 7.29a bis 7.29c dargestellten Modellen erfolgen.

Auf dem in Abbildung 7.29a dargestellten Modell wird das Molekül über den S_1 -Zustand in den S_N -Zustand angeregt. Das Bleichen erfolgt dann direkt aus dem S_N -Zustand (k_{B,S_N}) oder über den Dunkelzustand D ($k_{B,S}$). Da bei diesem Bleichweg weder der T_1 - noch der T_N -Zustand beteiligt werden, bleiben sowohl die k_{23} -Rate als auch die k_{31} -Rate unverändert.

Auf dem in Abbildung 7.29b dargestellten Modell wird das Molekül wieder über den S_1 -Zustand in den S_N -Zustand angeregt. Danach folgt allerdings ein ISC-Übergang in den T_N -Zustand ($k_{23,N}$), aus welchem das Molekül entweder direkt ($k_{B,TN}$) oder über den Dunkelzustand D ($k_{B,T}$) bleicht. Die Beteiligung eines zweiten ISC-Übergangs ($S_N \rightarrow T_N$) führt dazu, dass die aus der Korrelationsfunktionen erhaltene k_{23} -Rate erhöht wird. Die k_{31} -Rate bleibt konstant, da kein zusätzlicher Entvölkerungskanal aus dem T_1 -Zustand geöffnet wird.

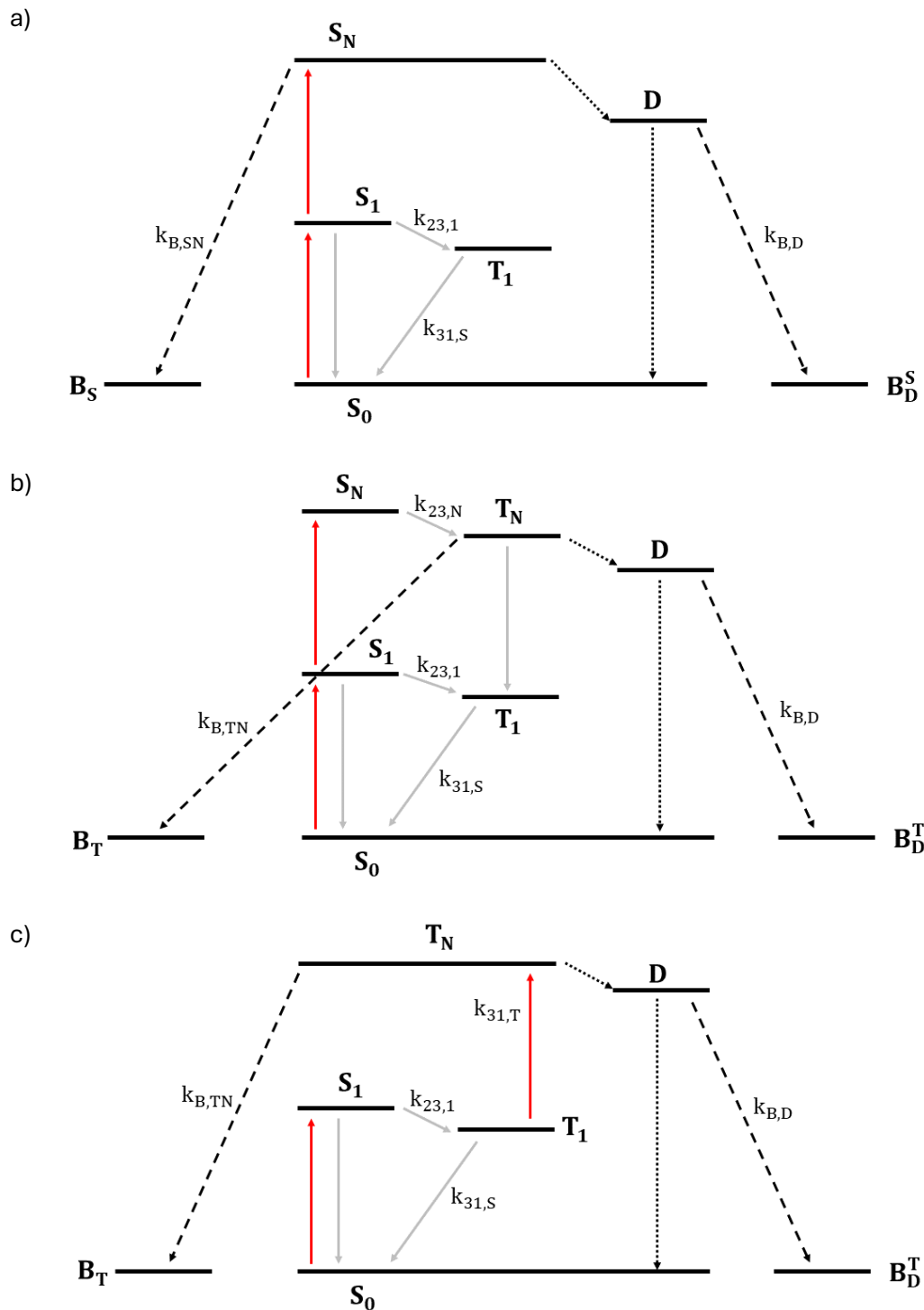


Abbildung 7.29: Vereinfachte Energieniveaudiagramme zur Beschreibung des Photobleichprozesses unter Berücksichtigung eines temporären, langlebigen Dunkelzustands D als Zwischenzustand, aus dem in einer Folgereaktion (keine Photooxidation) ein photochemisch modifiziertes Farbstoffmolekül entstehen kann. Die Population von D kann über höher angeregte Singulett-Zustände S_N (a, b) oder Triplett-Zustände T_N (c) erfolgen.

Auf dem in Abbildung 7.29c dargestellten Modell bleicht das Molekül wieder aus dem T_N -Zustand entweder direkt ($k_{B,TN}$) oder unter Beteiligung des Dunkelzustands D ($k_{B,T}$). Der T_N -Zustand wird allerdings durch Anregung in den S_1 -Zustand, anschließenden ISC-Übergang in den T_1 -Zustand sowie darauffolgende erneute Anregung. Da bei diesem

Bleichweg ein zusätzlicher Entvölkerungskanal ($k_{31,N}$) aus dem T_1 -Zustand geöffnet wird, nimmt die Lebensdauer des T_1 -Zustands ab und die aus der Korrelationsfunktion bestimmte k_{31} -Rate zu. Die k_{23} -Rate ändert sich dabei aber nicht.

Welche der drei Möglichkeiten in diesem Fall zutrifft, konnte aufgrund der stark verrauschten Korrelationsfunktionen der mit dem gepulsten Laser angeregten Farbstoffmoleküle nicht zweifelsfrei geklärt werden. Die in Tabelle 7.13 angegebene Zunahme der k_{23} -Rate bei gleichzeitig gleichbleibender k_{31} -Rate bei entspricht der Voraussage des in Abbildung 7.29b dargestellten Modells. Zur endgültigen Klärung des bei gepulster Anregung zutreffenden Modells muss aber das Rauschen in den bei gepulster Anregung erhaltenen Korrelationsfunktionen verringert werden, indem die Photostabilität der untersuchten QDI- und QDI-d16-Moleküle erhöht wird. Denkbar wären ein Wechsel der Matrix oder eine Erhöhung der Anregungsleistung, wobei im letzten Fall zu berücksichtigen gilt, dass die untersuchten bei Erhöhung der Anregungsleistung noch schneller bleichen.

7.3 PDI und PDI-Dimer in PMMA

Das PDI und das PDI-Dimer wurden in PMMA unter Luft und unter Argon mit cw-Anregung untersucht. Bei Einzelmolekülmessungen der PDI-Dimer-Probe wurden zur Unterscheidung der PDI-Dimer-Moleküle die Intensitäten der Maxima der Haupt- und Schwingungsseitenbande miteinander verglichen ($I_{HB}/I_{SSB}(\text{PDI-Dimer}) = 3,35$; $I_{HB}/I_{SSB}(\text{PDI}) = 2,15$), da das Flächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- zur Schwingungsseitenbande nur einen sehr geringen Unterschied zeigt ($A_{HB}/A_{SSB}(\text{PDI-Dimer}) = 1,40$; $A_{HB}/A_{SSB}(\text{PDI}) = 1,33$). Nur Moleküle mit einem Banden-Intensitätsverhältnis von mindestens 2,7 (und gleichzeitig einem nicht zu geringen A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnis) werden dem PDI-Bischromophor zugesprochen. Typische PDI und PDI-Dimer-Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren werden in Abbildungen 7.30a und 7.30b dargestellt.

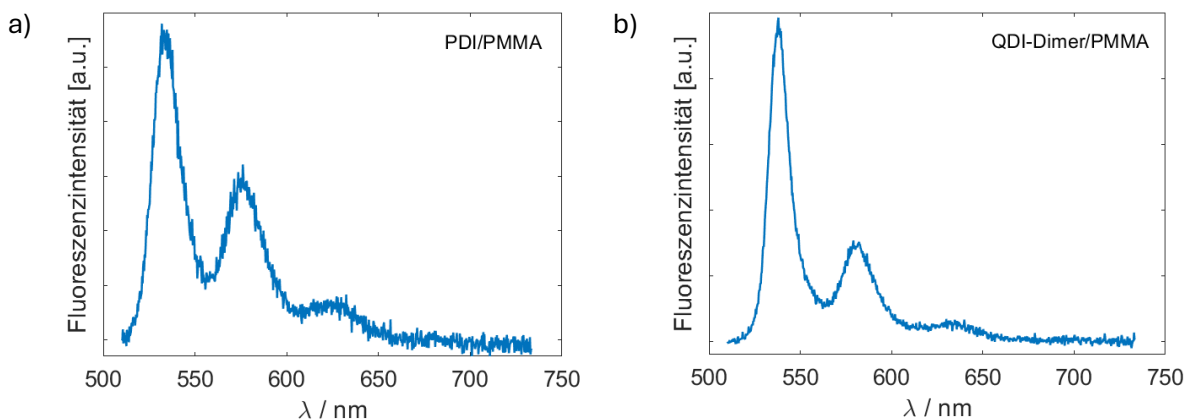


Abbildung 7.30: Beispiel-Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren eines PDI- (a) und eines PDI-Dimer-Moleküls (b) in PMMA.

Die Verteilungen der Maxima der Hauptbande des PDI und des PDI-Dimers befinden sich in Abbildungen 7.31a und 7.31b.

Die Ergebnisse aus den Verteilungen der Fluoreszenzmaxima des PDI und des PDI-Dimers werden zusammen mit den Ergebnissen aus eigenen Ensemble-Messungen im Abschnitt 6.4 und Ergebnissen aus Ensemble-Messungen aus (34) in Tabelle 7.15 angegeben.

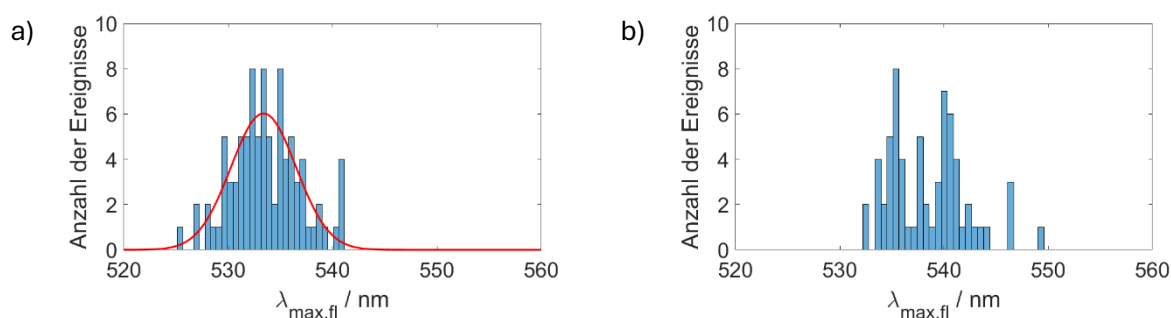


Abbildung 7.31: Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der PDI- (a) und der PDI-Dimer-Molekülen (b) in PMMA unter Luft und unter Argon (Messbedingungen: 488 nm, cw, 3 μ W).

Tabelle 7.15: Medianwerte sowie Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Maxima $\lambda_{max,fl}$ der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der PDI- und PDI-Dimer-Moleküle in PMMA mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol sowie den PDI/PMMA-Messungen aus (34) als Referenz.

Substanz	Matrix	Referenz	
	$\lambda_{max,fl}$ / nm (PMMA; Luft und Argon)	Ensemble-Messung in Toluol	Ensemble-Messung in PMMA aus (34)
PDI	533±2	535	530
PDI-Dimer	538	541	537

Der Medianwert der Verteilung der Maxima der Hauptbanden der Fluoreszenzspektren der PDI-Dimer-Moleküle in PMMA weist unter Berücksichtigung der Standardabweichung eine Rotverschiebung von etwa 5 ± 2 nm gegenüber dem Mittelwert der entsprechenden Verteilungen der PDI-Moleküle in PMMA auf. Damit stimmt diese aus den Einzelmolekülmessungen erhaltene Rotverschiebung im Rahmen der Fehlergenauigkeit gut mit den aus der Ensemble-Messungen in PMMA (34) aus den Ensemble-Messungen in Toluol erhaltenen Rotverschiebungen gut überein. Dies liegt daran, dass der tatsächliche Mittelwert der Verteilung nicht mit dem Mittelwert MW der Gauss-Verteilung übereinstimmen muss, sondern im Bereich von $MW \pm \sigma$ liegt (σ : Standardabweichung der Gauss-Verteilung).

Gleichzeitig sind die Mittelwerte der Verteilungen der Hauptbandenmaxima der in PMMA untersuchten PDI- und PDI-Dimer-Moleküle gegenüber den Maxima der Fluoreszenzspektren aus den Ensemble-Messungen der beiden Farbstoffe in Toluol um etwa 2-3 nm blauverschoben, was durch den Wechsel des Lösemittels Toluol zu einer PMMA-Matrix erklärt werden kann. Dies ist wird durch die Ergebnisse der Ensemble-

Messungen in PMMA aus (34) bestätigt, die mit den Einzelmolekülergebnissen gut übereinstimmen.

Als Nächstes wird auf die aus den aus den Photonenankunftszeiten über Korrelationsfunktionen erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten der PDI- und PDI-Dimer-Moleküle in PMMA eingegangen. Typische Korrelationsfunktionen eines PDI- und eines PDI-Dimer-Moleküls in PMMA werden in den Abbildungen 7.32a und 7.32b dargestellt.

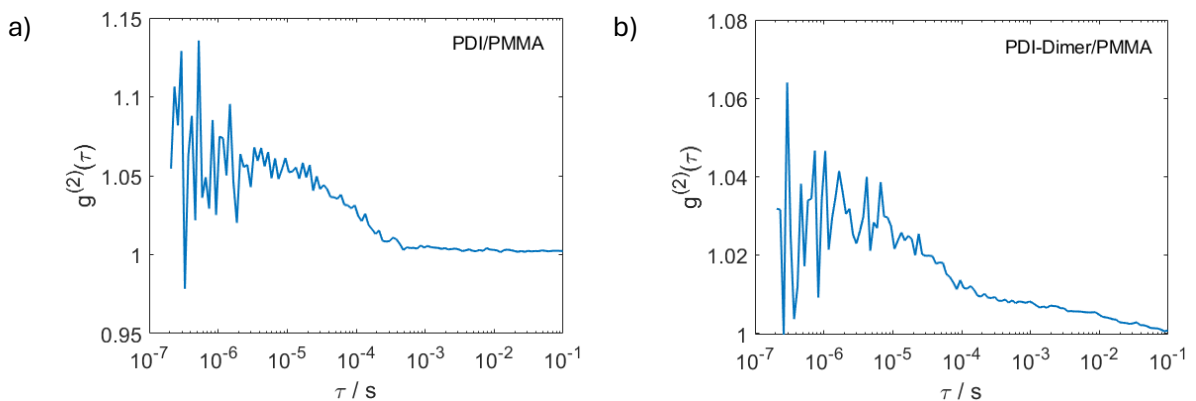


Abbildung 7.32: Beispiel-Korrelationsfunktionen eines PDI-Moleküls in PMMA (a) und eines PDI-Dimer-Moleküls in PMMA (b).

Die Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten von PDI und PDI-Dimer in PMMA unter Luft und unter Argon befinden sich in den Abbildungen 7.33a-d (k_{23} -Rate) sowie 7.34a-d (k_{31} -Rate).

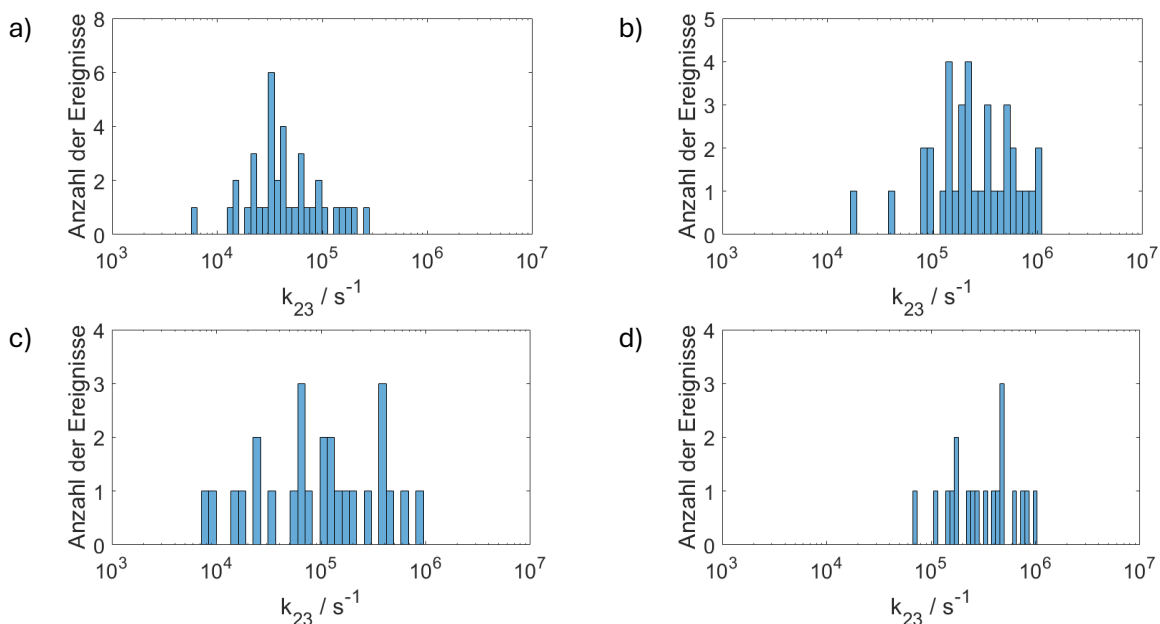


Abbildung 7.33: Verteilungen der k_{23} -Raten der PDI- (a: Argon, b: Luft) und PDI-Dimer-Moleküle (c: Argon, d: Luft) in PMMA (Messbedingungen: 488 nm, cw, 3 μW).

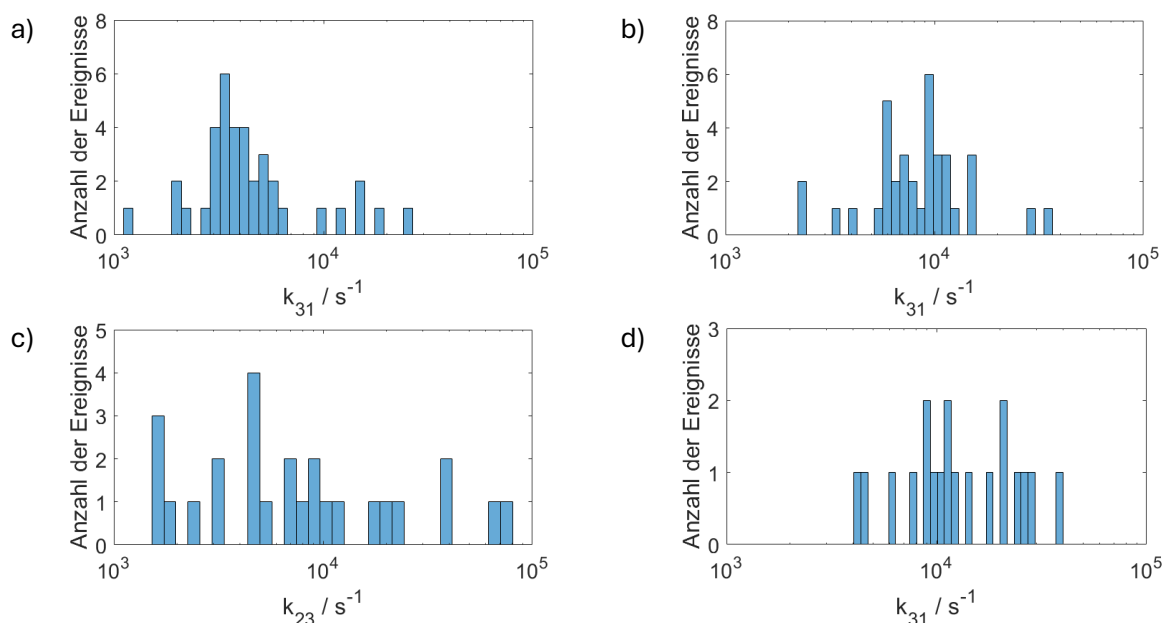


Abbildung 7.34: Verteilungen der k_{31} -Raten der PDI- (a: Argon, b: Luft) und der PDI-Dimer-Moleküle (c: Argon, d: Luft) in PMMA (Messbedingungen: 488 nm, cw, 3 μ W).

Die Ergebnisse aus den Verteilungen der beiden Raten werden zusammen mit entsprechenden Ergebnissen der Einzelmolekülmessungen von PDI in PMMA aus (33) in Tabelle 7.16 angegeben.

