

Einzelmolekülspektroskopische
Untersuchungen an einer Reihe von
vierfach substituierten Derivaten
sowie an einem vinylogenen Derivat des
Perylendiimid

Dissertation

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

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg – Universität Mainz
vorgelegt von

Raphael Beck

geboren in Mainz

Mainz, 2016

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	13
2.1	Zur Photophysik organischer Farbstoffe	13
2.1.1	Übergangsdipolmoment und Franck-Condon-Faktoren	13
2.1.2	Jablonski-Diagramme	17
2.1.3	Dreineveausystem	19
2.1.4	Triplettkinetik	23
2.1.5	Photoblinken	26
2.2	Die spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle	30
2.2.1	Konfokale Mikroskopie	31
2.2.2	Signal-Rauschen-Verhältnis und Detektionseffizienz	35
3	Experimenteller Teil	37
3.1	Die untersuchten Farbstoffe	37
3.1.1	Die vierfach substituierten Perylendiimidderivate	38
3.1.2	Das vinylogisierte Perylendiimidderivat	48
3.2	Probenpräparation	50
3.3	Das Einzelmolekülfluoreszenzmikroskop	51
3.3.1	Übersicht über den Aufbau	52
3.3.2	Detektionseffizienz	57
3.4	Durchführung der Messungen	60
3.4.1	Spektroskopische Messungen an Farbstofflösungen	60
3.4.2	Einzelmolekülspektroskopie	64
4	Analyse der Messdaten	67
4.1	Fluoreszenzemissionsspektren	67
4.2	Triplettkinetik	69
4.3	Photoblinken	74

4.4	Photobleichen	76
5	Die vierfach substituierten Perylendiimidderivate	79
5.1	Charakterisierung der Farbstoffe im Ensemble	79
5.1.1	Absorptions- und Emissionsspektren	80
5.1.2	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute	87
5.1.3	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer	92
5.2	Untersuchung der Farbstoffe auf Einzelmolekül- ebene	96
5.2.1	Fluoreszenzemissionsspektren	96
5.2.2	Triplettkinetik	100
5.2.3	Photoblinken	119
5.2.4	Photobleichen	134
6	Das vinyloge Perylendiimidderivat	143
6.1	Spektrale Charakterisierung des vinylogen Perylendiimidderivates im Ensemble	143
6.2	Untersuchung des vinylogen Perylendiimidderivates auf Einzelmolekül- ebene	148
6.2.1	Fluoreszenzemissionsspektren einzelner Moleküle	149
6.2.2	Triplettkinetik	151
6.2.3	Photoblinken	158
6.2.4	Photobleichen	166
7	Zusammenfassung	173
A	Anhang	181
A.1	Ensemblemessungen an PDI-4oCN in Chloroform	181
A.2	Abschätzung der Anzahl der Kollisionen eines Farbstoffmoleküls in PMMA mit Sauerstoff	183
A.3	Zusatzinformation zur Triplettkinetik von PDI-4bOPh unter Luft . .	184
A.4	Verteilungen der Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand TpM	185
	Literaturverzeichnis	189

1 Einleitung

Perylendiimid (PDI) ist ein organischer Farbstoff, der bereits seit mehr als hundert Jahren bekannt ist [1] und in Form von Pigmenten seit geraumer Zeit in der Farben- und Lackherstellung industriell Verwendung findet [2]. Diese Pigmente bieten neben hoher Licht- und Wetterechtheit eine sehr gute Temperaturbeständigkeit und hohe Widerstandskraft gegenüber Säuren und Basen. Bemerkenswert ist außerdem die Kristallochromie dieser Pigmentklasse. Der entstehende Farbeindruck hängt entscheidend von der Kristallstruktur des Pigments ab [2, 3]. Während Pigmente als Färbemittel für Gebrauchsgegenstände und in Farben hauptsächlich nach verarbeitungstechnischen und ästhetischen Kriterien beurteilt werden, rücken die potentielle Verwendung als funktionaler Farbstoff in organischen elektronischen und optoelektronischen Bauteilen andere physikalische Eigenschaften von Perylendiimid in den Fokus der Forschung. Auf Grund vorteilhafter Merkmale, wie zum Beispiel hohe thermische und chemische Stabilität, Aussenden von Fluoreszenzlicht mit hoher Quantenausbeute oder großer Elektronenaffinität [4], besitzen Perylendiimid und davon abgeleitete PDI-Derivate vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Als Beispiele seien an dieser Stelle die Verwendung als Laserfarbstoff [5, 6], elektronenleitendes Material in organischen Feldeffekttransistoren [7, 8], Fluoreszenzsonden zur Markierung von Biomolekülen [9] sowie in Leuchtdioden [10, 11] und chemischen Sensoren [12] genannt. Das wohl bekannteste Anwendungsgebiet aber stellen organische Solarzellen dar, in denen PDI-Derivate als Elektronenakzeptoren eingesetzt werden [13–15]. Gegenüber den klassischen Solarzellen auf Siliziumbasis werden für organische Solarzellen geringere Fertigungskosten erwartet. Zudem eröffnen sich neue Varianten in der Herstellung der Zellen durch verschiedene Drucktechniken, da die organischen Materialien in Lösung verarbeitet werden können und nicht auf die Abscheidung auf ein Substrat durch Sublimation und Resublimation beschränkt sind. Es ergeben sich somit Möglichkeiten, flexible und transparente Solarzellen zu realisieren [13]. Die erneuerbaren Energien, zu denen auch die Photovoltaik zählt, haben insgesamt in Deutschland in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen¹. Da sich die-