Tabelle 7.16: Medianwerte der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der PDI- und PDI-Dimer-Moleküle in PMMA unter Argon und unter Luft mit dazugehörigen Verteilungen der Anregungsraten k_{12} und Ergebnissen der PDI/PMMA-Einzelmolekülmessungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Mess- bedingungen	k_{23} / s^{-1}		k_{31} / s^{-1}		k_{12} / s^{-1}
		Argon	Luft	Argon	Luft	
PDI	PMMA; cw; 488 nm; 3 μ W	$4,3 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$ - $3,5 \cdot 10^5$
PDI (aus (33))	PMMA; cw; 488 nm; 3 μ W	$(5 \pm 2) \cdot 10^3$	$(41 \pm 26) \cdot 10^3$	$(4 \pm 1) \cdot 10^3$	$(7 \pm 2) \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^6$
PDI- Dimer	PMMA; cw; 488 nm; 3 μ W	$1,1 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^5$ - $4,7 \cdot 10^5$

Wie aus Tabelle 7.16 folgt, nehmen sowohl bei PDI als auch bei PDI-Dimer die k_{23} - und die k_{31} -Raten in Gegenwart von Sauerstoff im Mittel zu, was den Nachweis für die bei PDI gleichzeitig auftretenden Singulett-Triplett-Annihilations- (STA) und Triplett-Triplett-Annihilationsmechanismen (TTA) darstellt (in (33) wurde quantenmechanisch berechnet, dass bei PDI ΔE_{23} und ΔE_{31} oberhalb von 1 eV liegen). Während bei PDI die Sauerstoffabhängigkeiten der k_{23} - und der k_{31} -Rate anhand der deutlichen Verschiebung der Ratenverteilungen (sowohl Medianwert als auch Wertebereich der Verteilungen

verschoben) erkennbar sind, lässt sich die Sauerstoffabhängigkeiten der beiden Raten beim PDI-Dimer nicht mehr so eindeutig erkennen (vor allem deswegen, weil die Verteilungen der beide Raten bei PDI-Dimer deutlich breiter als bei PDI sind). Gleichzeitig sind unter Argon die mittleren k_{31} - und k_{23} -Raten bei PDI-Dimer deutlich höher als bei PDI, wogegen unter Luft die k_{31} - und k_{23} -Raten bei PDI-Dimer nur wenig größer als die entsprechenden Raten bei PDI sind. Der Unterschied zwischen den im Rahmen dieser Dissertation erhaltenen und den in (33) angegebenen mittleren k_{23} -Raten des PDI-Monomers ist eventuell darauf zurückzuführen, dass die in (33) berechneten k_{23} -Raten auf der Vereinfachung $k_{21} \geq k_{12} \gg k_{23} \geq k_{31}$ basieren und die im Rahmen dieser Dissertation berechneten k_{23} -Raten ohne diese Vereinfachung bestimmt werden. Diese Näherung ist für einige PDI- und PDI-Dimer-Moleküle, vor allem unter Argon, erfüllt. Trotzdem ist die Verwendung der Vereinfachung $k_{21} \geq k_{12} \gg k_{23} \geq k_{31}$ unzulässig, da mehrere PDI- und PDI-Dimer-Moleküle k_{23} -Raten aufweisen, die im Bereich der Anregungsrate k_{12} liegen. Da die k_{23} -Rate der PDI-Dimer-Moleküle im Mittel weniger als eine Größenordnung über der k_{23} -Rate der PDI-Moleküle liegt und die in Abbildung 6.7b im Kapitel 6.4 dargestellte Fluoreszenzzerfallskurve des PDI-Dimers keine verzögerte Fluoreszenz aufweist, wird davon ausgegangen, dass das PDI-Dimer keine *singlet fission* aufweist.

Sowohl bei PDI-Dimer als auch bei PDI in PMMA wird bei cw-Anregung auch ein mehrstufiges Bleichverhalten beobachtet. Bei PDI in PMMA tritt mehrstufiges Bleichverhalten in weniger als 10 % der Fälle auf und wird anscheinend nicht von der Sauerstoff-An- oder -Abwesenheit beeinflusst. Bei PDI-Dimer in PMMA dagegen tritt das mehrstufige Bleichverhalten unter Luft in etwa 20 % und unter Argon in etwa 50 % der Fälle auf. Dabei nimmt beim PDI-Dimer vor dem endgültigen Bleichen die relative Intensität der Schwingungsseitenbande zu, was auf das nacheinander auftretende Bleichen der beiden PDI-Monomere im Dimer hinweist. Dadurch wird klar, warum das mehrstufige Bleichverhalten unter Argon viel öfter auftritt als unter Luft. Aufgrund der viel geringeren lokalen Sauerstoffkonzentration bleichen die PDI-Monomere unter Argon zeitlich versetzt nacheinander (\rightarrow mehrstufiges Bleichverhalten), wogegen bei höherer lokaler Sauerstoffkonzentration unter Luft die PDI-Monomere öfter gleichzeitig bleichen können (\rightarrow einstufiges Bleichverhalten).

7.4 TDI-Dimer und TDI in PMMA und in Zeonex330R

Das TDI-Dimer wurde in PMMA bei Raumtemperatur und einer gepulsten Anregung untersucht. In Zeonex330R wurden Untersuchungen bei Raumtemperatur und sowohl einer gepulsten als auch einer kontinuierlichen Anregung und bei 1,3 K im flüssigen Helium und einer kontinuierlichen Anregung durchgeführt.

Ein zentrales Ergebnis der Einzelmolekülmessungen ist, dass bei TDI-Dimer neben der Rotverschiebung, des höheren Haupt-zu-Nebenbande-Intensitäts- und -Flächenverhältnisses und der geringeren Fluoreszenzlebensdauer gegenüber TDI, die aus Ensemble-Messungen bekannt waren, auch *singlet fission* auf Einzelmolekülebene beobachtet wurde, welche sich in k_{23} -Raten im Bereich von 10^7 - 10^8 s⁻¹ sowie als verzögerte Fluoreszenz in Fluoreszenzzerfallskurven besonders stabiler und stark fluoreszierender TDI-Dimer-Moleküle äußerte. Bei TDI-Dimer-Molekülen, welche im Verlauf der Messung spektrale Diffusion aufwiesen, welche von starken und scharfen Sprüngen der Fluoreszenzintensität begleitet wurden, wurden sowohl bei Raumtemperatur- als auch bei Tieftemperaturmessungen Photoprodukte beobachtet, von denen eines ähnliche molekulare Eigenschaften wie das TDI-Monomer aufwies.

Im weiteren Verlauf werden die bei Raumtemperatur und die bei Messungen im flüssigen Helium erhaltenen Ergebnisse getrennt ausgewertet.

7.4.1 Messungen bei Raumtemperatur: TDI-Dimer in PMMA und in Zeonex330R

Das TDI-Dimer wurde bei Raumtemperatur in PMMA und in Zeonex330R mit einem gepulsten Laser (4 μW, 5 MHz) und in Zeonex330R mit einem Dauerstrichlaser (4 μW) untersucht. Jede der drei Messreihen wurde unter Luft und unter Argon durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperaturmessungen angenommen, dass TDI-Dimer-Moleküle ein Bandenflächenverhältnis oberhalb von 1,63 und eine Fluoreszenzlebensdauer zwischen 1,5 ns (zu kleine Fluoreszenzlebensdauer deutet mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Verunreinigungen hin) und 2,7 ns (Mittelwert zwischen den Fluoreszenzlebensdauern von TDI-Dimer und TDI) aufweisen müssen.

In den nachfolgenden Abbildungen 7.35a-d werden Beispiel-Fluoreszenzspektren von TDI-Dimer-Molekülen in PMMA und in Zeonex330R dargestellt und mit denen der TDI-Moleküle verglichen.

Die Verteilungen der Maxima der Hauptbande des Fluoreszenzspektrums befinden sich in darauffolgenden Abbildungen 7.36a-d. Die Ergebnisse aus den Verteilungen zusammen mit den Ergebnissen aus eigenen Ensemble-Messungen im Abschnitt 6.5 und Ergebnissen der Ensemble-Messungen aus (33) sind in Tabelle 7.17 zusammengefasst.

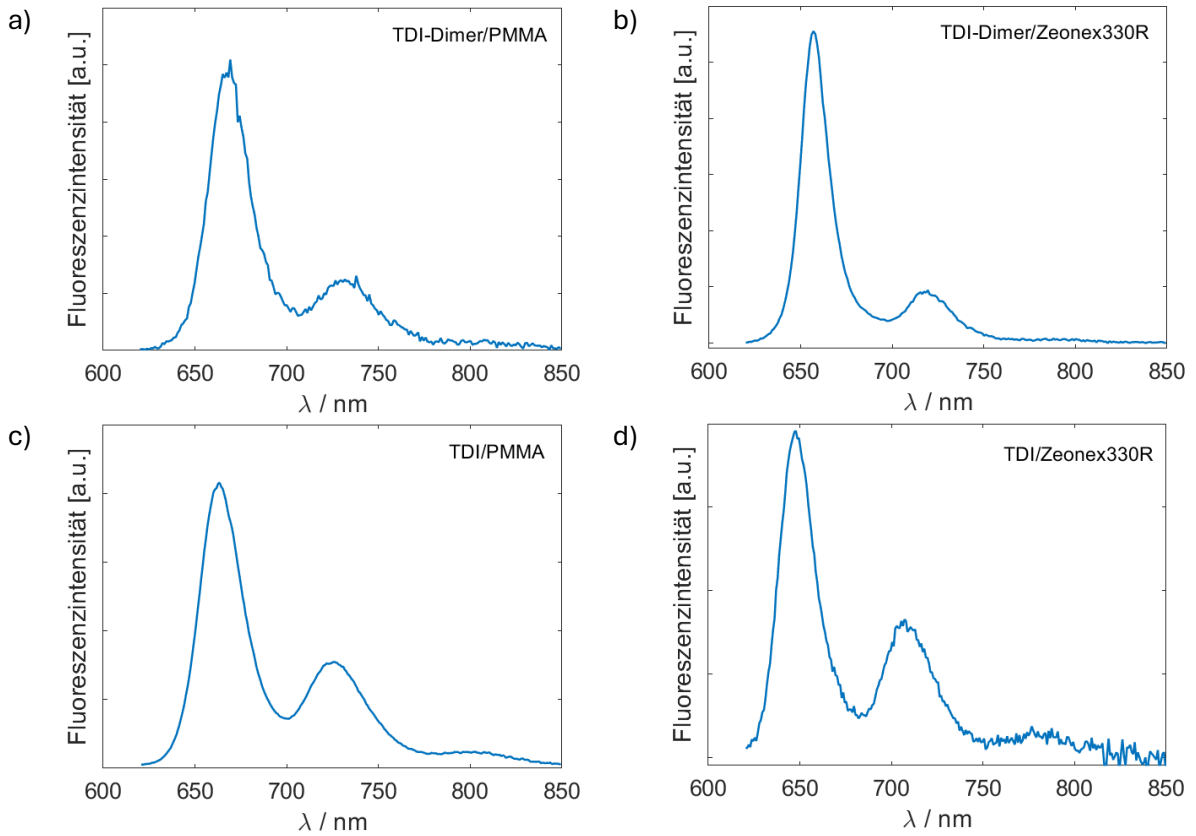


Abbildung 7.35: Beispiel-Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren des TDI-Dimers in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie des TDI in PMMA (c) und in Zeonex330R (d).

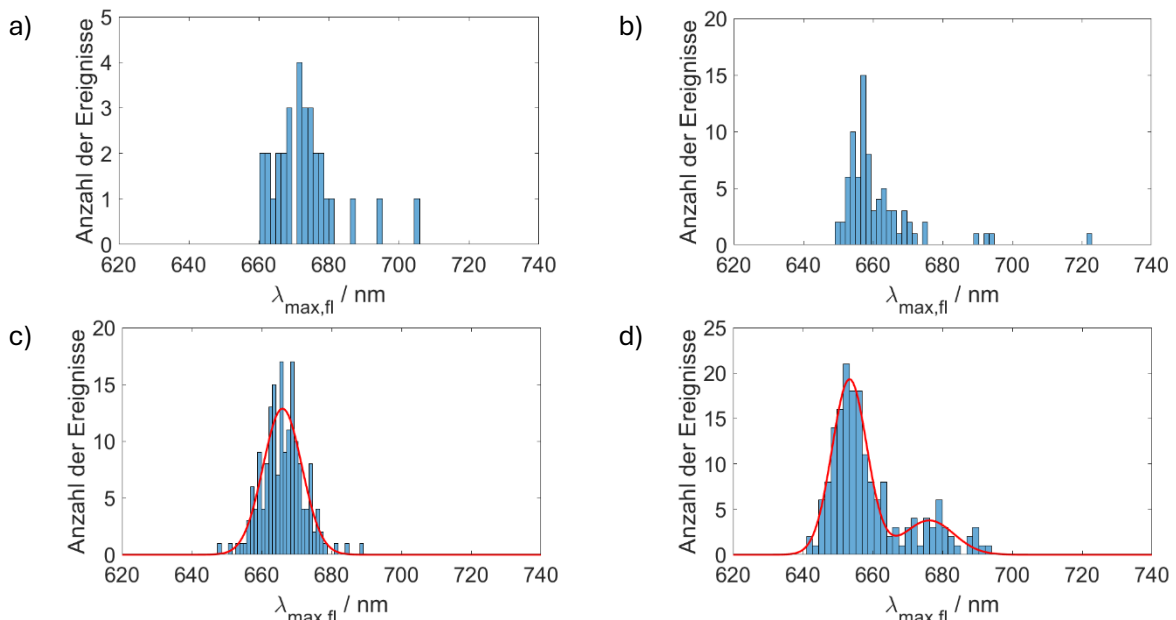


Abbildung 7.36: Verteilungen der Maxima der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie der TDI-Moleküle in PMMA (c) und in Zeonex330R (d) (Messbedingungen: TDI-Dimer/PMMA: 594 nm (5 MHz), 4 μ W, Luft und Argon (a); TDI-Dimer/Zeonex330R: 594 nm (5 MHz), 4 μ W, Luft und Argon (b); TDI/PMMA: 598 nm (20 MHz), 1 μ W, Luft und Argon; 594 nm, 8 μ W, Luft und Argon, 293 K (c); TDI/Zeonex330R: 598 nm (20 MHz), 1 μ W, Luft und Argon (d)).

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

Tabelle 7.17: Medianwerte sowie Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Fluoreszenzmaxima der TDI- und TDI-Dimer-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol und der TDI/PMMA-Ensemblemessungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix		Referenz	
	$\lambda_{max,fl}$ / nm (PMMA; Luft und Argon)	$\lambda_{max,fl}$ / nm (Zeonex330R; Luft und Argon)	Toluol	PMMA (aus (33))
TDI-Dimer	672	658	675	-
TDI	666±4	653±4 / 676±5	665	666

Die Medianwerte der Verteilungen der Emissionsmaxima der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (gepulste Anregung) und in Zeonex330R (Ergebnisse bei gepulster und cw-Anregung zusammengefasst, da Anregungsart die Lage der Energieniveaus der Farbstoffmoleküle nicht beeinflusst und somit keine spektrale Verschiebung verursachen kann; die während der Messung auftretende spektrale Verschiebung ist auf Umlagerung oder spektrale Diffusion der Farbstoffmoleküle zurückzuführen) weisen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der TDI-Verteilungen eine Rotverschiebung von 5 ± 4 nm bzw. 6 ± 4 nm gegenüber den Mittelwerten der entsprechenden Verteilungen der TDI-Moleküle in den gleichen Matrizen auf. Damit stimmt die aus Einzelmolekülmessungen erhaltene Rotverschiebung des TDI-Dimers gegenüber TDI mit dem Ensemble-Referenzwert von 10 nm überein. Zusätzlich kommt hinzu, dass bei den Verteilungen der Emissionsmaxima der TDI-Dimer-Moleküle aufgrund der zu geringen Molekülzahl keine sinnvolle Anpassung durch eine Gauss-Kurve möglich war und daher bei diesen keine Standardabweichung bestimmt werden konnte. Gleichzeitig weisen sowohl das in Zeonex330R eingebettete TDI-Dimer als auch TDI eine Blauverschiebung von ca. 13 nm gegenüber dem in PMMA eingebetteten TDI-Dimer bzw. TDI auf.

Als Nächstes wird auf die bei Raumtemperatur gemessenen Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauern des TDI-Dimers in PMMA und in Zeonex330R eingegangen. Die Fluoreszenzlebensdauern des TDI-Dimers und des TDI wurden nach der Umgebungsatmosphäre und der Matrix zusammengefasst. Beispiel-Fluoreszenzzerfallskurven der TDI-Dimer- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R werden in den Abbildungen 7.37a-d dargestellt.

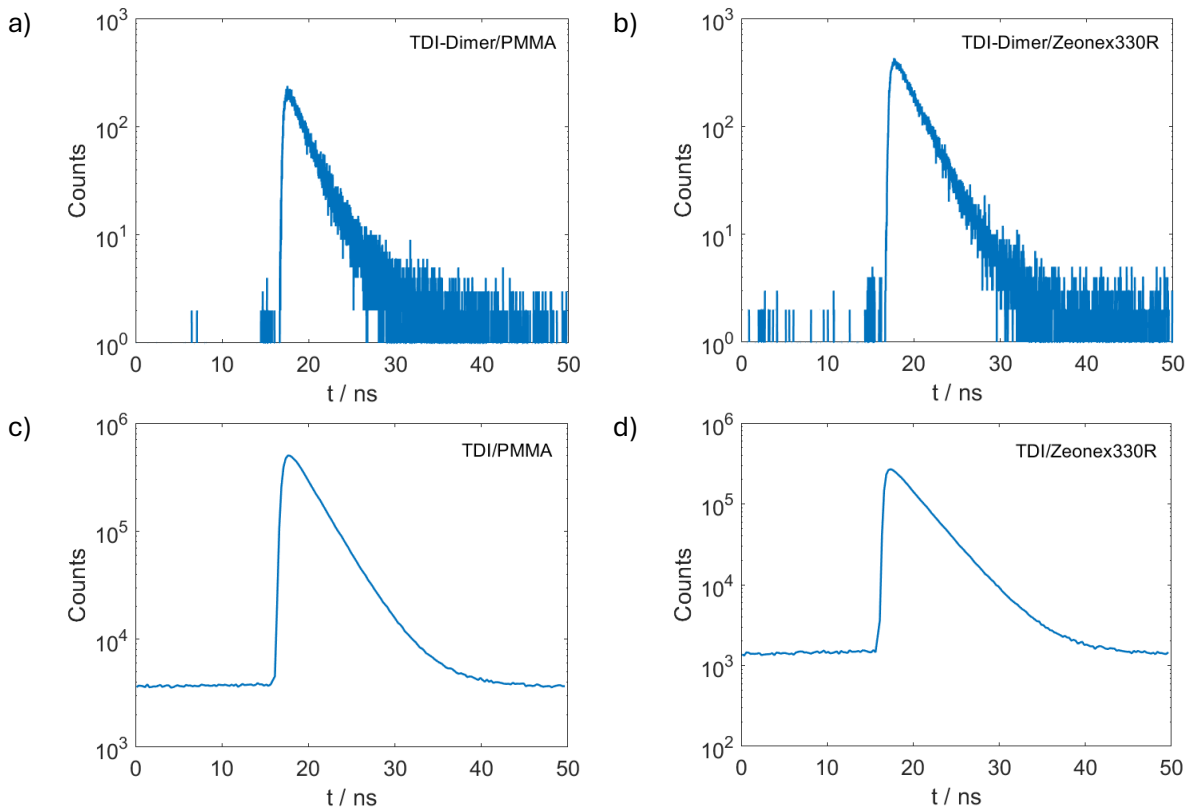


Abbildung 7.37: Beispiel-Fluoreszenzzerfallskurven der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (a) und in Zeonex330R (b) sowie der TDI-Moleküle in PMMA (c) und in Zeonex330R (d).

Während die Fluoreszenzzerfallskurven der TDI-Moleküle sowohl in PMMA als auch in Zeonex330R einen monoexponentiellen Fluoreszenzzerfall aufweisen, wird in den Fluoreszenzzerfallskurven der untersuchten TDI-Dimer-Moleküle teilweise auch ein biexponentieller Fluoreszenzzerfall beobachtet, der mit einer verzögerten Fluoreszenz erklärt werden kann. Die nur in einigen Fällen deutlich erkennbare verzögerte Fluoreszenz kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits ist die Amplitude A_1 der exponentiellen Zerfallsfunktion, die die verzögerte Fluoreszenz beschreibt, viel geringer als die Amplitude A_2 der exponentiellen Zerfallsfunktion, die die normale Fluoreszenz beschreibt. Deswegen muss das TDI-Dimer-Molekül eine ausreichende Photostabilität aufweisen, damit die verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden kann. Andererseits ist die verzögerte Fluoreszenz von der Lage der Energieniveaus in einem TDI-Dimer-Molekül abhängig, weswegen die Amplitude A_2 und die Lebensdauer $\tau_{fl,2}$ der dazugehörigen exponentiellen Zerfallsfunktion stark variieren können. So wird bei der Fluoreszenzzerfallskurve in Abbildung 7.37a eine verzögerte Fluoreszenz beobachtet, obwohl die Fluoreszenzzerfallskurve in Abbildung 7.37b intensiver ist.

Die Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern des TDI-Dimers (hier wird die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ betrachtet) und des TDI (zum Vergleich) in PMMA und in Zeonex330R befinden sich in darauffolgenden Abbildungen 7.38a-d (TDI-Dimer) und 7.39a-d (TDI). Die Ergebnisse aus diesen Verteilungen werden zusammen mit den

Ergebnissen der Ensemble-Messungen aus Abschnitten 6.2 und 6.5 und den Ergebnissen der Einzelmolekülmessungen von TDI in PMMA aus (33) in Tabelle 7.18 angegeben.

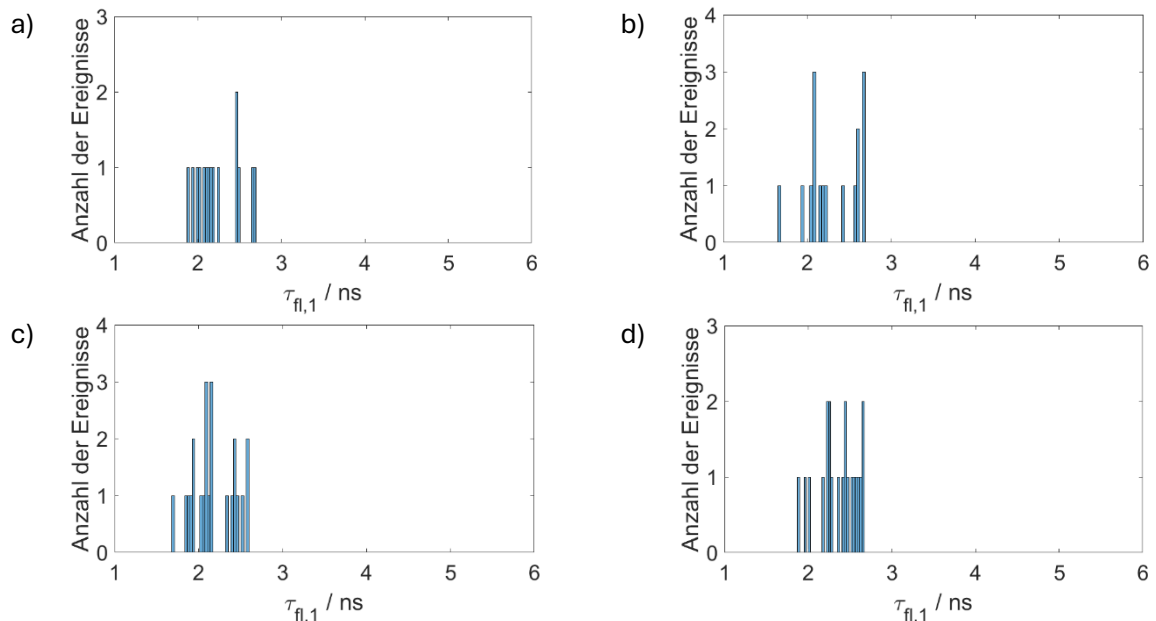


Abbildung 7.38: Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (a: Argon b: Luft) und in Zeonex330R (c: Argon, d: Luft). (Messbedingungen: 594 nm, pw (5 MHz), 4 μ W).

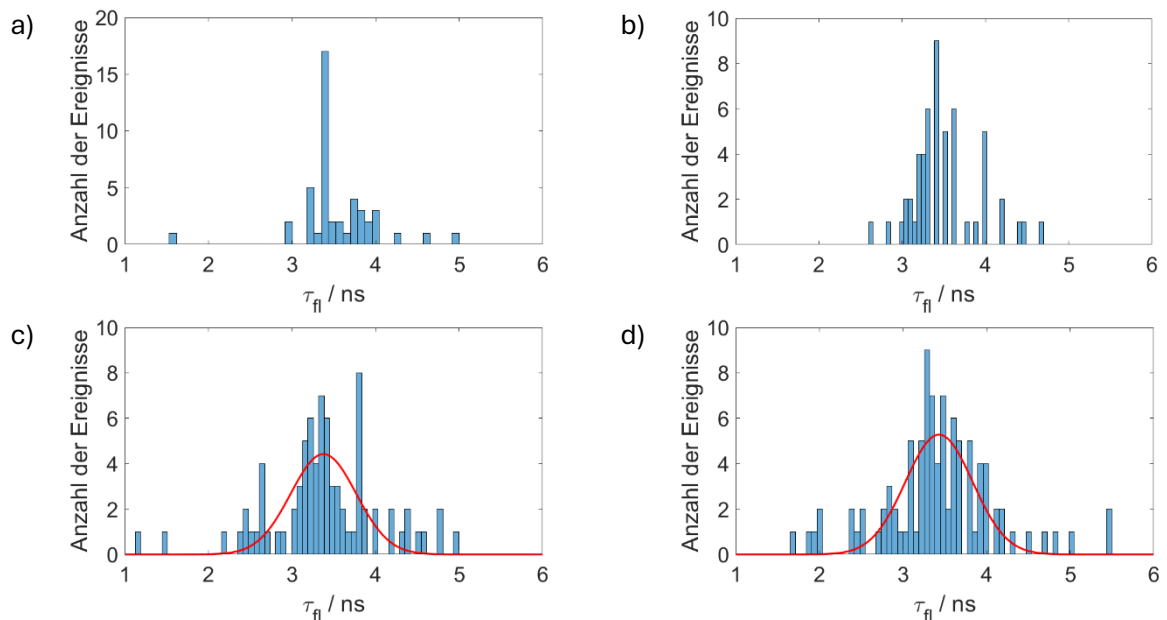


Abbildung 7.39: Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern τ_{fl} der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) sowie in Zeonex330R (c) unter Argon und unter Luft (d) (Messbedingungen (siehe Anhang A.1): 598 nm, pw (20 MHz), 1 μ W).

Tabelle 7.18: Medianwerte sowie Mittelwerte mit Standardabweichungen der Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauern (bei TDI-Dimer die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$) der TDI- und TDI-Dimer-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R mit Ergebnissen der Ensemble-Messungen in Toluol und der TDI/PMMA-Messungen aus (33) als Referenz.

Substanz	Matrix				Referenz	
	τ_{fl} / ns (PMMA)		τ_{fl} / ns (Zeonex330R)		τ_{fl} / ns (Toluol)	τ_{fl} / ns (aus (33))
	Argon	Luft	Argon	Luft		
TDI-Dimer	2,2	2,2	2,1	2,4	2,2	-
TDI	3,4	3,4	3,4±0,3	3,4±0,3	3,3	3,1±0,2

Bei TDI-Dimer stimmt der Mittelwert der Verteilung von $\tau_{fl,1}$ sowohl in PMMA als auch in Zeonex330R unter Luft und unter Argon im Rahmen der verwendeten Einschränkungen (nur Moleküle mit einer Fluoreszenzlebensdauer zwischen 1,5 und 2,7 ns wurden als TDI-Dimer-Moleküle angenommen) gut mit dem entsprechenden Ensemble-Wert überein. Bei den Fluoreszenzzerfallskurven der stabilsten Moleküle wird ebenfalls ein biexponentieller Zerfall beobachtet, der in seiner Form der Ensemble-Fluoreszenzzerfallskurve in Toluol (siehe Abbildung 6.9a) entspricht. Durch Anpassung mit einer biexponentiellen Zerfallsfunktion werden zwei Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ und $\tau_{fl,2}$ bestimmt, wobei wie bei den Ensemble-Messungen $\tau_{fl,1}$ der nichtverzögerten Fluoreszenzlebensdauer und $\tau_{fl,2}$ der verzögerten Fluoreszenz zugeordnet wird. Auf die Lebensdauer $\tau_{fl,2}$ der verzögerten Fluoreszenz wird im nachfolgenden Kapitel 7.4.2 eingegangen.

Als Nächstes wird auf die aus den aus den Photonenankunftszeiten über Korrelationsfunktionen erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten der TDI- und TDI-Dimer-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R eingegangen. Es ist zu beachten, dass bei TDI-Dimer k_{23} -Rate für die Summe der ISC-Rate und der SF-Rate steht (siehe Kapitel 5.2.3). Typische Korrelationsfunktionen eines TDI-Dimer-Moleküls und eines TDI-Moleküls in PMMA und in Zeonex330R werden in den Abbildungen 7.40a-d dargestellt.

Die Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten des TDI-Dimers und des TDI (zum Vergleich) in PMMA und in Zeonex330R befinden sich in darauffolgenden Abbildungen 7.41a-f (k_{23} -Rate des TDI-Dimers), 7.42a-b (k_{31} -Rate des TDI-Dimers), 7.43a-f (k_{23} -Rate des TDI) und 7.44a-b (k_{31} -Rate des TDI). Die Ergebnisse aus diesen Verteilungen werden zusammen mit den Ergebnissen der Ensemble-Messungen aus Abschnitten 6.2 und 6.5 und den Ergebnissen der Einzelmolekülmessungen von TDI in PMMA aus (33) in Tabelle 7.19 angegeben.

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

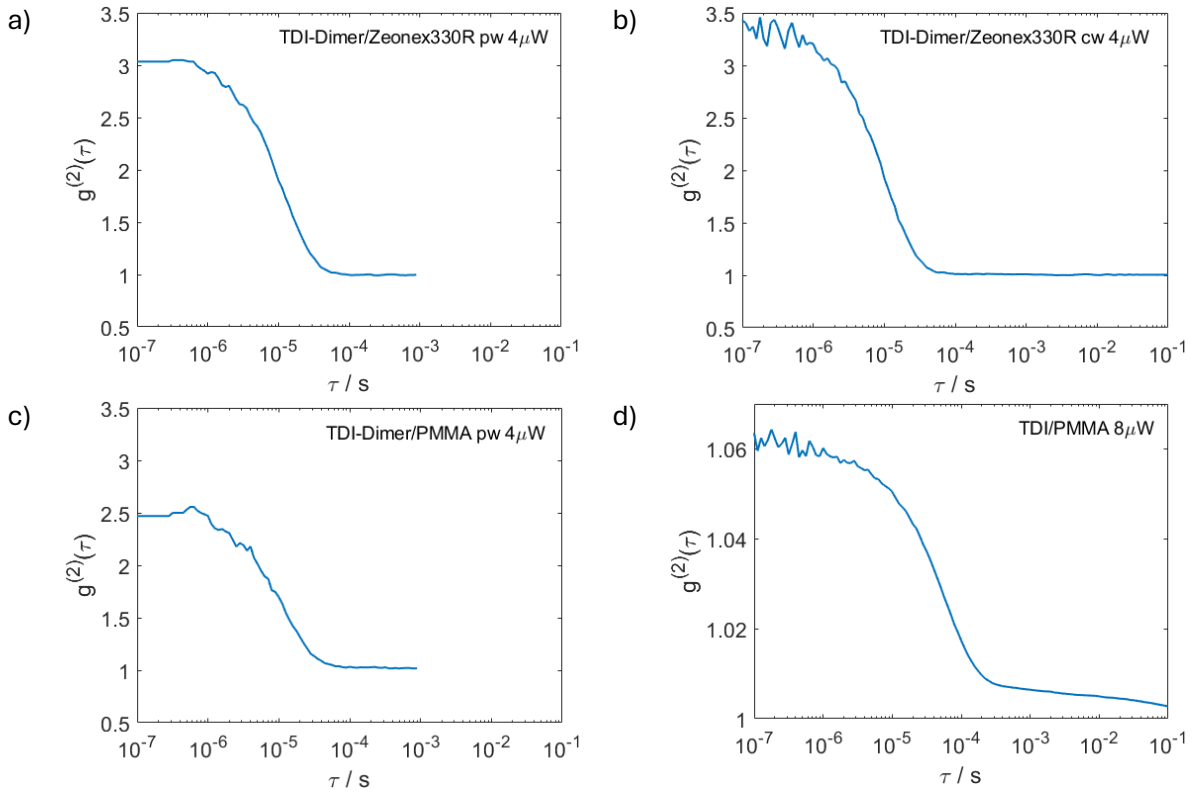


Abbildung 7.40: Beispiel-Korrelationsfunktionen von TDI-Dimer-Molekülen in Zeonex330R (a: pw; b: cw) und in PMMA (c: pw) sowie des TDI-Moleküls in PMMA (d).

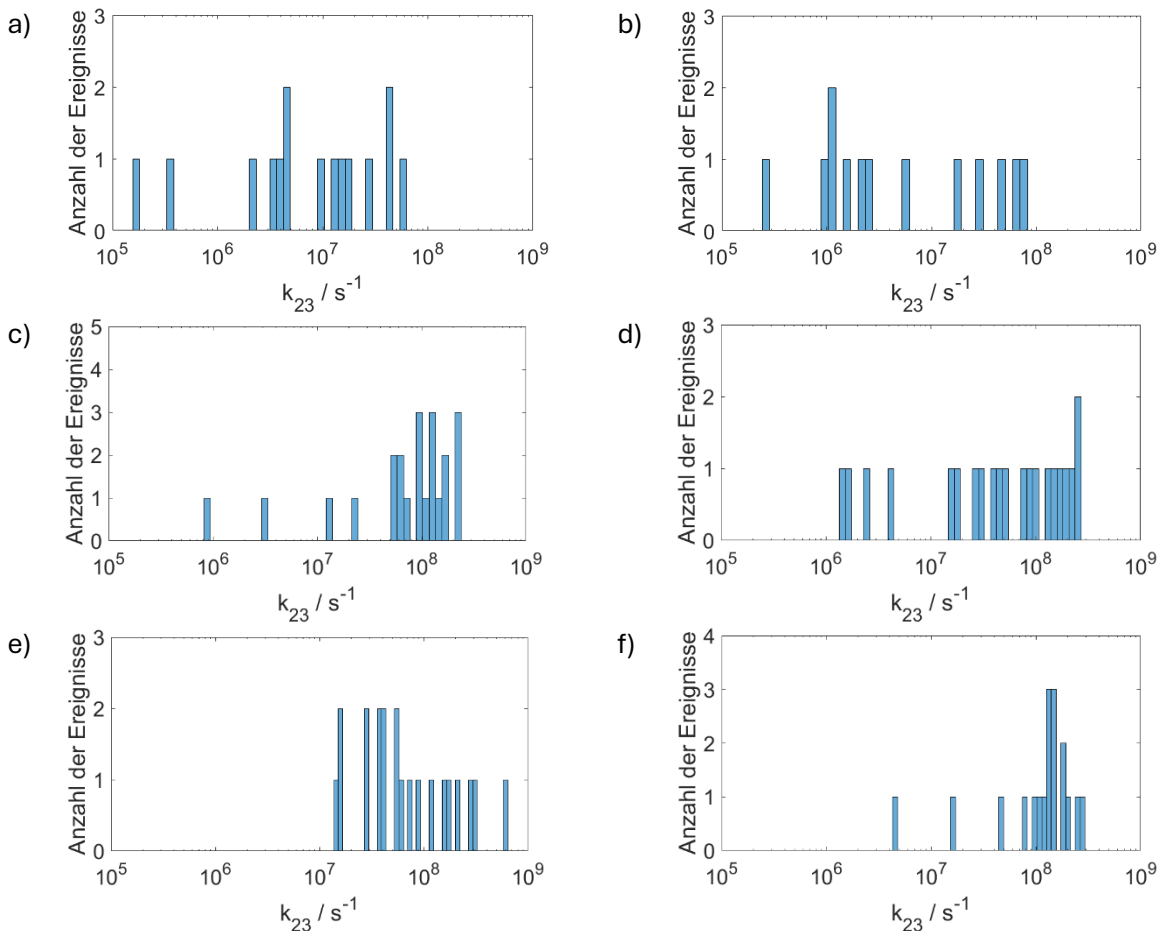


Abbildung 7.41: Verteilungen der k_{23} -Raten der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (a: Argon, b: Luft) und in Zeonex330R (c, e: Argon; d, f: Luft) bei 293 K (Messbedingungen: a-d: 594 nm, pw, (5 MHz), $4\mu\text{W}$; e, f: 594 nm, cw, $4\mu\text{W}$).

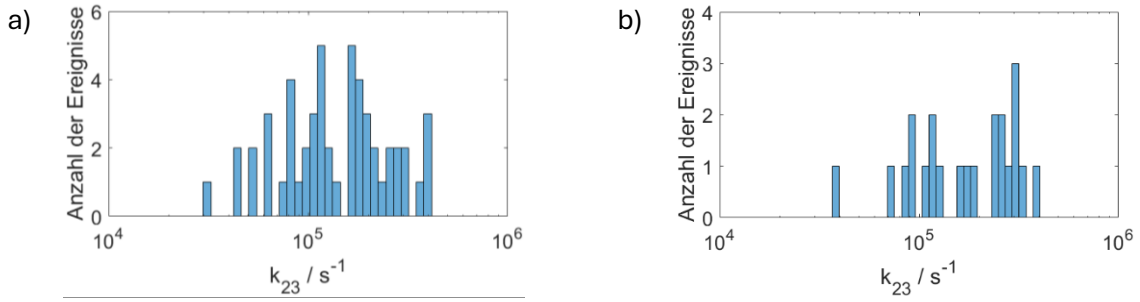


Abbildung 7.42: Verteilungen der k_{23} -Raten der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 8 μ W).

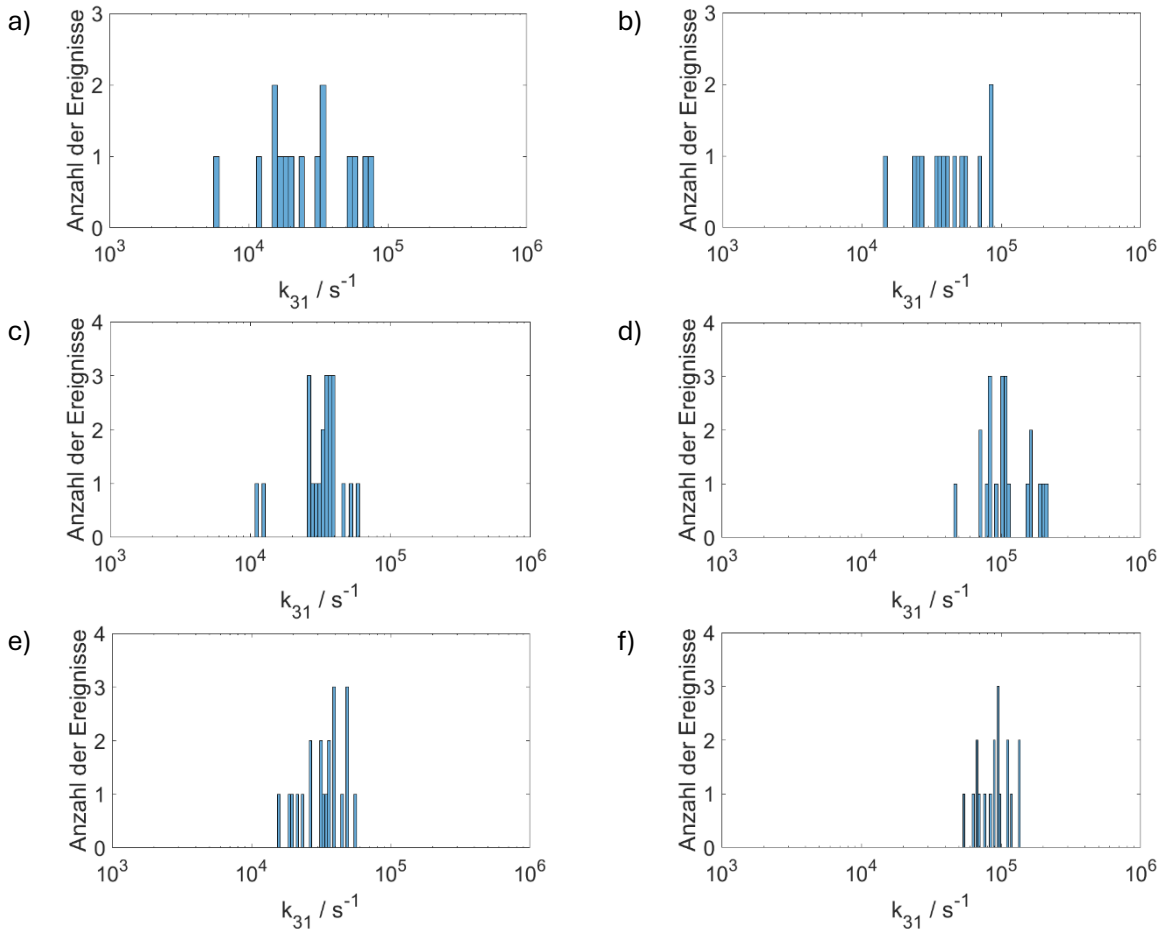


Abbildung 7.43: Verteilungen der k_{31} -Raten der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA (a: Argon, b: Luft) und in Zeonex330R (c, e: Argon; d, f: Luft) bei 293 K (Messbedingungen: a-d: 594 nm, pw, (5 MHz), 4 μ W; e, f: 594 nm, cw, 4 μ W).

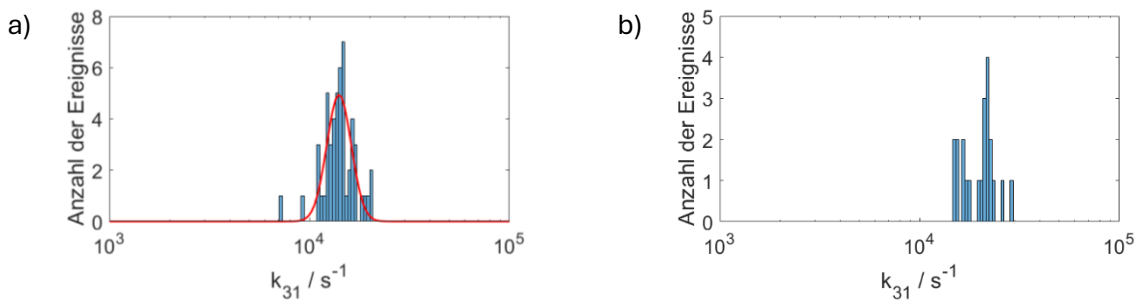


Abbildung 7.44: Verteilungen der k_{31} -Raten der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 8 μ W).

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

Tabelle 7.19: Medianwerte sowie Mittelwerte mit Unter- und Obergrenzen der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der TDI- und TDI-Dimer-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R unter Argon und unter Luft mit dazugehörigen Anregungsraten k_{12} und Ergebnissen der TDI/PMMA-Einzelmoleküluntersuchung aus (33) als Referenz.

Substanz	Messbedingungen	k_{23} / s^{-1}		k_{31} / s^{-1}		k_{12} / s^{-1}
		Argon	Luft	Argon	Luft	
TDI-Dimer	PMMA; pw; 5 MHz; 594 nm; RT; 4 μW	$1,0 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^5$ - $7,3 \cdot 10^5$
	Zeonex330R; pw; 5 MHz; 594 nm; RT; 4 μW	$9,5 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$ - $11,3 \cdot 10^5$
	Zeonex330R; cw; 594 nm; RT; 4 μW	$5,4 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$ - $9,8 \cdot 10^5$
TDI	PMMA; cw; 594 nm; 8 μW	$1,5 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^5$ - $11,9 \cdot 10^5$
		(0,9- $2,5 \cdot 10^5$)		(1,3- $1,6 \cdot 10^4$)	(1,5- $2,3 \cdot 10^4$)	
TDI (aus (33))	PMMA; cw; 647 nm; 3 μW	($7,8 \pm 3,4$) $\cdot 10^4$	($9,3 \pm 4,8$) $\cdot 10^4$	(13 ± 2) $\cdot 10^3$	(16 ± 3) $\cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^6$

TDI-Dimer-Moleküle in PMMA weisen auch eine von der Sauerstoffkonzentration unabhängige k_{23} -Rate, die deutlich über der k_{23} -Rate von TDI liegt. Dabei handelt es sich bei der k_{23} -Rate des TDI-Dimers aber nicht wie bei anderen Molekülen um die Rate k_{ISC} des *intersystem crossing*-Übergangs (ISC-Übergangs), sondern um die Summe der k_{ISC} - und der k_{SF} -Raten. Der Grund hierfür ist, dass beide Übergänge im Modell des 3-Niveau-Systems nicht voneinander getrennt werden können, da sie beide beim TDI-Dimer im angeregten S_1 -Zustand beginnen und im T_1 -Zustand enden. Dabei wird die gemessene k_{23} -Rate maßgeblich von *singlet fission* beeinflusst, da sich bei dieser im Gegensatz zum ISC um einen erlaubten Übergang (Gesamtspin bleibt erhalten) handelt. Wie auch bei TDI und DpNPDI ist die k_{23} -Rate des TDI-Dimers von der Anregungsart (pw oder cw) sowie von der An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs unabhängig. Gleichzeitig ist beim TDI-Dimer die k_{23} -Rate in Zeonex330R um etwa eine Größenordnung höher als im PMMA. Letzteres kann zwei mögliche Ursachen haben. Erstens, durch den Wechsel der Matrix von PMMA zu Zeonex330R wird die Lage der S_1 - und T_1 -Energieniveaus so verändert, dass die k_{23} -Rate zunimmt. Es wurde schon früher erwähnt (in der Einleitung und am Anfang des Kapitels 7), dass die k_{23} - und k_{31} -Rate eines Farbstoffmoleküls empfindlich auf die Molekülumgebung reagieren können. Ob dabei die Rate der SF oder die Rate des ISC oder beide Raten gleichzeitig zunehmen, konnte im Rahmen des 3-Niveau-System-Modells nicht geklärt werden. Zweitens, die Verschiebung der Lage der Energieniveaus könnte

analog dem DpNPDI eine Beteiligung des S_1-T_2 -Übergangs ermöglichen, was die beobachtete k_{23} -Rate ebenfalls erhöhen würde.

Bei TDI in PMMA wird, wie schon im Abschnitt 7.1 erwähnt, kein Einfluss von Sauerstoff auf die mittlere k_{31} -Rate von TDI beobachtet. Bei TDI wurde dieses Verhalten vor vielen Jahren festgestellt und untersucht (33), weswegen auch bei TDI-Dimer zunächst mit einem solchen Verhalten gerechnet wurde. Bei TDI-Dimer in PMMA kann der Einfluss des Sauerstoffs auf die k_{31} -Rate aufgrund der geringen Zahl der ausgewerteten Moleküle nicht eindeutig festgestellt werden. Bei der Messung des TDI-Dimers in Zeonex330R dagegen wird eine eindeutige Zunahme der k_{31} -Rate in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet (sichtbar sowohl bei Medianwerten als auch an den Verteilungen in Abbildungen 7.44c-f), was darauf schließen lässt, dass durch die Dimerisierung der T_1-S_0 -Energieabstand so stark zunimmt, dass er zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ausreicht. Daneben ist die k_{31} -Rate des TDI-Dimers in Zeonex330R sowohl unter Luft als auch unter Argon im Mittel von der Anregungsart (gepulst oder kontinuierlich) unabhängig, was auch zu erwarten ist, denn der damit verbundene (verbotene) T_1-S_0 -Übergang ist nicht von der Anregungsart abhängig.

Als Nächstes werden die Bleichquantenausbeuten des TDI-Dimers und des TDI miteinander verglichen.

Die Verteilungen der Bleichquantenausbeute Y_{bl} des TDI-Dimers befinden sich in darauffolgenden Abbildungen 7.45a bis 7.45d zusammen mit den Verteilungen der Bleichquantenausbeuten des TDI in PMMA unter Luft und unter Argon in den Abbildungen 7.45e und 7.45f als Referenz. Die Medianwerte der Verteilungen der Bleichquantenausbeute Y_{bl} des TDI-Dimers werden in nachfolgender Tabelle 7.20 angegeben.

Bei TDI-Dimer ist die Bleichquantenausbeute Y_{bl} sowohl in Zeonex330R als auch in PMMA unter Argon und unter Luft gleich. Die Photostabilität des TDI-Dimers ist (bei gepulster Anregung) in PMMA größer als Zeonex330R, was damit zusammenhängt, dass die k_{23} -Rate des TDI-Dimers in Zeonex330R viel größer als in PMMA und dabei in beiden Matritzen atmosphärenunabhängig ist. Die k_{31} -Rate nimmt ebenfalls, aber nicht so stark zu, wodurch die Verweilzeit der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R im T_1 -Zustand im Vergleich zu PMMA größer wird. Aufgrund des gleichen Trends bei der mittleren Bleichquantenausbeute und der mittleren k_{23} -Rate wird angenommen, dass der Bleichvorgang beim TDI-Dimer über den T_1 -Zustand verläuft.

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

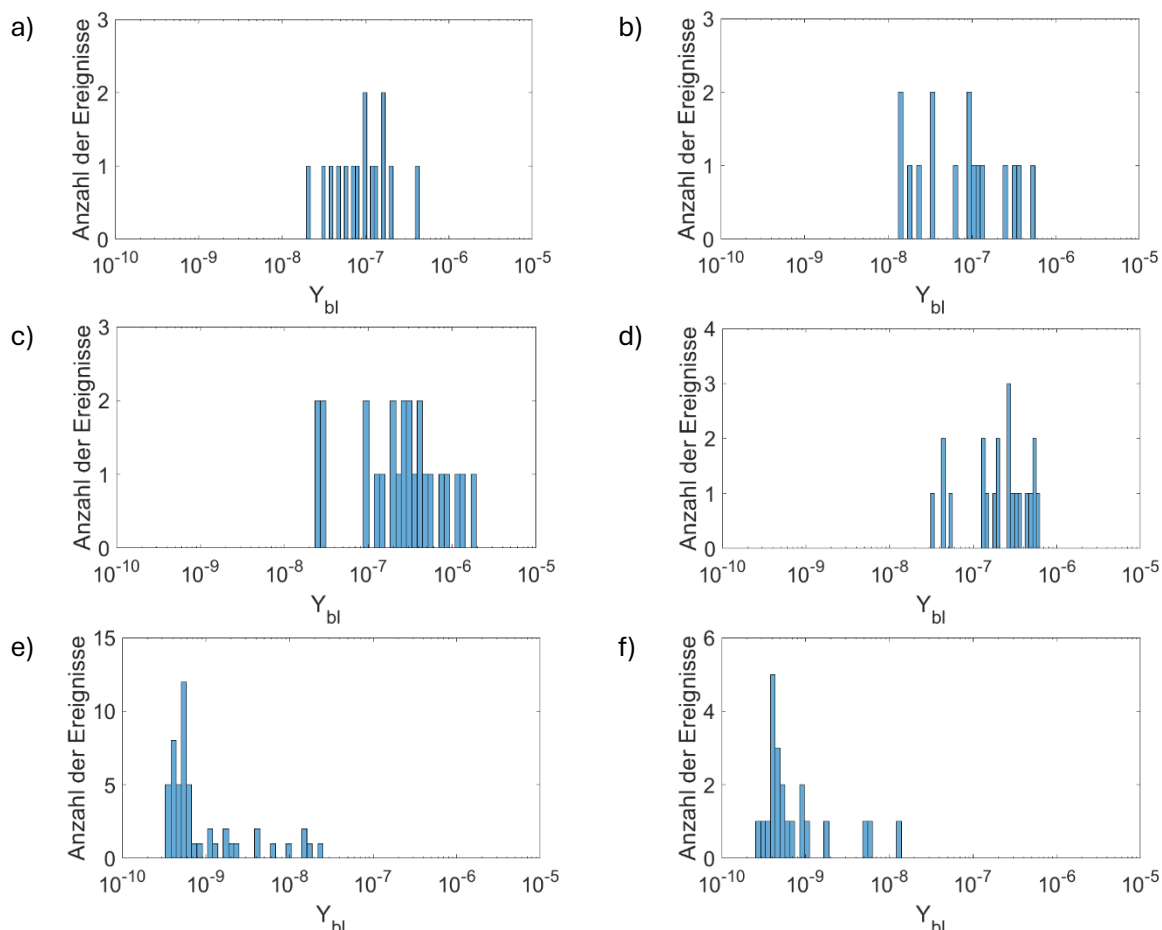


Abbildung 7.45: Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der TDI-Dimer-Moleküle in PMMA unter Argon (a) und unter Luft (b), in Zeonex330R unter Argon (c) und unter Luft (d) (Messbedingungen: 594 nm, pw (5 MHz), 4 μ W) sowie der TDI-Moleküle in PMMA unter Argon (e) und unter Luft (f) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 4 μ W).

Tabelle 7.20: Medianwerte der Verteilungen der Bleichquantenausbeuten Y_{bl} der TDI-Dimer- und TDI-Moleküle in PMMA und in Zeonex330R unter Luft und unter Argon.

Substanz	Messbedingungen	Y_{bl}	
		Argon	Luft
TDI-Dimer	PMMA (pw; 5 MHz; 594 nm; RT; 4 μ W)	$9,6 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$
	Zeonex330R (pw; 5 MHz; 594 nm; RT; 4 μ W)	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
TDI	PMMA (cw; 594 nm; 8 μ W)	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$

Im Vergleich dazu weist das TDI eine um mehrere Größenordnungen geringere mittlere Bleichquantenausbeute auf. Da viele TDI-Moleküle am Ende der Messung noch nicht gebleicht sind, handelt es sich dabei um den oberen Grenzwert und die tatsächliche Bleichquantenausbeute von TDI in PMMA ist bei einer Anregung mit einem Dauerstrichlaser noch geringer. So soll die mittlere Bleichquantenausbeute von TDI in

PMMA unter Luft etwas geringer bei $4,4 \cdot 10^{-10}$ und unter Stickstoff im Bereich von 10^{-11} liegen (96).

Das ist eine unerwartete Beobachtung, da damit die Zunahme der k_{31} -Rate der TDI-Dimer-Moleküle nicht durch den TTA-Mechanismus begründet werden kann. Dieses Verhalten ist untypisch, da die Entstehung von Singulett-Sauerstoff nach dem TTA-Mechanismus zu einer Verringerung der Photostabilität von Farbstoffmolekülen führt.

7.4.2 Ein- und mehrstufiges Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle bei RT-Einzel molekülmessungen

In diesem Kapitel wird das bei Raumtemperatur beobachtete ein- und mehrstufige Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle und die dabei auftretenden Änderungen in den Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzzeit Spuren, Korrelationsfunktionen und Fluoreszenzzerfallskurven an einigen Beispielmolekülen genauer betrachtet.

Generell lassen sich die untersuchten TDI-Dimer-Moleküle in Bezug ihres Bleichverhaltens in zwei Kategorien einteilen: ein- oder mehrstufiges Bleichen. Bei den letzteren weist die zweite Stufe normalerweise eine sprunghafte Intensitätszunahme auf, die mit einer Blauverschiebung, einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer und einer Abnahme der k_{23} -Rate um ca. 2 Größenordnungen einhergeht. Dabei sind die Lage und Form des Fluoreszenzspektrums, die Fluoreszenzlebensdauer sowie die k_{23} - und k_{31} -Raten denen des TDI sehr ähnlich. Deswegen wird davon ausgegangen, dass dabei eines der beiden TDI-Monomere des TDI-Dimers in Folge einer photochemischen Reaktion nicht mehr angeregt werden kann. Infolgedessen wird nur die Fluoreszenz des anderen TDI-Monomers beobachtet. Im Nachfolgenden werden zwei ein- und vier mehrstufig bleichende TDI-Dimer-Moleküle vorgestellt (Fluoreszenzzeit Spur sowie ein Spektrum und eine Korrelationsfunktion für jeden ausgewerteten Bereich der Fluoreszenzzeit Spur).

In den Abbildungen 7.46a-g werden Fluoreszenzzeit Spuren, Fluoreszenzspektren, Korrelationsfunktionen sowie eine Fluoreszenzzerfallskurve mit angepasstem biexponentiellen Zerfall von zwei in Zeonex330R eingebetteten TDI-Dimer-Molekülen, von denen eines mit einem Pulslaser und eines mit einem Dauerstrichlaser angeregt wurde. Die Auswertergebnisse werden in Tabelle 7.21 zusammengefasst.

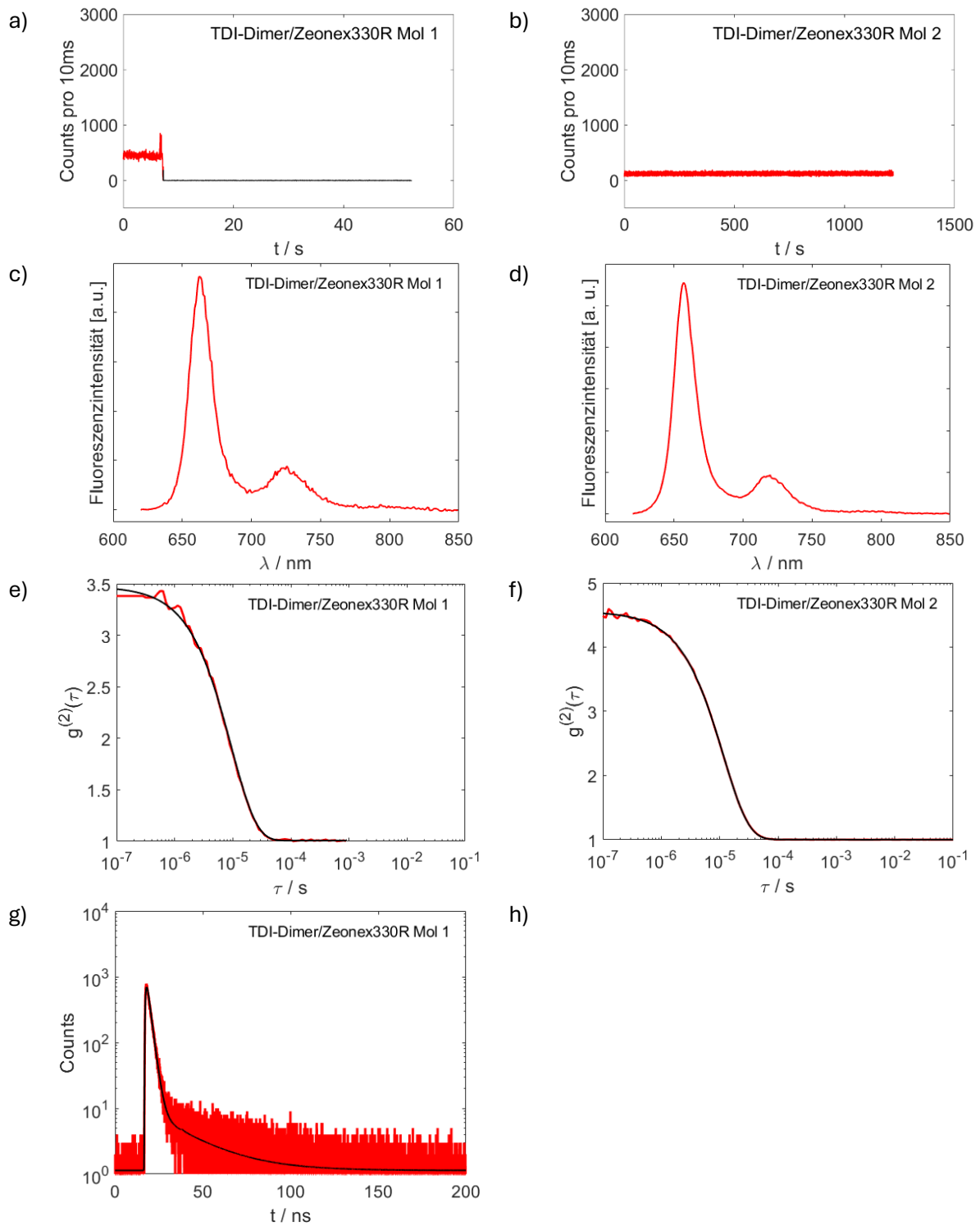


Abbildung 7.46: Fluoreszenzzeitserien (a, b), Fluoreszenzspektren (c, d), Korrelationsfunktionen mit zugehöriger Anpassung (e, f) und Fluoreszenzzerfallskurve (g) zweier einstufig bleichender TDI-Dimer-Moleküle (Messbedingungen: Molekül 1: Zeonex330R, 594 nm, pw (5 MHz), 4 μ W; Molekül 2: Zeonex330R, 594 nm, cw, 4 μ W).

Tabelle 7.21: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , Bandenflächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- und Schwingungsseitenbande, mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$, Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} (wenn Fluoreszenzzerfallskurve, dann auch mit dazugehöriger Amplitude in Klammern), k_{23} - und k_{31} -Raten der beiden in Abbildungen 7.46a-g dargestellten einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküle 1 und 2.

Parameter	Mol 1	Mol 2
λ_{fl} / nm	663	657
A_{HB}/A_{SSB}	3,4	4,4
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts in 10 ms}$	456	124
k_{23} / s^{-1}	$6,4 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^7$
k_{31} / s^{-1}	$3,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
τ_{fl} / ns	2,0 (1101); 23,5 (7,5)	-

Wie aus den Ergebnissen in Abbildungen 7.46a bis 7.46g und Tabelle 7.21 folgt, weisen die einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküle die typischen Eigenschaften von TDI-Dimer wie ein hohes Haupt-zu-Schwingungsseitenbanden-Intensitäts- und Flächenverhältnis, hohe k_{23} -Raten im Bereich von etwa 10^8 s^{-1} sowie hohen Kontrast der Korrelationsfunktion bis zum Bleichzeitpunkt oder Ende der Messung auf. Die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ liegt bei etwa 2 ns, was deutlich unterhalb der Fluoreszenzlebensdauer von TDI liegt und eher der Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,1}$ des TDI-Dimers entspricht. Die mittlere Fluoreszenzintensität bleibt bis zum Bleichen konstant und ist für jedes der beiden TDI-Dimer-Moleküle unterschiedlich stark.

Die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ beträgt mehr als das Zehnfache von $\tau_{fl,1}$ und weist eine um 2-3 Größenordnungen geringere Amplitude auf (siehe Tabelle 7.21), weswegen sie wie die entsprechende Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer (ebenfalls als $\tau_{fl,2}$ bezeichnet) der verzögerten Fluoreszenz zugeordnet wird. Dass die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ deutlich von dem entsprechenden Ensemble-Wert abweicht, kann auf zwei Gründe zurückzuführen werden. Erstens, die Umgebung der Farbstoffmoleküle ist bei beiden Messungen unterschiedlich, denn die Ensemble-Messung wurde in Toluol durchgeführt, während für die Einzelmolekülmessungen die Farbstoffmoleküle in eine feste Matrix eingebettet wurden. Zweitens, die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ ist ein Mittelwert über viele TDI-Dimer-Moleküle, während die bei Einzelmolekülmessungen erhaltene Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ für ein einzelnes TDI-Dimer-Molekül gilt. Solange der Anteil der verzögerten Fluoreszenz bei in eine Matrix eingebetteten TDI-Dimer-Moleküle konstant bleibt, wird die verzögerte Fluoreszenz eher bei Molekülen mit einer geringeren $\tau_{fl,2}$ beobachtet, da dabei die Amplitude A_2 der verzögerten Fluoreszenz größer ist, wie dies bei den Fluoreszenzzerfallskurven des TDI-Dimers in Toluol und in Chlorbenzol beobachtet werden kann (siehe Abbildungen 6.9a und 6.9b im Abschnitt 6.5).

Nun wird auf die mehrstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküle eingegangen. In den Abbildungen 7.47a-e, 7.48a-e, 7.49a-g und 7.50a-g die Fluoreszenzzeitspuren,

Fluoreszenzspektren und Korrelationsfunktionen von vier zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Molekülen in Zeonex330R (je zwei TDI-Dimer-Moleküle mit kontinuierlicher Anregung und gepulster Anregung) dargestellt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden in Tabellen 7.22-7.25 zusammengefasst.

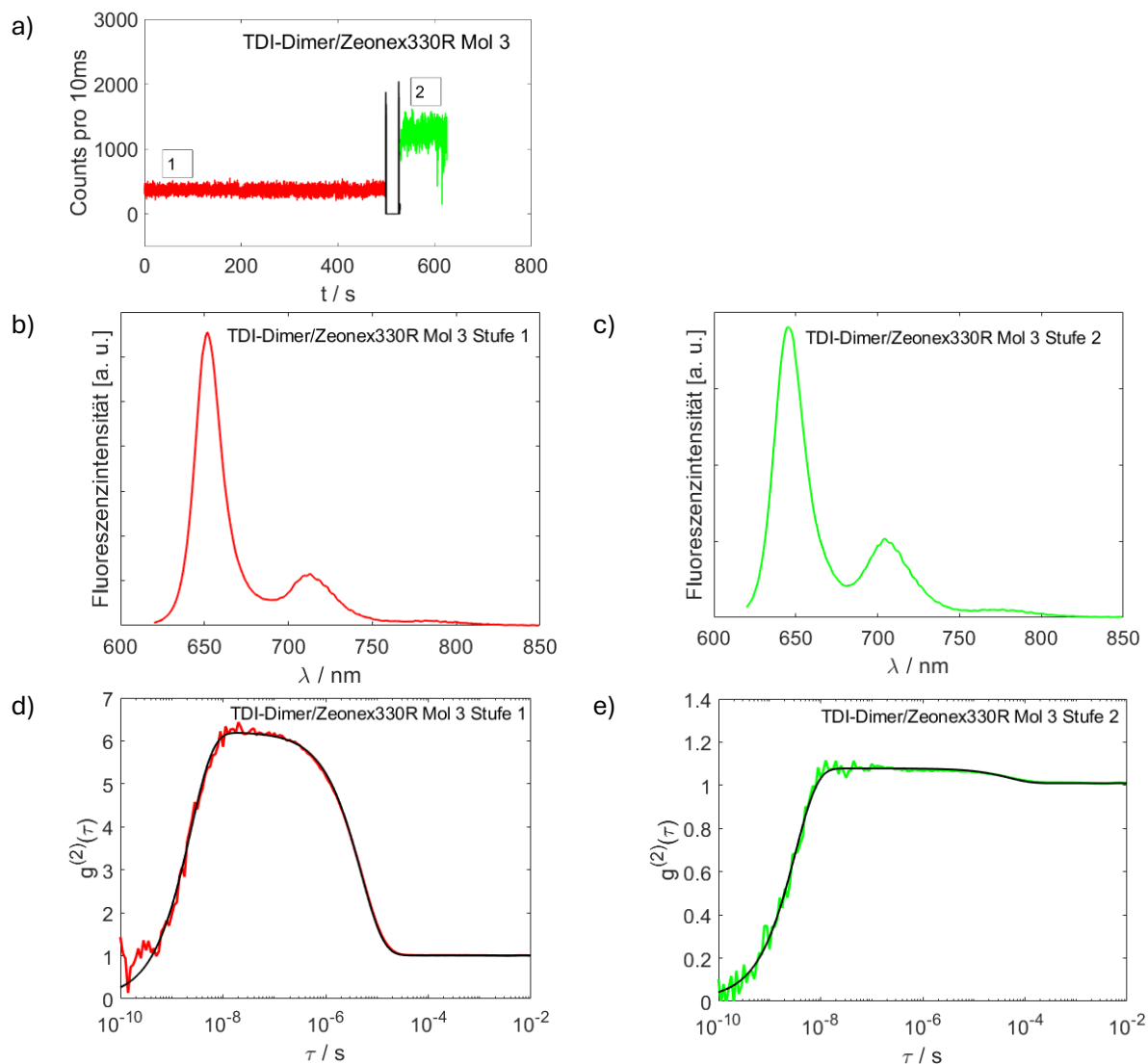


Abbildung 7.47: Fluoreszenzzeitspur (a) sowie Fluoreszenzspektren (b, c) und Korrelationsfunktionen mit zugehöriger Anpassung (d, e) eines zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls (Messbedingungen: Molekül 3: Zeonex330R, cw, 4 μ W). Farbmarkierung: rot: TDI-Dimer, grün: Folgeprodukt (TDI).

Tabelle 7.22: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , Bandenflächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- und Schwingungsseitenbande, mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$, Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , k_{23} - und k_{31} -Rate der beiden Stufen des in Abbildungen 7.47a-e dargestellten zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 3.

Parameter	Mol 3 (1 Stufe)	Mol 3 (2 Stufe)
λ_{fl} / nm	652	646
A_{HB}/A_{SSB}	3,8	2,9
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts in 10 ms}$	379	1273
k_{23} / s^{-1}	$1,2 \cdot 10^8$	$9,3 \cdot 10^5$
k_{31} / s^{-1}	$3,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
$\tau_{fl} / \text{ns (aus } g^{(2)}(\tau) \text{)}$	2,4	3,2

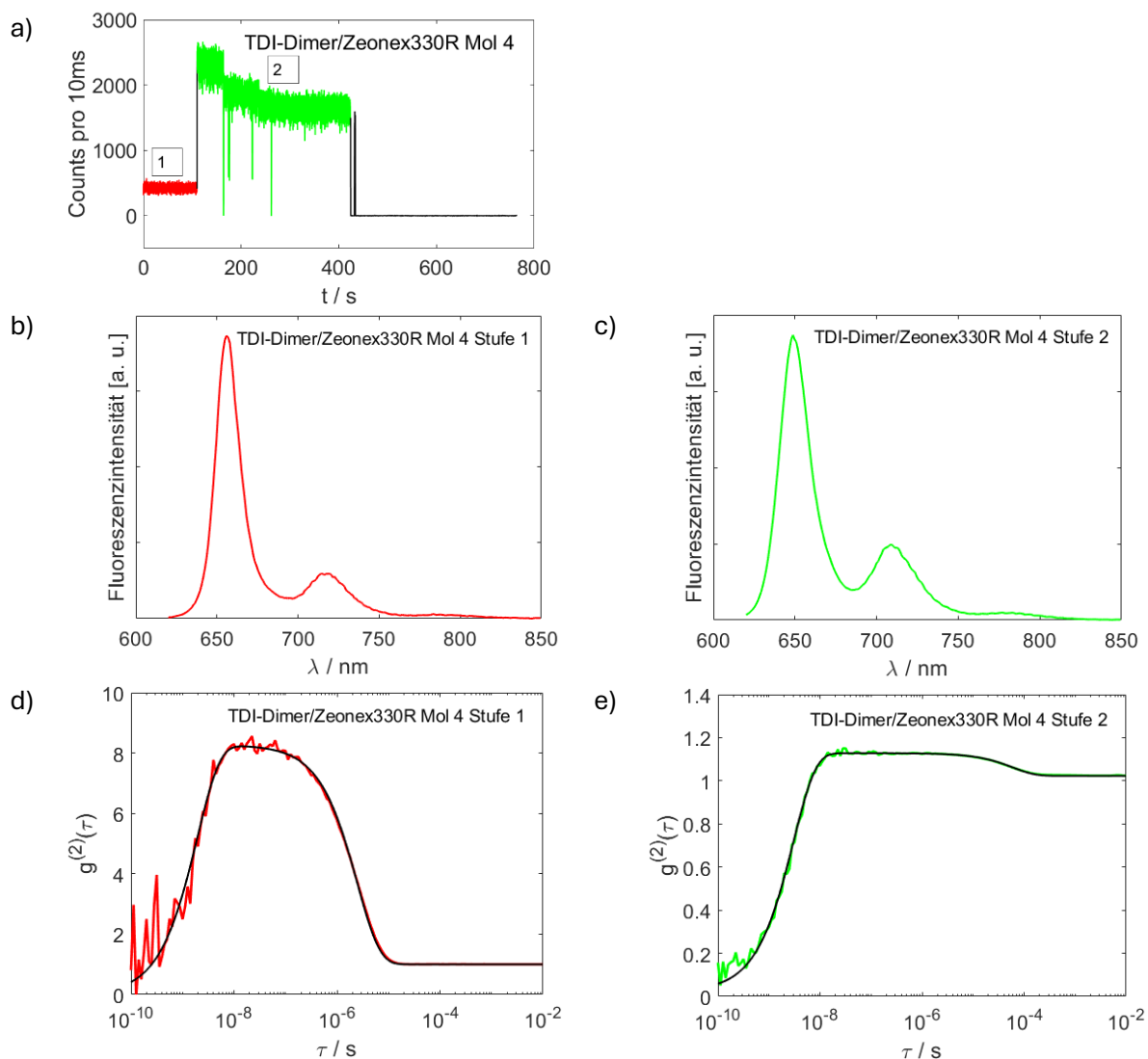


Abbildung 7.48: Fluoreszenzzeitspur (a) sowie Fluoreszenzspektren (b, c) und Korrelationsfunktionen mit zugehöriger Anpassung (d, e) eines zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls (Messbedingungen: Molekül 4: Zeonex330R, cw, 4 μ W). Farbmarkierung: rot: TDI-Dimer, grün: Folgeprodukt (TDI).

Tabelle 7.23: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , Bandenflächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- zu Schwingungsseitenbande, mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$, Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , k_{23} - und k_{31} -Rate der beiden Stufen des in Abbildungen 7.48a bis 7.48e dargestellten zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 4.

Parameter	Mol 4 (1 Stufe)	Mol 4 (2 Stufe)
λ_{fl} / nm	656	649
A_{HB}/A_{SSB}	3,9	2,8
$\langle I_{fl} \rangle$ / cts in 10 ms	436	1858
k_{23} / s ⁻¹	$2,2 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^5$
k_{31} / s ⁻¹	$4,9 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
τ_{fl} / ns (aus $g^{(2)}(\tau)$)	2,0	3,1

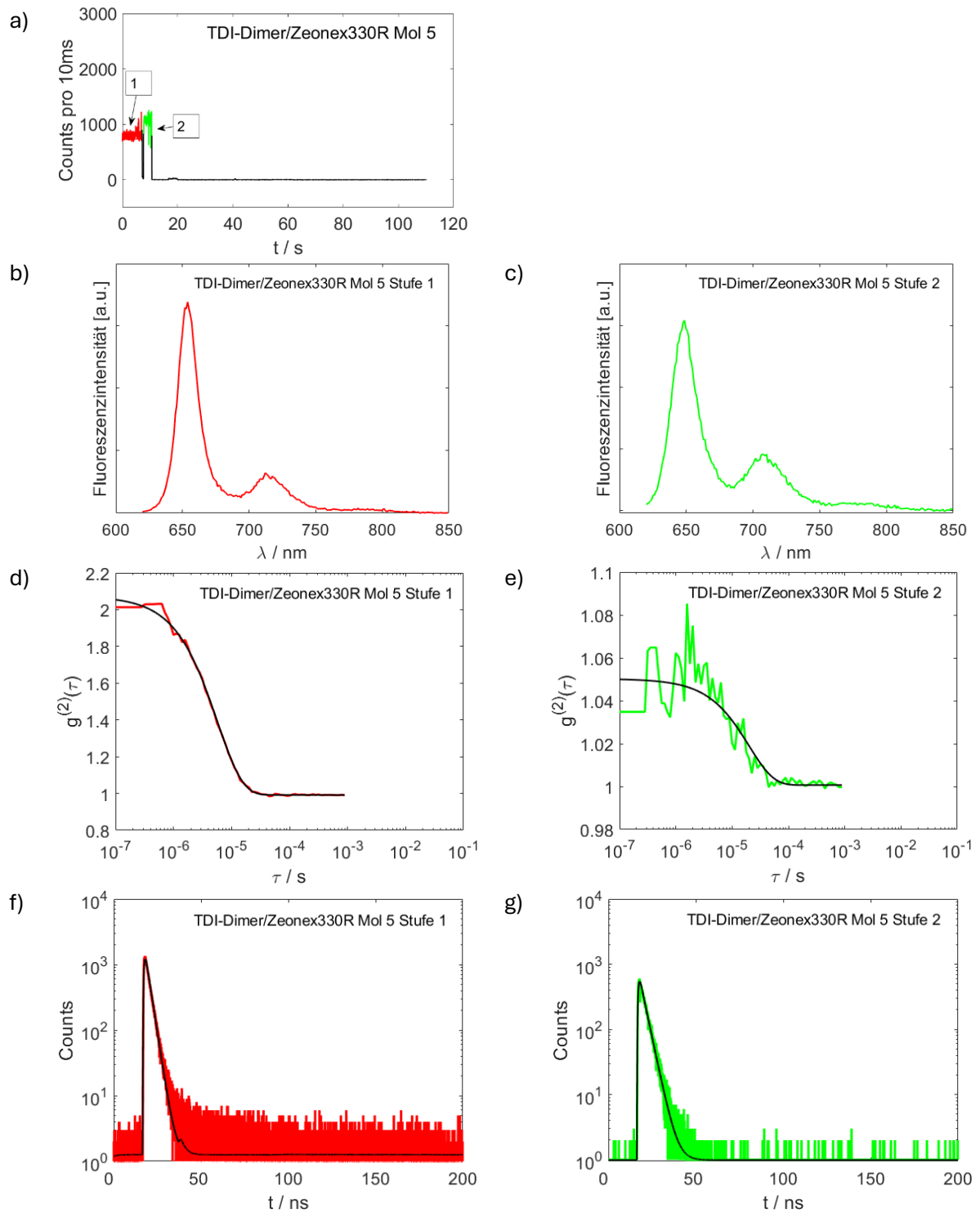


Abbildung 7.49: Fluoreszenzzeitspur (a), Fluoreszenzspektrum (b, c), gefittete Korrelationsfunktionen (d, e) und Fluoreszenzzerfallskurven (f, g) eines zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls (Messbedingungen: Molekül 5; Zeonex330R, pw (5 MHz), 4 μ W). Farbmarkierung: rot: TDI-Dimer, grün: Folgeprodukt (TDI).

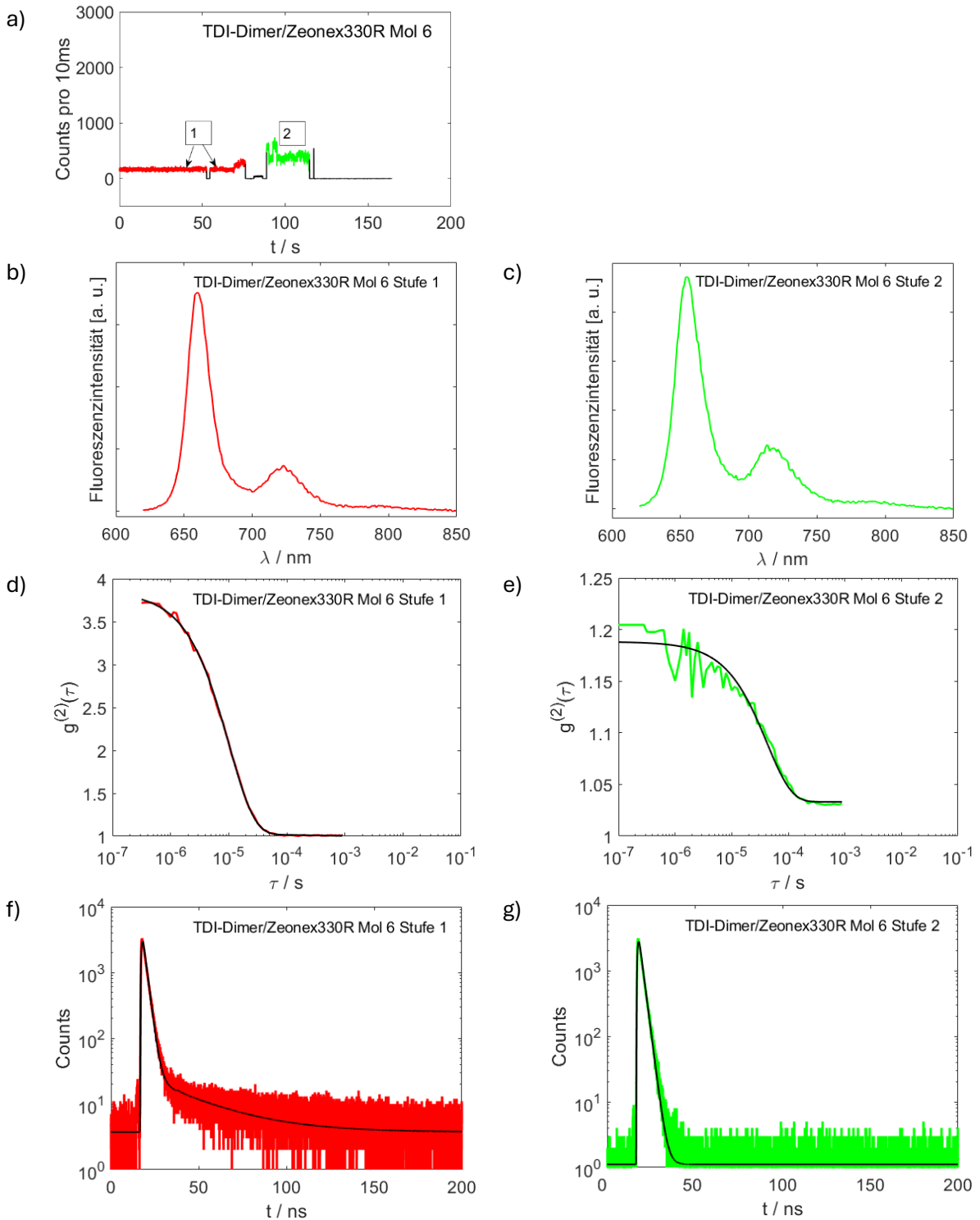


Abbildung 7.50: Fluoreszenzzeitspur (a), Fluoreszenzspektrum (b, c), gefittete Korrelationsfunktionen (d, e) und Fluoreszenzzerfallskurven (f, g) eines zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls (Messbedingungen: Molekül 6; Zeonex330R, pw (5 MHz), $4 \mu\text{W}$). Farbmarkierung: rot: TDI-Dimer, grün: Folgeprodukt (TDI).

7. Einzelmolekül-Charakterisierung

Tabelle 7.24: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , Bandenflächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- und Schwingungsseitenbande, mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$, Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} (wenn Fluoreszenzzerfallskurve, dann auch mit dazugehöriger Amplitude in Klammern), k_{23} - und k_{31} -Rate der beiden Stufen des in Abbildungen 7.49a-g dargestellten zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 5.

Parameter	Mol 5 (1 Stufe)	Mol 5 (2 Stufe)
λ_{fl} / nm	654	648
A_{HB}/A_{SSB}	3,5	2,3
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts in 10 ms}$	820	1075
k_{23} / s^{-1}	$7,4 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$
k_{31} / s^{-1}	$8,4 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$
τ_{fl} / ns	2,5 (1757)	3,4 (729)

Tabelle 7.25: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , Bandenflächenverhältnis A_{HB}/A_{SSB} der Haupt- und Schwingungsseitenbande, mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$, Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} (wenn Fluoreszenzzerfallskurve, dann auch mit dazugehöriger Amplitude in Klammern), k_{23} - und k_{31} -Rate der beiden Stufen des in Abbildungen 7.50a-g dargestellten zweistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 6.

Parameter	Mol 6 (1 Stufe)	Mol 6 (2 Stufe)
λ_{fl} / nm	661	656
A_{HB}/A_{SSB}	3,1	2,3
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts in 10 ms}$	174	415
k_{23} / s^{-1}	$9,0 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^6$
k_{31} / s^{-1}	$2,6 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
τ_{fl} / ns	2,0 (4513); 29,7 (22)	2,1 (4053)

Bei den mehrstufig bleichenden TDI-Dimer-Molekülen werden in der ersten Phase (in den Fluoreszenzzeitpuren rot markiert) die für das TDI-Dimer typischen Eigenschaften wie der hohe Kontrast der Korrelationsfunktion beobachtet. Im Gegensatz zu einstufig bleichenden Molekülen weisen sie aber eine sprunghafte Zunahme der Fluoreszenzintensität (um das 3- bis 4-Fache), die gleichzeitig mit einer Blauverschiebung von mehreren nm und einer starken Abnahme des Haupt-zu-Seitenbande-Flächenverhältnisses in den Fluoreszenzspektren sowie einer sprunghaften Abnahme der k_{23} -Rate (von ca. 10^8 s^{-1} auf ca. 10^6 s^{-1}) und einer weniger stark ausgeprägten, aber dennoch merklichen Abnahme der k_{31} -Rate auf. Die Lage und Form der Fluoreszenzspektren sowie die Werte der k_{23} - und der k_{31} -Raten in der zweiten Stufe deuten darauf hin, dass es sich hier um die Fluoreszenz eines der beiden TDI-Monomere handelt. Bei mehrstufig bleichenden TDI-Dimer-Molekülen bleichen die beiden TDI-Monomere also nicht zusammen, sondern nacheinander.

Nun wird auf die in Abbildung 7.51 dargestellte Populationsdynamik des TDI-Dimers in Chlorbenzol aus (4) und deren Ähnlichkeiten mit der Korrelationsfunktion eines TDI-Dimer-Moleküls eingegangen.

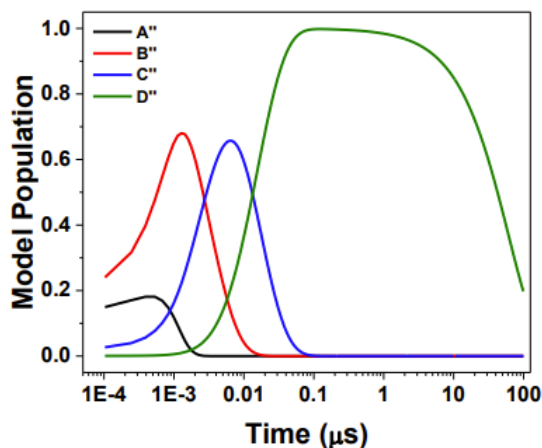


Abbildung 7.51: Populationsdynamik des TDI-Dimers in Chlorbenzol aus (4), die mit Hilfe der globalen Analyse unter Verwendung des $A'' \rightarrow B'' \rightarrow C'' \rightarrow D'' \rightarrow \text{GZ}$ -Modells (GZ=Grundzustand) aus den nsTA-Messdaten erhalten wurde.

Die in Abbildung 7.51 dargestellte Populationsdynamik wurde mit Hilfe der globalen Analyse unter Verwendung des auf Folgereaktionen basierenden $A'' \rightarrow B'' \rightarrow C'' \rightarrow D'' \rightarrow \text{GZ}$ -Modells (GZ=Grundzustand) aus den nsTA-Messdaten (nsTA: *nanosecond transient absorption*) erhalten. Dabei werden dem Zustand C'' ein reiner (T_1T_1)-Zustand und dem Zustand D'' ein dissoziierter Triplet T_1 zugeordnet. Zustände A'' und B'' zeichnen sich durch unterschiedliche Anteile der S_1S_0 -, (T_1T_1)- und charge transfer-Zustände aus. Letzterer kommt nur im Zustand B'' vor.

Es ist auch interessant, dass die Populationskurve der Spezies D'' (T_1 -Zustand) bei TDI-Dimer in Chlorbenzol eine Ähnlichkeit zu der Form der Korrelationsfunktionen des TDI-Dimers in Zeonex330R in Abbildungen 7.47d und 7.48d aufweist.

In beiden Fällen lässt sich die Kurve über eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen beschreiben:

$$F(\tau) = -C_1 \cdot e^{s_1\tau} + C_2 \cdot e^{s_2\tau} + D \quad (7.1)$$

mit C_1 , C_2 , s_1 , s_2 und D als Fitparametern, welche in beiden Fällen unterschiedlich sind.

Der Grund liegt darin, dass unterschiedliche Größen gemessen werden. Die Parameter der kinetischen Modelle gehen unterschiedlich in die Amplituden und die Zerfallsraten in Formel 7.1 ein, abhängig davon, ob diese Formel eine Korrelationsfunktion oder den Verlauf der Populationsdynamik beschreibt.

Insgesamt wurde bei 34 TDI-Dimer-Molekülen ein mehrstufiges Bleichverhalten beobachtet. Dieses Verhalten tritt bei gepulster Anregung bevorzugt unter Argon auf, während bei cw-Anregung die Wahrscheinlichkeit des Auftretens unter Luft und unter Argon in etwa gleich ist. Das Bleichen läuft bei diesen 34 Molekülen bevorzugt (25 aus 34) unter Bildung eines TDI-ähnlichen Photoprodukts (als „TDI“ bezeichnet) ab, welcher sich

gegenüber TDI-Dimer vor allem durch stark gesunkene (um mehr als eine Größenordnung) k_{23} -Rate, deutlich gesunkenen Kontrast der Korrelationsfunktion sowie ein deutlich niedrigeres A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnis auszeichnet. In 12 von 25 Fällen wird noch eine in manchen Fällen reversible Weiterreaktion zu einem nicht definierbaren Folgeprodukt beobachtet, das sich von „TDI“ nur anhand des Fluoreszenzspektrums unterscheiden lässt. Das Fluoreszenzspektrum des Folgeprodukts weist im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum des „TDI“ eine viel breitere Hauptbande und eine Rotverschiebung im zweistelligen nm-Bereich auf. Eine Rückkehr zum TDI-Dimer wurde nur selten (in 2 von 34 Fällen) beobachtet und wird anhand der hohen k_{23} -Rate und dem ebenfalls hohen Kontrast der Korrelationsfunktion festgestellt.

7.4.3 Messungen im flüssigen Helium bei 1,3 K: TDI-Dimer in Zeonex330R

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der Einzelmolekülmessungen des TDI-Dimers in Zeonex330R im flüssigen Helium bei 1,3 K eingegangen.

Das TDI-Dimer wurde bei 1,3 K eingebettet in Zeonex330R im flüssigen Helium mit einem Dauerstrichlaser (800 μ W) untersucht. Da Anregung mit einem Dauerstrichlaser erfolgte und die Fluoreszenzspektren der TDI-Moleküle bei 1,3 K eine Linienform aufwiesen, wurden die TDI-Dimer-Moleküle anhand ihres großen Kontrasts unterschieden. Typische Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzzeitpuren und Korrelationsfunktionen der im flüssigen Helium untersuchten TDI-Dimer-Moleküle befinden sich im nachfolgenden Kapitel 7.4.4, in welchem das Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle bei 1,3 K untersucht wird.

In der nachfolgenden Abbildung 7.52a befindet sich die Verteilung der Maxima der Nullphononenlinien der Fluoreszenzspektren der bei 1,3 K untersuchten TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R. Als Referenz dazu wird in Abbildung 7.52b die Verteilung der Maxima der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der bei Raumtemperatur untersuchten TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R. Die Ergebnisse aus den Verteilungen werden in Tabelle 7.26 zusammengefasst.

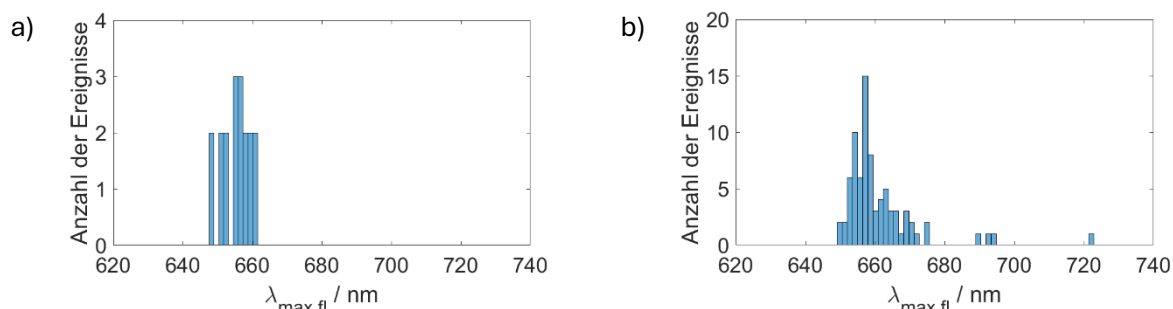


Abbildung 7.52: Verteilungen der Maxima der Nullphononenlinie der Fluoreszenzspektren der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R bei 1,3 K (a) sowie der TDI-Moleküle in Zeonex330R bei Raumtemperatur als Referenz (b) (Messbedingungen: 594 nm, cw, 800 μ W, 1,3 K (a); 594 nm, cw und pw (5 MHz), 4 μ W, Luft und Argon (b)).

Tabelle 7.26: Medianwert der Verteilung des Maximums $\lambda_{max,fl}$ der Nullphononenlinie der Fluoreszenzspektren der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R bei 1,3 K sowie der Medianwert der Verteilung des Maximums der Hauptbande der Fluoreszenzspektren der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R bei Raumtemperatur als Referenz.

Substanz	Matrix	$\lambda_{max,fl}$ / nm (Zeonex330R; 1,3 K, fl. Helium)	$\lambda_{max,fl}$ / nm (Zeonex330R; Luft und Argon)
TDI-Dimer		656	658

Das Maximum der Nullphononenlinie der in Zeonex330R bei 1,3 K untersuchten TDI-Dimer-Moleküle ist im Mittel um etwa 2 nm oder 46 cm^{-1} gegenüber dem Maximum der Hauptbande des Fluoreszenzspektrums der in gleicher Matrix, aber bei Raumtemperatur untersuchten TDI-Dimer-Moleküle blauverschoben. Dieser Unterschied liegt im Bereich des Abstands von 20-200 cm^{-1} zwischen Nullphononenlinie und der phononischen Seitenbande, welcher schon im Kapitel 2.1.1 angegeben wurde. Während die Nullphononenlinie im Fluoreszenzspektrum bei Messungen im flüssigen Helium dominiert und die phononische Seitenbande dominiert Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur-Messungen (116).

Als Nächstes wird auf die aus den Korrelationsfunktionen der TDI-Dimer-Moleküle erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten eingegangen. Genauso wie bei Korrelationsfunktionen der TDI-Moleküle wird auch bei Korrelationsfunktionen der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R bei Messungen im flüssigen Helium ein biexponentieller Zerfall beobachtet (56). Daher werden pro Molekül auch zwei k_{23} - ($k_{23,A}$ und $k_{23,B}$) sowie zwei k_{31} -Raten ($k_{31,A}$ und $k_{31,B}$) erhalten. Dabei wird hier genauso wie bei TDI angenommen, dass die Raten des Zustands A schneller sind als die Raten des Zustands B. Die Begründung hierfür wird in den Kapiteln 2.1.4 (4-Niveau-System) und 5.2.3 (Beteiligung von SF am 3-Niveau-System) angegeben.

Die Verteilungen der k_{23,A^-} , k_{23,B^-} , k_{31,A^-} und k_{31,B^-} -Raten befinden sich in Abbildungen 7.53a-d. Als Referenz dazu werden Verteilungen der k_{23^-} - und k_{31^-} -Raten der bei Raumtemperatur untersuchten TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R angegeben. Die aus den Verteilungen erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 7.27 angegeben.

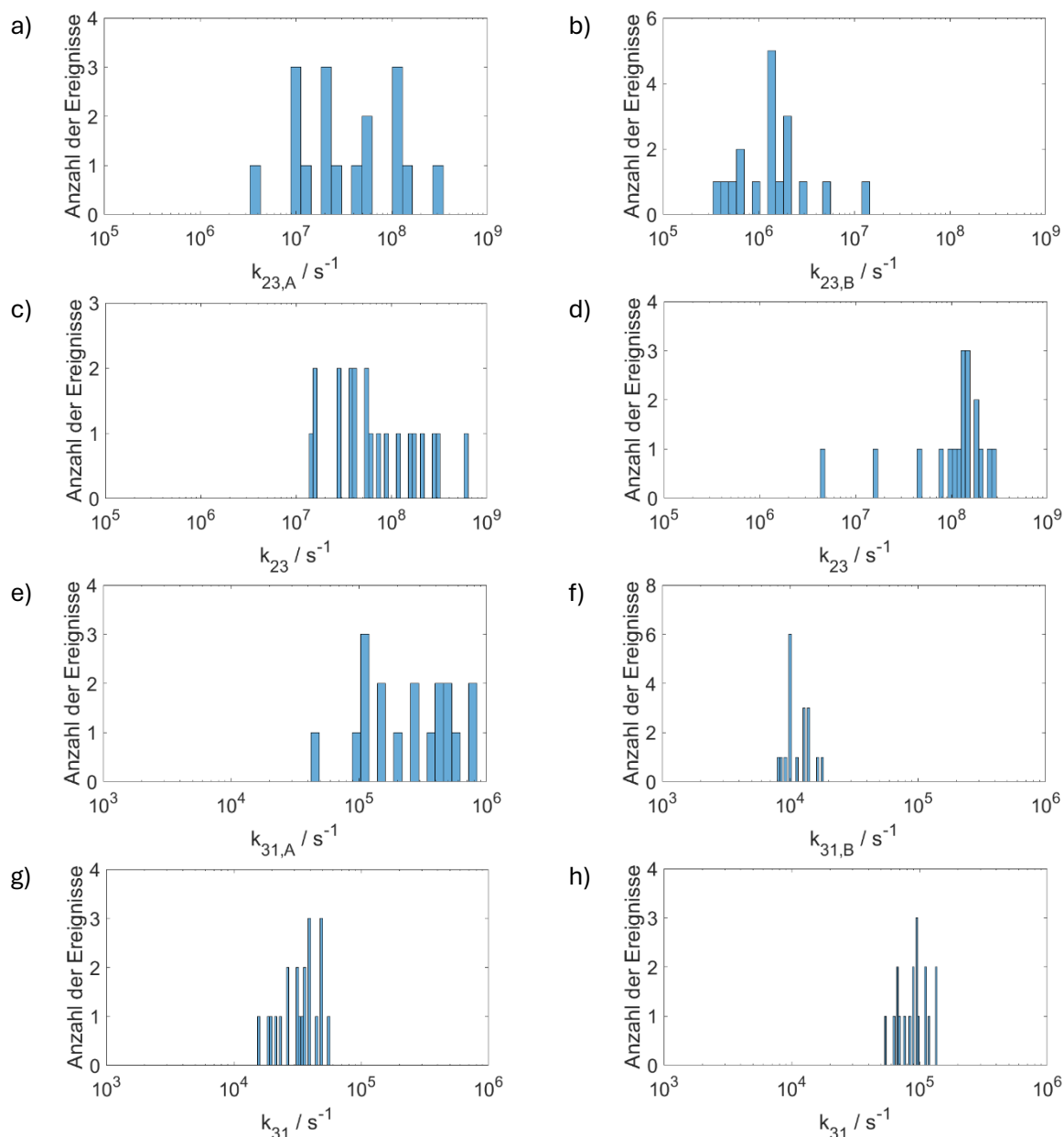


Abbildung 7.53: Verteilungen der k_{23,A^-} (a), k_{23,B^-} (b), k_{31,A^-} (e) und k_{31,B^-} -Raten (f) der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R im flüssigen Helium bei 1,3 K (Messbedingungen: 594 nm, cw, 800 μ W). Als Referenz dienen die Verteilungen der k_{23^-} - (c: Argon, d: Luft) und k_{31^-} -Raten (g: Argon, h: Luft) der bei Raumtemperatur untersuchten TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R (Messbedingungen: 594 nm, cw, 4 μ W).

Tabelle 7.27: Medianwerte der Verteilungen der k_{23} - und k_{31} -Raten der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R mit dazugehörigen Anregungsraten k_{12} und den dazugehörigen Ergebnissen der Einzelmolekül-Messungen der TDI-Dimer-Moleküle in Zeonex330R bei Raumtemperatur als Referenz.

Substanz	Messbedingungen	k_{23} / s^{-1}		k_{31} / s^{-1}		k_{12} / s^{-1}
		Argon	Luft	Argon	Luft	
TDI-Dimer	Zeonex330R; cw; 594 nm; RT; 4 μW	$5,4 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$ - $9,8 \cdot 10^5$
	Zeonex330R; Helium; cw; 594 nm; 1,3 K; 800 μW	$2,5 \cdot 10^7$ (A)	-	$2,6 \cdot 10^5$ (A)	-	$25,4 \cdot 10^5$ - $49,6 \cdot 10^5$
		$1,4 \cdot 10^6$ (B)	-	$1,1 \cdot 10^4$ (B)	-	

Aus den in Tabelle 7.27 angegebenen Ergebnissen folgt, dass die mittlere $k_{23,A}$ - bzw. die mittlere $k_{31,A}$ -Rate des Zustands A das etwa 10-20-fache der mittleren $k_{23,B}$ - bzw. der mittleren $k_{31,B}$ -Rate des Zustands B der in Zeonex330R eingebetteten TDI-Dimer-Moleküle betragen, was gut mit den von C. Bräuchle in (57) angegebenen Ergebnissen für planare aromatische Moleküle übereinstimmt. Bei Vergleich mit den bei Raumtemperatur unter Argon erhaltenen k_{23} - und k_{31} -Raten fällt auf, dass die mittlere $k_{23,A}$ -Rate bei etwa 50 % der mittleren k_{23} -Rate liegt und die mittlere $k_{31,A}$ -Rate etwa das 10-fache der mittleren k_{31} -Rate beträgt. Der Unterschied zwischen der k_{23} - und der $k_{23,A}$ -Rate kann sowohl mit der Temperaturabhängigkeit der singlet fission-Rate (117) als auch mit den Unterschieden in den Messbedingungen, vor allem in Temperatur und Anregungsintensität, erklärt werden. Beim Unterschied zwischen der k_{31} - und der $k_{31,A}$ -Rate wird vermutet, dass dies durch die Unterschiede in den Messbedingungen, vor allem durch die Unterschiede in Messtemperatur und Anregungsleistungen, verursacht wurde.

7.4.4 Ein- und mehrstufiges Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle bei Einzelmolekülmessungen im flüssigen Helium

Wie auch bei Raumtemperatur weisen TDI-Dimer-Moleküle auch bei 1,3 K im flüssigen Helium ein ein- oder mehrstufiges Bleichverhalten auf. In diesem Kapitel wird das bei 1,3 K im flüssigen Helium beobachtete ein- und mehrstufige Bleichverhalten der TDI-Dimer-Moleküle und die dabei auftretenden Änderungen in den Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzzeitpuren und Korrelationsfunktionen an einem einstufig und einem mehrstufig bleichenden Beispielmolekül genauer betrachtet. Nicht weniger interessant als die singlet fission ist dabei die bei den TDI-Dimer-Molekülen gleichzeitig beobachtete Triplett-Aufspaltung, wie sie auch bei TDI bekannt ist.

Nachfolgend werden in Abbildungen 7.54a bis 7.54c sowie 7.55a bis 7.55g die Fluoreszenzzeitspuren, Fluoreszenzspektren und Korrelationsfunktionen von einem einstufig und einem mehrstufig bleichenden TDI-Dimer-Molekül in Zeonex330R dargestellt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden in Tabellen 7.28 und 7.29 zusammengefasst.

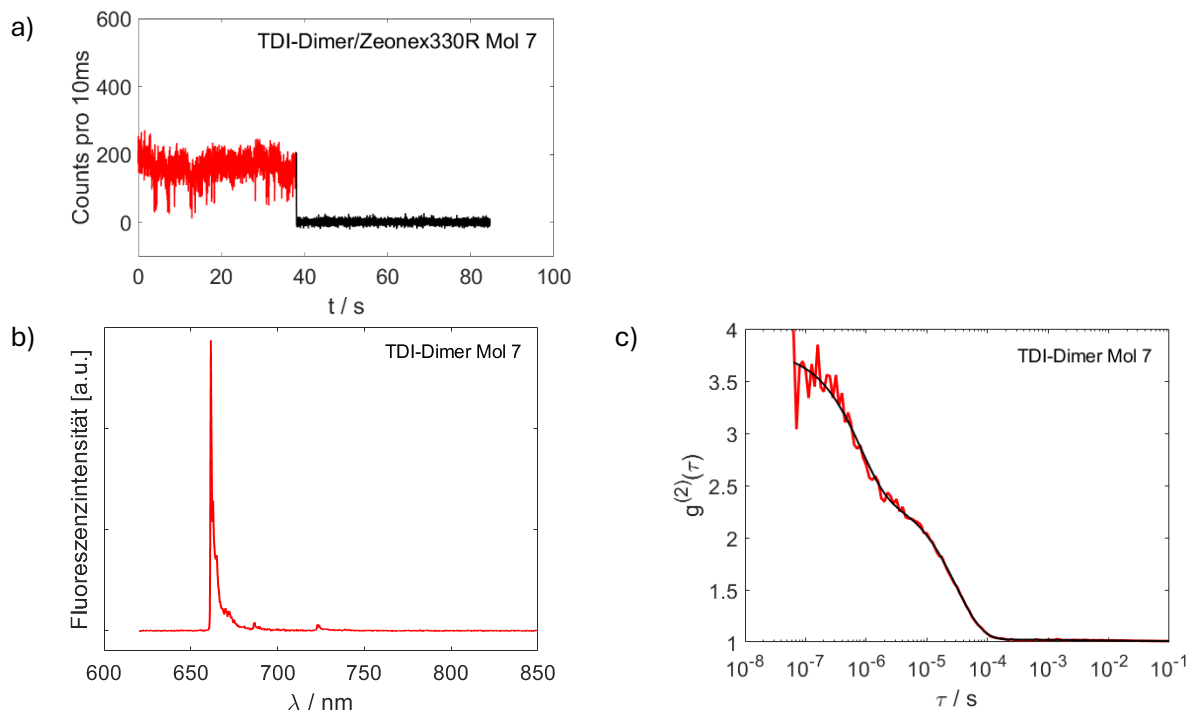


Abbildung 7.54: Fluoreszenzzeitspur (a), Fluoreszenzspektrum (b) sowie biexponentiell gefittete Korrelationsfunktion (c) des einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls (Messbedingungen: 594 nm, cw, 800 μ W, 1,4 K).

Tabelle 7.28: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$ sowie die k_{23} - und k_{31} -Raten der beiden Zustände A und B des in Abbildungen 7.54a bis 7.54c dargestellten einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 7.

Parameter	Mol 7
λ_{fl} / nm	662
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts in 10 ms}$	162
$k_{23,A} / \text{s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^8$
$k_{23,B} / \text{s}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^6$
$k_{31,A} / \text{s}^{-1}$	$6,0 \cdot 10^5$
$k_{31,B} / \text{s}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^4$

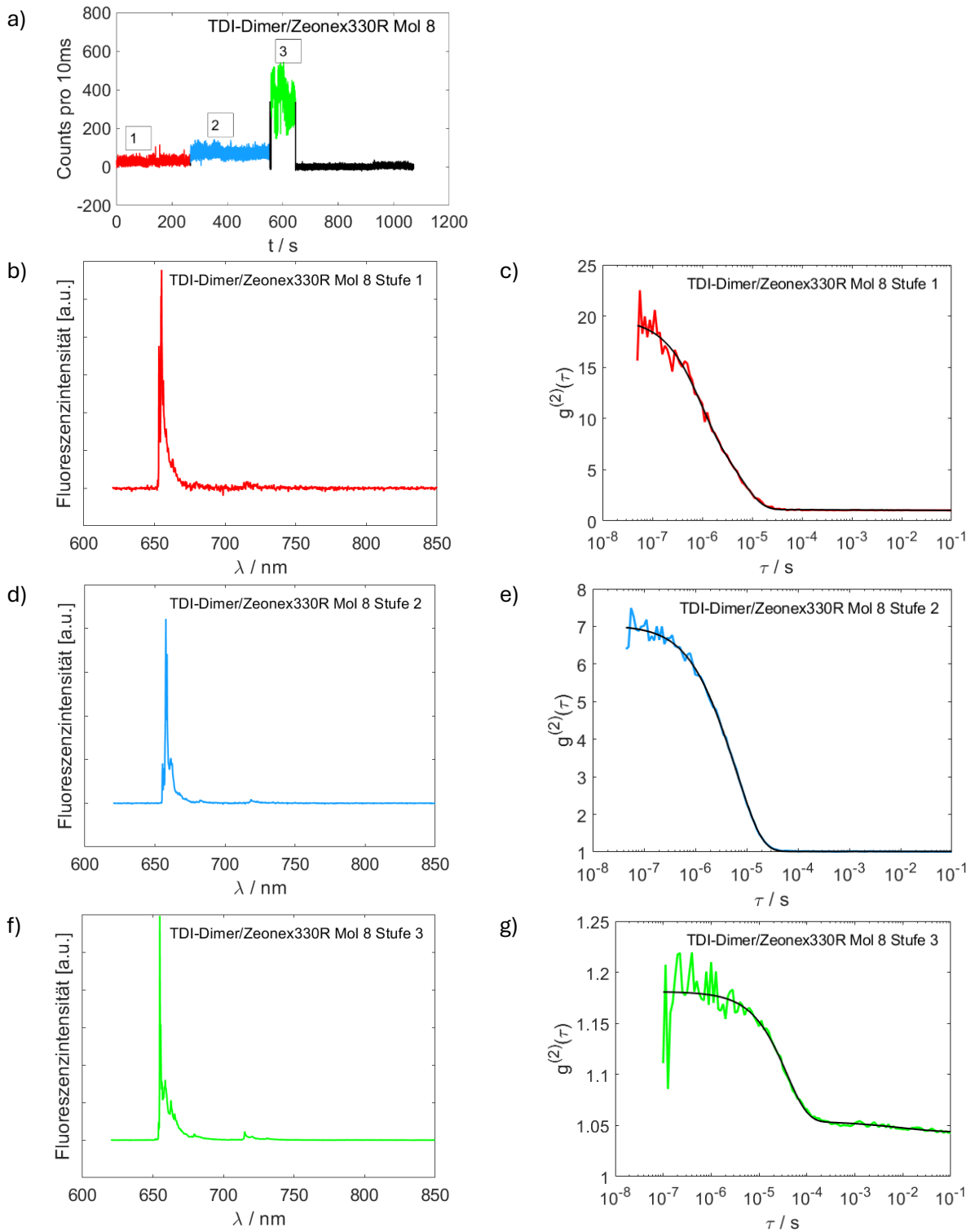


Abbildung 7.55: Fluoreszenzzeitpur (a), Fluoreszenzspektren (b, d, f) sowie gefittete Korrelationsfunktionen (c, e, g) des dreistufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 8 (Messbedingungen: 594 nm, cw, 800 μ W, 1,4 K).

Tabelle 7.29: Fluoreszenzmaximum λ_{fl} , mittlere Zählrate $\langle I_{fl} \rangle$ sowie die k_{23} - und k_{31} -Raten der beiden Zustände A und B des in Abbildungen 7.55a bis 7.55g dargestellten einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküls 8.

Parameter	Mol 8 (1. Stufe)	Mol 8 (2. Stufe)	Mol 8 (3. Stufe)
λ_{fl} / nm	655	658	655
$\langle I_{fl} \rangle / \text{cts}$ pro 10 ms	28	73	349
$k_{23,A} / \text{s}^{-1}$	$1,6 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^5$
$k_{23,B} / \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	-
$k_{31,A} / \text{s}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^4$
$k_{31,B} / \text{s}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	-

Wie aus den Ergebnissen in Abbildungen 7.54a bis 7.54c und Tabelle 7.26 folgt, weisen die einstufig bleichenden TDI-Dimer-Moleküle auch bei Messungen im flüssigen Helium die typischen Eigenschaften des TDI-Dimers wie einen sehr hohen Kontrast und eine sehr hohe k_{23} -Rate im Bereich von bis zu 10^8 s^{-1} bis zum Bleichzeitpunkt auf. Eine weitere Beobachtung ist der bei tiefen Temperaturen auftretende biexponentielle Verlauf der Korrelationsfunktion, der auf die Aufspaltung der Triplet-Subniveaus beim TDI-Dimer hinweist. Dieser biexponentielle Verlauf der Korrelationsfunktion ist aber nur in wenigen Fällen so deutlich zu erkennen wie in Abbildung 7.54c. In den meisten Fällen ist er nur daran erkennbar, dass die Korrelationsfunktion aufgrund des zu flachen Anstiegs im Bunching-Bereich nicht monoexponentiell gefittet werden kann (siehe Abbildungen 7.55c und 7.55e). Eine Erklärung für den biexponentiellen Verlauf der Korrelationsfunktion sowie die Zuordnung der Zustände A und B den Triplet-Subniveaus t_{xy} und t_z beim TDI-Dimer befindet sich in den Kapiteln 7.4.3 und 2.1.4.

Das in den Abbildungen 7.55a bis 7.55g sowie der Tabelle 7.29 behandelte TDI-Dimer-Molekül ist ein dreistufig bleichendes TDI-Dimer-Molekül. Bei den ersten beiden Stufen ist das Molekül noch ein TDI-Dimer, was vor allem an dem hohen Kontrast der Korrelationsfunktionen in Abbildungen 7.55c und 7.55e erkennbar ist. Beim Übergang von der ersten zur zweiten Stufe ändern sich $k_{23,B}$ - und $k_{31,B}$ -Raten sowie die Form des Fluoreszenzspektrums nur wenig. Gleichzeitig nimmt die Fluoreszenzintensität stark zu und es werden die $k_{23,A}$ -Rate halbiert und die $k_{31,A}$ -Rate verdreifacht. Die Änderung der $k_{23,A}$ -Rate spiegelt sich in der Verringerung des Kontrasts der Korrelationsfunktion wider. Bei dem Übergang von der zweiten zur dritten Stufe wird die Schwingungsseitenbande intensiver und der Kontrast der Korrelationsfunktion viel geringer, was darauf hindeutet, dass es sich um den Übergang vom TDI-Dimer zum „TDI“ handelt. Bestätigt wird dies durch die Abnahme der k_{23} -Rate um zwei Größenordnungen sowie den nun monoexponentiellen Verlauf der Korrelationsfunktion. Gleichzeitig ist der vorher biexponentielle Verlauf der Korrelationsfunktion nun monoexponentiell.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Untersuchungen zu Photophysik und Photochemie einiger Derivate von PDI, TDI und QDI durchgeführt: PDI-Dimer, DpNPDI, DpNPDI-Dimer, TDI-Dimer und QDI-d16 (jeweils mit PDI, TDI oder QDI als Referenz). Alle Farbstoffe bis auf das DpNPDI-Dimer wurden sowohl im Ensemble als auch auf Einzelmolekülebene untersucht. Bei DpNPDI als einem neuen und bisher nicht auf Einzelmolekülebene untersuchten Farbstoff wurde der Schwerpunkt der Untersuchung auf die Einzelmolekülebene gelegt. Bei QDI-d16 stand der Einfluss der Deuterierung auf die Ensemble- und Einzelmolekülparameter im Vordergrund. Beim PDI-Dimer sollte mit PDI als Referenz vor allem der Einfluss der Dimerisierung auf die Triplett-Kinetik untersucht werden. Bei TDI-Dimer stand der Einfluss der Dimerisierung im Vordergrund, aber die Aufmerksamkeit wurde dann auf die Untersuchung der *singlet fission* auf der Einzelmolekülebene gelegt, welche sich in Form einer sehr hohen k_{23} -Rate und der gelegentlich in der Fluoreszenzzerfallskurve beobachteter verzögerten Fluoreszenz bemerkbar gemacht hat.

Nun wird auf die Ergebnisse der Ensemble- und Einzelmoleküluntersuchungen der Farbstoffe eingegangen. Zunächst folgen Ergebnisse, die für mehrere Farbstoffe gleichzeitig gelten.

Erstens, in Zeonex330R eingebettete TDI, TDI-Dimer und DpNPDI weisen gegenüber den in PMMA eingebetteten TDI, TDI-Dimer und DpNPDI im Mittel eine Blauverschiebung von etwa 10 nm (DpNPDI) oder etwa 13 nm (TDI, TDI-Dimer) auf, weil das PMMA den angeregten S_1 -Zustand der drei untersuchten Farbstoffe im Vergleich zu Zeonex330R besser stabilisiert und damit energetisch absenkt.

Zweitens, für alle Farbstoffe wird eine Übereinstimmung zwischen den in Toluol gemessenen Ensemble-Fluoreszenzmaxima und den Mittelwerten der in PMMA gemessenen Einzelmolekül-Fluoreszenzmaxima beobachtet.

Drittens, bei allen Farbstoffen bis auf das DpNPDI in PMMA und QDI-d16 stimmt die im Ensemble bestimmte Fluoreszenzlebensdauer mit der mittleren Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer gut überein. Dies kann auf den Wechsel von Toluol zu PMMA und spezifisch bei QDI-d16 auf die fehlerbehaftete Bestimmung der Einzelmolekül-Fluoreszenzlebensdauer zurückgeführt werden, da bei QDI-d16 die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer (0,3 ns) viel geringer als die Halbwertsbreite der IRF (0,7 ns) ist.

Nun wird auf Ensemble- und Einzelmolekülergebnisse der einzelnen Farbstoffe eingegangen.

Die Erweiterung der molekularen Struktur von DpNPDI gegenüber TDI durch den Austausch der zentralen Naphthalin-Einheit gegen eine Pyren-Einheit führt zu einer Zunahme des Extinktionskoeffizienten ε , der strahlenden Raten $k_{r,1}$ und $k_{r,2}$, der nichtstrahlenden Rate k_{nr} , des Übergangsdipolmoments μ , der Bleichquantenausbeute Y_{bl} und der k_{23} -Rate, wogegen die Fluoreszenzlebensdauer stark abnimmt und die Fluoreszenzquantenausbeute nahezu unverändert bleibt. Die Form und die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ändern sich nicht. Auch die k_{31} -Rate bleibt im Mittel unter Argon nahezu gleich, nimmt aber in Gegenwart von Sauerstoff genauso wie die Bleichquantenausbeute zu. Die hohe k_{23} -Rate des DpNPDI kann mit der Beteiligung des $T_1 \rightarrow S_2$ -Übergangs erklärt werden. Die Zunahme der Bleichquantenausbeute sowie die Sauerstoffabhängigkeit der k_{31} -Rate und der Bleichquantenausbeute sind auf den T_1 -Zustand als Bleich-Vorstufe sowie den TTA-Bleichmechanismus zurückzuführen.

Bei den Ergebnissen aus den leistungsabhängigen Messungen, welche eine alternative Bestimmung der k_{23} - und k_{31} -Raten der Moleküle erlauben, unterscheiden sich die k_{23} - (TDI und DpNPDI) und die k_{31} -Raten (nur TDI) stark von den aus den Korrelationsfunktionen ermittelten Werten. Dies kann damit erklärt werden, dass bei DpNPDI der Zusammenhang zwischen der Zerfallsrate λ_b und der Anregungsintensität I_{exc} für alle verwendeten Messleistungen nahezu linear bleibt und bei TDI die aus den Korrelationsfunktionen bestimmten Zerfallsraten λ_b aufgrund der verrauschten Korrelationsfunktionen stark fehlerbehaftet sind.

Bei TDI und bei DpNPDI wird beim Wechsel des Lösemittels von Toluol zu DCM eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum sowie der nichtstrahlenden Rate k_{nr} , eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer und der Fluoreszenzquantenausbeute sowie eine Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums beobachtet, während die Lage und Form des Absorptionsspektrums sowie die Form des Emissionsspektrums unverändert bleiben. Diese Veränderungen sind auf den Lösemittelwechsel zurückzuführen.

Bei QDI-d16 stimmen die Bleichquantenausbeute, die Spektrenlage, die Spektrenform und die beiden k_{23} - und k_{31} -Raten bei QDI und QDI-d16 unter gleichen Messbedingungen gut miteinander überein. Die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauern $\tau_{fl,1}$ sind nahezu gleich, was damit erklärt werden könnte, dass die strahlungslose Relaxation mittels interner Konversion bei QDI in zwei Schritten abläuft, von denen der erste Schritt möglicherweise nicht durch die Deuterierung beeinflusst wird, aber geschwindigkeitsbestimmend ist. Gleichzeitig ist die Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl,2}$ bei QDI-d16 sogar geringer als bei QDI, was auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer oder auf den Wechsel von Toluol gegen PMMA zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig ist bei gepulster Anregung die Bleichquantenausbeute (bei QDI und QDI-d16) geringer als bei cw-Anregung. Die Zunahme der Bleichquantenausbeute von QDI und QDI-d16 bei gepulster Anregung kann unter Zuhilfenahme nichtlinearer Prozesse, bei denen die höher

angeregten Singulett- (S_N) und Triplett-Zustände (T_N) eine Rolle spielen, erklärt werden. Andere Einzelmolekül-Parameter werden durch die Anregungsart nicht beeinflusst.

Beim PDI-Dimer wird eine Rotverschiebung, ein höheres A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnis sowie eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer gegenüber PDI beobachtet, was durch die „starke“ elektronische Kopplung beim PDI-Dimer erklärt werden kann. Verglichen mit dem TDI-Dimer nimmt die k_{23} -Rate des PDI-Dimers gegenüber der k_{23} -Rate des PDI-Monomers kaum zu, was daran liegt, dass das N,N-verknüpfte PDI-Dimer wahrscheinlich keine intramolekulare *singlet fission* aufweist. Sowohl bei PDI als auch bei PDI-Dimer nehmen die k_{23} - und k_{31} -Raten in Gegenwart von Sauerstoff zu, was durch den STA- und TTA-Mechanismus erklärt werden kann. Gleichzeitig führt die Dimerisierung von PDI bei gleichen Messbedingungen zu einer Erhöhung der k_{23} - und k_{31} - Raten unter Argon, wogegen sie unter Luft nahezu unverändert bleiben.

Beim TDI-Dimer wurden wie bei PDI-Dimer ebenfalls eine Rotverschiebung, eine Zunahme des A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnisses sowie eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer gegenüber TDI beobachtet, was ebenfalls auf die „starke“ elektronische Kopplung zurückzuführen ist. Gleichzeitig ist die Lage des Fluoreszenzmaximums des TDI-Dimers in Zeonex330R kaum von der Temperatur abhängig. Das TDI-Dimer weist wie bei QDI und QDI-d16 in der Fluoreszenzzerfallskurve zwei Komponenten mit Fluoreszenzlebensdauern von 2,2 ns und 77 ns auf. Die kürzere der beiden Zeiten beschreibt die normale, nichtverzögerte Fluoreszenz eines Farbstoffs, während die größere Fluoreszenzlebensdauer nicht für eine andere Molekülspezies, sondern für die verzögerte Fluoreszenz steht. Die k_{23} -Rate des TDI-Dimers ist viel höher als die des TDI, auf die intramolekulare *singlet fission* zurückzuführen ist. Die k_{23} -Rate des TDI-Dimers wird dabei nicht von Sauerstoffkonzentration oder der Anregungsart, aber von der verwendeten Matrix beeinflusst. Die k_{31} -Rate des TDI-Dimers wird nur von der Sauerstoffkonzentration und Matrix beeinflusst. Die Anregungsart hat auf die k_{31} -Rate sowohl unter Luft als auch unter Argon keinen Einfluss. Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die k_{31} -Rate deutet auf den TTA-Mechanismus beim TDI-Dimer hin, was aber nicht durch die gleichzeitige Zunahme der Bleichquantenausbeute Y_{bl} des TDI-Dimers bestätigt wird.

Bei Messungen im flüssigen Helium wird beim TDI-Dimer ein biexponentieller Verlauf der Korrelationsfunktion beobachtet, was mit der Nullfeldaufspaltung des T_1 -Zustands erklärt werden kann. Da der langlebige T_1 -Zustand auf einer der beiden TDI-Monomereinheiten lokalisiert ist, soll die Nullfeldaufspaltung der von TDI entsprechen. Demnach werden Zustand A mit höheren k_{23} - und k_{31} -Raten dem t_{xy} -Zustand und Zustand B mit geringeren k_{23} - und k_{31} -Raten dem t_z -Zustand zugeordnet. Die mittlere $k_{23,A}$ -Rate des Zustands A beträgt dabei etwa 50 % der unter Argon bei RT erhaltenen mittleren k_{23} -Rate. Dies kann damit erklärt werden, dass die SF-Rate eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Gleichzeitig beträgt die $k_{31,A}$ -Rate das 10-Fache der k_{31} -Rate, was mit Unterschieden in

den Messbedingungen erklärt werden kann. Die mittleren $k_{23,B}$ - und $k_{31,B}$ -Raten des Zustands B betragen etwa 5 % der mittleren $k_{23,A}$ - und $k_{31,A}$ -Raten des Zustands A, was gut zu den Ergebnissen für planare aromatische Moleküle passt.

Die Fluoreszenzzeitspuren der TDI-Dimer-Moleküle zeigen ein- oder mehrstufiges Bleichverhalten. Bei Letzterem bleichen die beiden TDI-Bausteine im TDI-Dimer nacheinander, da das Dimer vor dem Bleichen eine starke Zunahme der Fluoreszenzintensität aufweist, die mit einer Blauverschiebung des Fluoreszenzspektrums verbunden ist. Gleichzeitig wird eine Abnahme des A_{HB}/A_{SSB} -Verhältnisses, eine Abnahme der k_{23} -Rate um 2-3 Größenordnungen und des Kontrasts der Korrelationsfunktion sowie, wenn bestimmbar, eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} auf etwa 3 ns beobachtet. Neben dem TDI wird ein weiteres Photoprodukt beobachtet, welches sich vom TDI durch eine starke Rotverschiebung (>10 nm) und eine viel breitere Hauptbande im Fluoreszenzspektrum unterscheidet. Eine Rückkehr zu den photophysikalischen Eigenschaften des TDI-Dimers tritt nur selten auf.

Ensemble-Messungen des DpNPDI-Dimers in Toluol, THF und THF/Toluol-Gemisch haben ergeben, dass die beobachtete Fluoreszenz aufgrund der Form der Fluoreszenzspektren und der gemessenen Ensemble-Fluoreszenzlebensdauer ausschließlich von dem in der Probe vorhandenen DpNPDI-Monomer ausgeht. Die in Gegenwart von Toluol beobachtete und in THF weniger ausgeprägte Verzerrung der Absorptionsspektren lässt auf die Aggregatbildung bei den DpNPDI-Dimer-Molekülen schließen. Ob eine Aggregatbildung der DpNPDI-Dimer-Moleküle und/oder eine mögliche Beteiligung der *singlet fission* für die fehlende Fluoreszenz beim DpNPDI-Dimer verantwortlich sind, konnte im Rahmen der vorhandenen Möglichkeiten nicht geklärt werden.

9 Literaturverzeichnis

1. Clar E, Kelly W, Laird RM. Die Synthesen des Terrylyens und Quatterlyens und ber das vermeintliche Quatterlyen von A. Zinke. Monatshefte fr Chemie 1956; 87(3):391–8. doi: 10.1007/BF00902634.
2. Koch K-H, Müllen K. Polyarylenes and Poly(arylenevinylene)s, V. Synthesis of Tetraalkyl-Substituted Oligo(1,4-naphthylene)s and Cyclization to Soluble Oligo(peri-naphthylene)s 2). Chem. Ber. 1991; 124(9):2091–100. doi: 10.1002/cber.19911240935.
3. Rademacher A, Märkle S, Langhals H. Lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Photostabilität. Chem. Ber. 1982; 115(8):2927–34. doi: 10.1002/cber.19821150823.
4. Chen M, Krzyaniak MD, Nelson JN, Bae YJ, Harvey SM, Schaller RD et al. Quintet-triplet mixing determines the fate of the multiexciton state produced by singlet fission in a terrylenediimide dimer at room temperature. Proc Natl Acad Sci U S A 2019; 116(17):8178–83. doi: 10.1073/pnas.1820932116.
5. Bae YJ, Zhao X, Krzyaniak MD, Nagashima H, Strzalka J, Zhang Q et al. Spin Dynamics of Quintet and Triplet States Resulting from Singlet Fission in Oriented Terrylenediimide and Quatterlylenediimide Films. J. Phys. Chem. C 2020; 124(18):9822–33. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03189.
6. Casillas R, Papadopoulos I, Ullrich T, Thiel D, Kunzmann A, Guldi DM. Molecular insights and concepts to engineer singlet fission energy conversion devices. Energy Environ. Sci. 2020; 13(9):2741–804. doi: 10.1039/d0ee00495b.
7. Zhao X, Bae YJ, Chen M, Harvey SM, Lin C, Zhou J et al. Singlet fission in core-linked terrylenediimide dimers. The Journal of Chemical Physics 2020; 153(24):244306. doi: 10.1063/5.0026254.
8. Avlasevich Y, Li C, Müllen K. Synthesis and applications of core-enlarged perylene dyes. J. Mater. Chem. 2010; 20(19):3814. doi: 10.1039/c000137f.
9. Liu C, Liu Z, Lemke HT, Tsao HN, Naber RC, Li Y et al. High-Performance Solution-Deposited Ambipolar Organic Transistors Based on Terrylene Diimides. Chem. Mater. 2010; 22(6):2120–4. doi: 10.1021/cm902925g.
10. Gvishi R, Reisfeld R, Burshtein Z. Spectroscopy and laser action of the “red perylimide dye” in various solvents. Chemical Physics Letters 1993; 213(3-4):338–44. doi: 10.1016/0009-2614(93)85142-B.
11. O'neil MP, Niemczyk MP, Svec WA, Gosztola D, Gaines GL, Wasielewski MR. Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule. Science 1992; 257(5066):63–5. doi: 10.1126/science.257.5066.63.
12. Jung C, Ruthardt N, Lewis R, Michaelis J, Sodeik B, Nolde F et al. Photophysics of new water-soluble terrylenediimide derivatives and applications in biology. Chemphyschem 2009; 10(1):180–90. doi: 10.1002/cphc.200800628.
13. Liu C, Zhang S, Li J, Wei J, Müllen K, Yin M. A Water-Soluble, NIR-Absorbing Quatterlylenediimide Chromophore for Photoacoustic Imaging and Efficient Photothermal

- Cancer Therapy. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019; 58(6):1638–42. doi: 10.1002/anie.201810541.
14. Moerner WE. *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1988. (Bd. 44).
 15. Moerner WE, Fromm DP. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Review of Scientific Instruments* 2003; 74(8):3597–619. doi: 10.1063/1.1589587.
 16. Moerner, Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys Rev Lett* 1989; 62(21):2535–8. doi: 10.1103/PhysRevLett.62.2535.
 17. Orrit M, Bernard J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Phys Rev Lett* 1990; 65(21):2716–9. doi: 10.1103/PhysRevLett.65.2716.
 18. Mais S, Basché T, Müller G, Müllen K, Bräuchle C. Probing the spectral dynamics of single terrylenediimide molecules in low-temperature solids. *Chemical Physics* 1999; 247(1):41–52. doi: 10.1016/S0301-0104(99)00106-8.
 19. Pawley JB. *Handbook of biological confocal microscopy*. 2. ed. New York: Plenum Press; 1995.
 20. Smith MB, Michl J. Recent advances in singlet fission. *Annu Rev Phys Chem* 2013; 64:361–86. doi: 10.1146/annurev-physchem-040412-110130.
 21. Schultz JD, Shin JY, Chen M, O'Connor JP, Young RM, Ratner MA et al. Influence of Vibronic Coupling on Ultrafast Singlet Fission in a Linear Terrylenediimide Dimer. *J Am Chem Soc* 2021; 143(4):2049–58. doi: 10.1021/jacs.0c12201.
 22. Schlesinger I, Zhao X, Powers-Riggs NE, Wasielewski MR. Singlet Fission in Terrylenediimide Single Crystals: Competition between Biexciton Annihilation and Free Triplet Exciton Formation. *J. Phys. Chem. C* 2021; 125(25):13946–53. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02999.
 23. Qiao X, Ma D. Nonlinear optoelectronic processes in organic optoelectronic devices: Triplet-triplet annihilation and singlet fission. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2020; 139:100519. doi: 10.1016/j.mser.2019.100519.
 24. Sun Y, Weiss LR, Derkach V, Anthony JE, Monteverde M, Chepelianskii AD. Spin-dependent recombination mechanisms for quintet biexcitons generated through singlet fission. *Phys. Rev. B* 2023; 108(15). doi: 10.1103/PhysRevB.108.155405.
 25. Johnson JC. Open questions on the photophysics of ultrafast singlet fission. *Commun Chem* 2021; 4(1):85. doi: 10.1038/s42004-021-00527-w.
 26. Abraham V, Mayhall NJ. Revealing the Contest between Triplet-Triplet Exchange and Triplet-Triplet Energy Transfer Coupling in Correlated Triplet Pair States in Singlet Fission. *J Phys Chem Lett* 2021; 12(43):10505–14. doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c03217.
 27. Chen M. *The Nature of the Singlet Fission Multiexciton State: A Study on Rylenediimide Covalent Dimers and Thin Films*: Northwestern University; 2021.
 28. Zhao X, O'Connor JP, Schultz JD, Bae YJ, Lin C, Young RM et al. Temperature Tuning of Coherent Mixing between States Driving Singlet Fission in a Spiro-Fused Terrylenediimide Dimer. *J. Phys. Chem. B* 2021. doi: 10.1021/acs.jpccb.1c02476.

-
29. Seifert S, Schmidt D, Würthner F. A cross-coupling-annulation cascade from peri-dibromonaphthalimide to pseudo-rylene bisimides. *Org. Chem. Front.* 2016; 3(11):1435–42. doi: 10.1039/c6qo00421k.
 30. Kusinski M, Nagesh J, Gladkikh M, Izmaylov AF, Jockusch RA. Deuterium isotope effect in fluorescence of gaseous oxazine dyes. *Phys Chem Chem Phys* 2019; 21(10):5759–70. doi: 10.1039/c8cp05731a.
 31. Mishra K, Wu Z, Erker C, Müllen K, Basché T. Suppressing non-radiative relaxation in a NIR single photon emitter: The impact of deuteration and temperature. *Chem. Sci.*
 32. Turro NJ, Ramamurthy V, Scaiano JC. Modern molecular photochemistry of organic molecules. Sausalito, California: University Science Books; 2010.
 33. Haase M. Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer [Dissertation]. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2010.
 34. Diehl F. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylensfarbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände [Dissertation]. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2011.
 35. Thoms S. Spektrale Dynamik und photophysikalische Charakterisierung von einzelnen Molekülen: Konjugierte Polymere, Nanographene und Chlorophylle [Dissertation]. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2019.
 36. Maier M. Persistent spectral holes in external fields. *Appl. Phys. B* 1986; 41(2):73–90. doi: 10.1007/BF00702658.
 37. Friedrich J, Haarer D. Photochemical Hole Burning: A Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984; 23(2):113–40. doi: 10.1002/anie.198401131.
 38. Tomin VI, Dubrovkin JM, Włodarkiewicz A. Spectral broadening and red edge excitation effect in liquid and viscous solutions of DMABN. *Journal of Luminescence* 2017; 190:344–52. doi: 10.1016/j.jlumin.2017.05.074.
 39. Basché T. *Physikalische Chemie 3: Skriptum zur Vorlesung von Prof. Dr. Thomas Basché*; 2022.
 40. Haken H, Wolf HC. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen : mit 43 Tabellen und 133 Aufgaben*. 5., völlig Neubearb. und erw. Aufl. Berlin: Springer; 2006. (Springer-Lehrbuch).
 41. Ambrose WP, Basché T, Moerner WE. Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation. *The Journal of Chemical Physics* 1991; 95(10):7150–63. doi: 10.1063/1.461392.
 42. Atkins PW, Paula J de, Keeler JJ. *Physikalische Chemie*. 6. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH; 2022.
 43. Atkins PW, Friedman R. *Molecular quantum mechanics: Peter Atkins, Ronald Friedman*. Fourth edition. Oxford [UK], New York: Oxford University Press; 2005.
 44. Knox RS, van Amerongen H. Refractive Index Dependence of the Förster Resonance Excitation Transfer Rate. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002; 106(20):5289–93. doi: 10.1021/jp013927.

45. Kroll NM. Parametric Amplification in Spatially Extended Media and Application to the Design of Tuneable Oscillators at Optical Frequencies. *Phys. Rev.* 1962; 127(4):1207–11. doi: 10.1103/PhysRev.127.1207.
46. Wöhrle D, Tausch M, Stohrer W-D. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente.* Weinheim: Wiley-VCH; 1998.
47. Atkins PW, Paula J de. *Physikalische Chemie.* 5. Aufl. Weinheim, Bergstr: Wiley-VCH; 2013.
48. Kulzer F. Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl: Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2000.
49. Strickler SJ, Berg RA. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *The Journal of Chemical Physics* 1962; 37(4):814–22. doi: 10.1063/1.1733166.
50. Walla P, Jelezko F, Tamarat P, Lounis B, Orrit M. Perylene in biphenyl and anthracene crystals: an example of the influence of the host on single-molecule signals. *Chemical Physics* 1998; 233(1):117–25. doi: 10.1016/S0301-0104(98)00159-1.
51. Loudon R. *The quantum theory of light.* Third edition, reprinted. Oxford: Oxford University Press; 2006. (Oxford science publications).
52. Novotný L, Hecht B. *Principles of nano-optics.* Repr. with corrections. Cambridge: Cambridge University Press; 2008. Verfügbar unter: http://bvbr.bib-bvb.de:8991/F?func=service&doc_library=BVB01&doc_number=016973783&line_number=0002&func_code=DB_RECORDS&service_type=MEDIA.
53. Kimble HJ, Dagenais M, Mandel L. Photon Antibunching in Resonance Fluorescence. *Phys Rev Lett* 1977; 39(11):691–5. doi: 10.1103/PhysRevLett.39.691.
54. Basché T, Moerner WE, Orrit M, Talon H. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys Rev Lett* 1992; 69(10):1516–9. doi: 10.1103/PhysRevLett.69.1516.
55. Kummer S, Basché T, Bräuchle C. Terrylene in p-terphenyl: a novel single crystalline system for single molecule spectroscopy at low temperatures. *Chemical Physics Letters* 1994; 229(3):309–16. doi: 10.1016/0009-2614(94)01043-9.
56. Mais S, Tittel J, Basché T, Bräuchle C, Göhde W, Fuchs H et al. Terrylenediimide: A Novel Fluorophore for Single-Molecule Spectroscopy and Microscopy from 1.4 K to Room Temperature. *J. Phys. Chem. A* 1997; 101(45):8435–40. doi: 10.1021/jp9719063.
57. Bräuchle C. Symmetry distortions and pseudo-Jahn-Teller effect of peri- and cata-hexabenzocoronene in their triplet states as observed by ODMR techniques. *Chemical Physics* 1982; 67(1):97–109. doi: 10.1016/0301-0104(82)88062-2.
58. Marcus M, Barford W. Triplet-triplet decoherence in singlet fission. *Phys. Rev. B* 2020; 102(3). doi: 10.1103/PhysRevB.102.035134.
59. Singh S, Jones WJ, Siebrand W, Stoicheff BP, Schneider WG. Laser Generation of Excitons and Fluorescence in Anthracene Crystals. *The Journal of Chemical Physics* 1965; 42(1):330–42. doi: 10.1063/1.1695695.
60. Jang H-J. The Effect of Magnetic Fields on Singlet Fission in Organic Semiconductors: its Understanding and Applications. *ChemPhotoChem* 2020; 4(10):5135–46. doi: 10.1002/cptc.202000091.

-
61. Chen M, Powers-Riggs NE, Coleman AF, Young RM, Wasielewski MR. Singlet Fission in Quaterrylenediimide Thin Films. *J. Phys. Chem. C* 2020; 124(5):2791–8. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b10397.
 62. Margulies EA, Logsdon JL, Miller CE, Ma L, Simonoff E, Young RM et al. Direct Observation of a Charge-Transfer State Preceding High-Yield Singlet Fission in Terrylenediimide Thin Films. *J Am Chem Soc* 2017; 139(2):663–71. doi: 10.1021/jacs.6b07721.
 63. Valentine DJ, Manawadu D, Barford W. Higher-energy triplet-pair states in polyenes and their role in intramolecular singlet fission. *Phys. Rev. B* 2020; 102(12). doi: 10.1103/PhysRevB.102.125107.
 64. Manawadu D, Georges TN, Barford W. Photoexcited State Dynamics and Singlet Fission in Carotenoids. *J. Phys. Chem. A* 2023; 127(5):1342–52. doi: 10.1021/acs.jpca.2c07781.
 65. Wang X, Liu X, Cook C, Schatschneider B, Marom N. On the possibility of singlet fission in crystalline quaterrylene. *The Journal of Chemical Physics* 2018; 148(18):184101. doi: 10.1063/1.5027553.
 66. Zhou J, Liu H, Wang W, Li T, Li Z, Liu Z et al. Influence of core-twisted structure on singlet fission in perylenediimide film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2023; 438:114473. doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.114473.
 67. Chen M, Bae YJ, Mauck CM, Mandal A, Young RM, Wasielewski MR. Singlet Fission in Covalent Terrylenediimide Dimers: Probing the Nature of the Multiexciton State Using Femtosecond Mid-Infrared Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2018; 140(29):9184–92. doi: 10.1021/jacs.8b04830.
 68. Accomasso D, Ben Amor N, Persico M, Granucci G. Computational design of covalently bound dimers for singlet fission. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2023; 443:114836. doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.114836.
 69. Zhang Y, Xiao Z, Ding L, Zhang H-L. Singlet fission and its application in organic solar cells. *J. Semicond.* 2022; 43(8):80201. doi: 10.1088/1674-4926/43/8/080201.
 70. Piland GB, Bardeen CJ. How Morphology Affects Singlet Fission in Crystalline Tetracene. *J Phys Chem Lett* 2015; 6(10):1841–6. doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00569.
 71. Farag MH, Krylov AI. Singlet Fission in Perylenediimide Dimers. *J. Phys. Chem. C* 2018; 122(45):25753–63. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b05309.
 72. Nagami T, Ito S, Kubo T, Nakano M. Intermolecular Packing Effects on Singlet Fission in Oligorylene Dimers. *ACS Omega* 2017; 2(8):5095–103. doi: 10.1021/acsomega.7b00655.
 73. Papadopoulos I, Reddy SR, Coto PB, Lehnher D, Thiel D, Thoss M et al. Parallel versus Twisted Pentacenes: Conformational Impact on Singlet Fission. *J Phys Chem Lett* 2022:5094–100. doi: 10.1021/acs.jpcllett.2c01395.
 74. Mandal A, Chen M, Foszcz ED, Schultz JD, Kearns NM, Young RM et al. Two-Dimensional Electronic Spectroscopy Reveals Excitation Energy-Dependent State Mixing during Singlet Fission in a Terrylenediimide Dimer. *J Am Chem Soc* 2018; 140(51):17907–14. doi: 10.1021/jacs.8b08627.
 75. Nolde F, Qu J, Kohl C, Pschirer NG, Reuther E, Müllen K. Synthesis and modification of terrylenediimides as high-performance fluorescent dyes. *Chemistry* 2005; 11(13):3959–67. doi: 10.1002/chem.200401177.

76. Chen M, Shin JY, Young RM, Wasielewski MR. Tuning the charge transfer character of the multiexciton state in singlet fission. *The Journal of Chemical Physics* 2020; 153(9):94302. doi: 10.1063/5.0017919.
77. Jonas DM. Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem* 2003; 54:425–63. doi: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103907.
78. Yan S, Tan H-S. Phase cycling schemes for two-dimensional optical spectroscopy with a pump–probe beam geometry. *Chemical Physics* 2009; 360(1-3):110–5. doi: 10.1016/j.chemphys.2009.04.019.
79. Miller CE, Wasielewski MR, Schatz GC. Modeling Singlet Fission in Rylene and Diketopyrrolopyrrole Derivatives: The Role of the Charge Transfer State in Superexchange and Excimer Formation. *J. Phys. Chem. C* 2017; 121(19):10345–50. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02697.
80. Sinanoğlu O, Hrsg. *Modern quantum chemistry: Istanbul lectures: Part 3: Action of Light and Organic Crystals*. New York: Academic Press Inc.; 1965. (Bd. 3).
81. Collini E, Scholes GD. Electronic and vibrational coherences in resonance energy transfer along MEH-PPV chains at room temperature. *J. Phys. Chem. A* 2009; 113(16):4223–41. doi: 10.1021/jp810757x.
82. Scholes GD. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu Rev Phys Chem* 2003; 54:57–87. doi: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103746.
83. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* 1965; 11(3-4):371–92. doi: 10.1351/pac196511030371.
84. Spano FC. The spectral signatures of Frenkel polarons in H- and J-aggregates. *Acc Chem Res* 2010; 43(3):429–39. doi: 10.1021/ar900233v.
85. Spano FC, Yamagata H. Vibronic coupling in J-aggregates and beyond: a direct means of determining the exciton coherence length from the photoluminescence spectrum. *J. Phys. Chem. B* 2011; 115(18):5133–43. doi: 10.1021/jp104752k.
86. Moerner WE, Basché T. *Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993; 32(4):457–76. doi: 10.1002/anie.199304573.
87. Kiraz A, Ehrl M, Bräuchle C, Zumbusch A. Low temperature single molecule spectroscopy using vibronic excitation and dispersed fluorescence detection. *The Journal of Chemical Physics* 2003; 118(24):10821–4. doi: 10.1063/1.1582845.
88. Kiraz A, Ehrl M, Hellriegel C, Bräuchle C, Zumbusch A. Vibronic excitation of single molecules: a new technique for studying low-temperature dynamics. *Chemphyschem* 2005; 6(5):919–25. doi: 10.1002/cphc.200400579.
89. Minsky M. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning* 1988; 10(4):128–38. doi: 10.1002/sca.4950100403.
90. Trautman JK, Macklin JJ. Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics. *Chemical Physics* 1996; 205(1-2):221–9. doi: 10.1016/0301-0104(95)00391-6.
91. Born M, Wolf E. *Principles of optics*. Seventh anniversary edition, 60th anniversary edition, 20th anniversary of seventh edition. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press; 2020.

-
92. Sheppard C, Gu M. Image formation in two-photon fluorescence microscopy. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 1990; (86):104–6.
 93. Mazonka O. *Solid Angle of Conical Surfaces, Polyhedral Cones, and Intersecting Spherical Caps*; 2012.
 94. Courtois J, Courty J, Mertz JC. Internal dynamics of multilevel atoms near a vacuum-dielectric interface. *Phys Rev A* 1996; 53(3):1862–78. doi: 10.1103/PhysRevA.53.1862.
 95. Göhde W, Fischer UC, Fuchs H, Tittel J, Basché T, Bräuchle C et al. Fluorescence Blinking and Photobleaching of Single Terrylenediimide Molecules Studied with a Confocal Microscope. *J. Phys. Chem. A* 1998; 102(46):9109–16. doi: 10.1021/jp981897d.
 96. Piwoński H, Sokotowski A, Waluk J. In Search for the Best Environment for Single Molecule Studies: Photostability of Single Terrylenediimide Molecules in Various Polymer Matrices. *J Phys Chem Lett* 2015; 6(13):2477–82. doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b01060.
 97. Kiraz A, Ehrl M, Bräuchle C, Zumbusch A. Ultralong coherence times in the purely electronic zero-phonon line emission of single molecules. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 85(6):920–2. doi: 10.1063/1.1779351.
 98. Mackowski S, Wörmke S, Ehrl M, Bräuchle C. Low-temperature spectral dynamics of single TDI molecules in n-alkane matrixes. *J Fluoresc* 2008; 18(3-4):625–31. doi: 10.1007/s10895-008-0326-1.
 99. Regar R, Mehra KS, Bhowal R, Sankar J. Electronic Modulation of Terrylene Diimides Leading to Core-Twisting, Tunable Emission and Intermolecular Interactions. *Eur J Org Chem* 2019; 2019(36):6278–84. doi: 10.1002/ejoc.201901085.
 100. Liao Z, Hooley EN, Chen L, Stappert S, Müllen K, Vosch T. Green emitting photoproducts from terrylene diimide after red illumination. *J Am Chem Soc* 2013; 135(51):19180–5. doi: 10.1021/ja407431w.
 101. Haase M, Hübner CG, Nolde F, Müllen K, Basché T. Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes. *Phys Chem Chem Phys* 2011; 13(5):1776–85. doi: 10.1039/c0cp01814g.
 102. Zhao H, Liu K, Di Song, Su H. Fluorescence Products from Terrylenediimide with Singlet Oxygen: Red, Green, and Near-Infrared Emission. *J. Phys. Chem. A* 2016; 120(27):5016–22. doi: 10.1021/acs.jpca.5b12722.
 103. Haase M, Hübner CG, Reuther E, Herrmann A, Müllen K, Basché T. Exponential and Power-Law Kinetics in Single-Molecule Fluorescence Intermittency. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108(29):10445–50. doi: 10.1021/jp0313674.
 104. Karabunarliev S, Baumgarten M, Müllen K. Crossover to an Even-Parity Lowest Excited Singlet in Large Oligorylenes: A Theoretical Study. *J Phys Chem A* 1998; 102(35):7029–34. doi: 10.1021/jp981473j.
 105. Bernard J, Fleury L, Talon H, Orrit M. Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. *The Journal of Chemical Physics* 1993; 98(2):850–9. doi: 10.1063/1.464249.
 106. Lindsey CP, Patterson GD. Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions. *The Journal of Chemical Physics* 1980; 73(7):3348–57. doi: 10.1063/1.440530.
 107. Chen Q, Thoms S, Stöttinger S, Schollmeyer D, Müllen K, Narita A et al. Dibenzohi, stovalene as Highly Luminescent Nanographene: Efficient Synthesis via

- Photochemical Cyclodehydroiodination, Optoelectronic Properties, and Single-Molecule Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2019; 141(41):16439–49. doi: 10.1021/jacs.9b08320.
108. Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy. Third edition, corrected at 4. printing. New York, NY: Springer; 2010.
109. Manual [Stand: 26.08.2024]. Verfügbar unter:
https://www.picoquant.com/dl_manuals/PicoHarp300_Manual.pdf.
110. Blachnik N. Versuchsskript zum Fortgeschrittenenpraktikum Physikalische Chemie zum Thema "CdSe-Nanokristalle: Synthese und Charakterisierung"; 2022.
111. Higginbotham HF, Cox RP, Sandanayake S, Graystone BA, Langford SJ, Bell TDM. A fluorescent "2 in 1" proton sensor and polarity probe based on core substituted naphthalene diimide. *Chem Commun (Camb)* 2013; 49(44):5061–3. doi: 10.1039/c3cc41622d.
112. Kennes K, Baeten Y, Vosch T, Sempels W, Yordanov S, Stappert S et al. Photophysical investigation of cyano-substituted terrylenediimide derivatives. *J. Phys. Chem. B* 2014; 118(50):14662–74. doi: 10.1021/jp5104577.
113. Ermolaev VL. The influence of deuteration of complex organic molecules on their fluorescence quantum yield (a review). *Opt. Spectrosc.* 2016; 121(4):567–84. doi: 10.1134/S0030400X16100064.
114. Christ T, Kulzer F, Bordat P, Basché T. Watching the Photo-Oxidation of a Single Aromatic Hydrocarbon Molecule. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001; 40(22):4192–5. doi: 10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4192::AID-ANIE4192>3.0.CO;2-D.
115. Oxford Instruments. Optical Etaloning in Charge Coupled Devices (CCD)- Oxford Instruments; 2024 [Stand: 26.08.2024]. Verfügbar unter:
<https://andor.oxinst.com/learning/view/article/optical-etaling-in-charge-coupled-devices>.
116. Rebane KK. Impurity Spectra of Solids: Elementary Theory of Vibrational Structure. Boston, MA: Springer US; 1970.
117. Li J, Chen Z, Zhang Q, Xiong Z, Zhang Y. Temperature-dependent singlet exciton fission observed in amorphous rubrene films. *Organic Electronics* 2015; 26:213–7. doi: 10.1016/j.orgel.2015.07.035.

Anhang

A.1: Zur Untersuchung der Einzelmolekül-Farbstoffproben verwendete Setup-Konfigurationen

Anschließend werden in nachfolgenden Tabellen sämtliche während der Messungen verwendeten Setupkonfigurationen. Dabei werden die verwendeten Konfokalmikroskop, Temperatur, Atmosphäre, Strahlteiler, Filter im Anregungs- und Detektionsstrahlengang, Polarisator und $\lambda/4$ -Plättchen, Anzahl der APD's, Objektiv, CCD-Kamera, Spektrograph sowie Laser und dessen Anregungswellenlänge, Anregungsleistung, Anregungsart und Anregungsfrequenz (bei gepulster Anregung) beschrieben.

SMS – Setupkonfigurationen DpNPDI

Tabelle A 1: Die für die verschiedenen Messreihen des DpNPDI in PMMA und in Zeonex330R verwendeten Konfokalmikroskopen, Messbedingungen, Laser, Bauteile sowie Modelle des Spektrographs und der EMCCD-Kamera.

Parameter	Matrix				
	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA und Zeonex330R	PMMA
Mikroskop	RT-Aufbau II				
T / K	293 (klimatisiert)				
Atmosphäre	Luft oder Argon				
Laser	Diodenlaser von <i>PicoQuant</i>	He/Ne-Gaslaser von <i>Research Electro Optics</i>		Faserlaser (SC-OEM von YSL)	FK-Laser (OBIS 594 nm von <i>Coherent</i>)
λ_{exc} / nm	635	604	633	598	594
P_{exc} / μ W	1	1 / 2	2	1	1
ν / MHz	20 / 40	-	-	20	-
Anregungsfilter	BP 620/52 nm			BP 594/10 nm	
Linearer Polarisator	Ja	Ja	ja	ja	ja
$\lambda/4$ -Plättchen	Nein	nein	nein	nein	nein
Dichroit	DS 643 nm			DS 610 nm	
Objektiv	Öobjektiv <i>Plan-APOCHROMAT 63x 1,4Oil</i> von <i>Carl Zeiss</i>				

LP-Filter	NF 635 nm	LP 633 nm	NF 635 nm +LP 633 nm	LP 615 nm	
ST-Würfel	1x 50R/50T-Vis				2x 50R/50T- Vis
Spektrograph	<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-300i</i>				
Kamera	iXon ^{EM+} von Andor				
Anzahl APD	1x	1x	1x	1x	2x; (HBT)

SMS – Setupkonfigurationen TDI

Tabelle A 2: Die für die verschiedenen Messreihen des TDI in PMMA und in Zeonex330R verwendeten Konfokalmikroskopen, Messbedingungen, Laser, Bauteile sowie Modelle des Spektrographs und der EMCCD-Kamera.

Parameter	Matrix	
	PMMA und Zeonex 330R	PMMA
Mikroskop	RT-Aufbau II	
T / K	293 (klimatisiert)	
Atmosphäre	Luft oder Argon	
Laser	Faserlaser (SC-OEM von YSL)	FK-Laser (OBIS 594 nm von Coherent)
λ_{exc} / nm	598	594
P_{exc} / μ W	variabel	8
ν / MHz	20	-
Anregungsfilter	BP 594/10 nm	
Linearer Polarisator	Ja	ja
$\lambda/4$ -Plättchen	nein	nein
Dichroit	DS 610 nm	
Objektiv	Ölobjektiv <i>Plan-APOCHROMAT 63x 1,4Oil</i> von Carl Zeiss	
LP-Filter	LP 615 nm	
ST-Würfel	1x 50R/50T-Vis	2x 50R/50T-Vis
Spektrograph	<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-300i</i>	
Kamera	iXon ^{EM+} von Andor	
Anzahl APD	1x	2x; (HBT)

SMS – Setupkonfigurationen PDI und PDI-Dimer

Tabelle A 3: Die für die verschiedenen Messreihen des PDI und PDI-Dimers in PMMA verwendeten Konfokalmikroskopen, Messbedingungen, Laser, Bauteile sowie Modelle des Spektrographs und der EMCCD-Kamera.

Parameter	Matrix
	PMMA
Mikroskop	RT-Aufbau II
T / K	293 (klimatisiert)
Atmosphäre	Luft oder Argon
Laser	<i>Toptica iChrome CLE</i>
λ_{exc} / nm	488
P_{exc} / μ W	3
ν / MHz	-
Anregungsfilter	Kurzpassfilter 490 SP Omega
Linearer Polarisator	ja
$\lambda/4$ -Plättchen	ja
Dichroit	<i>20R/80T</i> -Strahlteilerplättchen
Objektiv	Öobjektiv <i>Plan-APOCHROMAT 63x 1,40</i> il von <i>Carl Zeiss</i>
LP-Filter	500 ALP Omega
ST-Würfel	2x 50R/50T-Vis
Spektrograph	<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-300i</i>
Kamera	iXon ^{EM+} von <i>Andor</i>
Anzahl APD	2x; (HBT)

SMS – Setupkonfigurationen TDI-Dimer

Tabelle A 4: Die für die verschiedenen Messreihen des TDI-Dimers in PMMA und in Zeonex330R verwendeten Konfokalmikroskopen, Messbedingungen, Laser, Bauteile sowie Modelle des Spektrographs und der EMCCD-Kamera.

Parameter	Matrix		
	PMMA und Zeonex 330R	Zeonex 330R	Zeonex 330R
Mikroskop	RT-Aufbau I	RT-Aufbau I	TT-Aufbau
T / K	293 (klimatisiert)	293 (klimatisiert)	1,3
Atmosphäre	Luft oder Argon	Luft oder Argon	fl. Helium
Laser	Faserlaser (SC-OEM von YSL)	FK-Laser (OBIS 594 nm von Coherent)	FK-Laser (OBIS 594 nm von Coherent)
λ_{exc} / nm	594	594	594
P_{exc} / μ W	4	4	800
ν / MHz	5	-	-
Anregungsfilter	BP 594/10 nm	BP 594/10 nm	BP 594/10 nm
Linearer Polarisator	ja	ja	ja
$\lambda/4$ -Plättchen	ja	ja	
Dichroit	80T/20R-Strahlteilerplättchen		80T/20R-Strahlteilerwürfel
Objektiv	Öobjektiv <i>Plan-APOCHROMAT 100x 1,4Oil</i> von <i>Carl Zeiss</i>		Luftobjektiv <i>01F/OAS017</i> , 60x, NA = 0,85 von <i>Melles Griot</i>
LP-Filter	615 LP ET von <i>AHF</i>	615 LP ET von <i>AHF</i>	615 LP ET von <i>AHF</i>
ST-Würfel	2x 50R/50T-Vis	2x 50R/50T-Vis	2x 50R/50T-Vis
Spektrograph	<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-300i</i>		<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-500i</i>
Kamera	<i>Newton 970</i> von <i>Andor</i>		<i>Newton 970</i> von <i>Andor</i>
Anzahl APD	2x; (HBT)	2x; (HBT)	2x; (HBT)

SMS – Setupkonfigurationen QDI und QDI-d16 bei RT

Tabelle A 5: Die für die verschiedenen Messreihen des QDI und QDI-d16 in PMMA verwendeten Konfokalmikroskopen, Messbedingungen, Laser, Bauteile sowie Modelle des Spektrographs und der EMCCD-Kamera.

Parameter	Matrix	
	PMMA	PMMA
Mikroskop	RT-Aufbau I	
T / K	293 (klimatisiert)	
Atmosphäre	Argon	Argon
Laser	Faserlaser (SC-OEM von YSL)	<i>iBeam Smart 685 nm</i> von <i>TOPTICA</i>
λ_{exc} / nm	686	685
P_{exc} / μ W	20	20
ν / MHz	5	-
Anregungsfilter	SP 700 nm 3rd von <i>Omega</i>	SP 700 nm 3rd von <i>Omega</i>
Linearer Polarisator	ja	ja
$\lambda/4$ -Plättchen	ja	ja
Dichroit	80T/20R- Strahlteilerplättchen	80T/20R- Strahlteilerplättchen
Objektiv	Öobjektiv <i>Plan-APOCHROMAT 100x 1,4Oil</i> von <i>Carl Zeiss</i>	
LP-Filter	<i>FF01 715 LP</i> von <i>Semrock</i> <i>HQ 720 LP</i> von <i>AHF</i>	
ST-Würfel	2x 50R/50T-IR	
Spektrograph	<i>Acton Research Corporation SpectraPro®-300i</i>	
Kamera	<i>Newton 970</i> von <i>Andor</i>	
Anzahl APD	2x; (HBT)	2x; (HBT)



Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Thomas Basché für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe sowie für die Möglichkeit, eine interessante Themenstellung in einer sehr gut ausgestatteten Laborumgebung bearbeiten zu können. Darüber hinaus möchte ich mich für die hilfreichen Diskussionen und die Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Ebenso gilt mein Dank Apl. Prof. Dr. Gerald Hinze für seine Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit, für die hilfreichen Diskussionen zu verschiedenen Fragestellungen, messtechnischen Beistand sowie für die Bereitstellung der Korrelatorprogramme zur Erzeugung von Korrelationsfunktionen aus Messungen bei gepulster Anregung.

Bei _____ möchte ich mich dafür bedanken, dass er mich als Betreuer in den ersten zwei Monaten meiner Promotion in Arbeitsroutinen eingewiesen und sowie bei meiner Arbeit betreut hat.

Gleichzeitig möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für das angenehme und lockere Arbeitsklima sowie die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit bedanken. Dabei möchte ich mich insbesondere bei _____ für den softwareseitigen und messtechnischen Beistand sowie bei _____ für die Bereitstellung und Erklärung der Routineprogramme zur Auswertung der Einzelmolekülergebnisse bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für den Beistand während der gesamten Promotionszeit bedanken.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Oleksandr Yampolskyy
Geburtsdatum: 18.06.1992
Geburtsort: Donezk, Ukraine
Anschrift: An der Fuchsenhütte 25, 64380 Roßdorf
Nationalität: Ukrainisch
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/2005-05/2012 Lichtenbergschule-Gymnasium
Abschluss: Abitur

Studium

10/2012-09/2016 Chemiestudium an der TU-Darmstadt
Abschluss: Bachelor of Science
10/2016-07/2019 Chemiestudium an der TU-Darmstadt
Abschluss: Master of Science
seit 10/2019 Promotion unter Betreuung von Prof. Basché,
Institut für Physikalische Chemie der JGU Mainz,
Bearbeitung des vorliegenden Themas

Berufliche Erfahrung

09/2018 Studentische Hilfskraft
FG Katalysatoren und Elektrokatalysatoren
TU Darmstadt
10/2019-09/2024 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im AK von Prof. Basché,
Institut für Physikalische Chemie der JGU Mainz,
Bearbeitung des vorliegenden Themas