¹Die Menge an von Solarzellen erzeugtem Strom war 2014 im Bundesgebiet mit über 35 GWh, das entspricht einem Anteil von 6% an der gesamten Stromerzeugung, mehr als das 30-fache

ser Trend im Zuge der Energiewende fortsetzen dürfte, ist mit weiterhin großem Interesse am Forschungsgebiet Photovoltaik zu rechnen. Das im Kampf gegen den Klimawandel von der Politik ausgewiesene Ziel der Abkehr von Energieträgern fossilen Ursprungs im Laufe dieses Jahrhunderts („Dekarbonisierung“) [17] dürfte auf die Entwicklung organischer Solarzellen weiter stimulierend wirken.

Die große Bandbreite der zugänglichen Einsatzgebiete wurde vor allem auch durch Fortschritte in der Synthese der Farbstoffe ermöglicht. Perylendiimid selbst besteht aus zwei Naphthalineinheiten, die in *peri*-Position verknüpft sind. Die dabei nicht beteiligten *peri*-Positionen sind Teil von zwei zyklischen Imidstrukturen. Damit besitzt PDI insgesamt zwölf Stellen, an denen Substituenten angebracht werden können. Diese lassen sich in Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität einteilen. Die Strategie zum Anbringen von Substituenten ist für alle drei Gruppen unterschiedlich, was dazu führte, dass der synthetische Zugang zu den entsprechenden PDI-Derivaten in Etappen gelang [13]. Die Variation der Substituenten an den beiden Stickstoffatomen der Imidstrukturen, die die erste Etappe darstellt, beeinflusst hauptsächlich die Löslichkeit der Farbstoffe. Ihre photophysikalischen Eigenschaften verändern sich jedoch kaum. Als Ausgangsmaterial dient meist Perylendicarbonsäureanhydrid, das in einer Kondensationsreaktion mit primären Aminen in das Diimid überführt werden kann [18]. Durch die erfolgreiche Halogenierung des Perylendicarbonsäureanhydrides fiel der Startschuss für die nächste Etappe, in der Modifikationen an den vier sogenannten *bay*-Positionen möglich wurden. Nach der Umwandlung zum Diimid können die Halogenatome in nukleophilen Substitutionen oder metallkatalysierten Reaktionen durch andere Substituenten ersetzt werden [4]. Im Gegensatz zur Substitution an den Imidstickstoffatomen beeinflusst die Substitution der *bay*-Positionen nicht nur die Löslichkeit des Farbstoffes, sondern auch seine photophysikalischen Eigenschaften. Ebenso sind Veränderungen der ursprünglich planaren Geometrie des unsubstituierten PDI zu beobachten. Auf der letzten Etappe gelang schließlich die Substitution an den vier sogenannten *ortho*-Positionen. Zunächst konnten mit Hilfe von Rutheniumkatalysatoren direkt Alkyl- und Arylreste eingeführt werden [19, 20]. Die Palette an Substituenten wurde später durch Borylierung an den *ortho*-Positionen und anschließendem Austausch der Substituenten erweitert [21, 22]. Die *ortho*-Derivate zeigen im Vergleich zu PDI veränderte photophysikalische Eigenschaften. Im Gegensatz zu den *bay*-Derivaten bleibt die planare Molekülgeometrie jedoch erhalten. Insgesamt steht damit ein breites Spektrum an Möglichkeiten zur Verfügung, um durch Auswahl von Substituenten und Substitutionsmustern funktionale PDI-Farbstoffe mit für ihren Einsatzzweck maßgeschneiderten Eigenschaften zu synthetisieren.

größer als noch vor zehn Jahren [16].

Ein limitierender Faktor für Anwendungen von Perylendiimid und seinen Derivaten stellt die begrenzte Photostabilität dar. Der Farbstoff kann von seinem angeregten Zustand ausgehend so verändert werden, dass sich seine Eigenschaften gravierend verändern und er für seinen Einsatzzweck unbrauchbar wird (Photobleichen). Anhand von spektroskopischen Untersuchungen an einzelnen Molekülen wurde von Haase et al. ein Modell zur Erklärung des Photobleichens von unsubstituiertem PDI vorgeschlagen [23, 24]. In Gegenwart von Luft wird die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Photosensibilisierung und anschließende Oxidation des Farbstoffes als eine Ursache des Photobleichens angenommen. In Abwesenheit von Sauerstoff wird davon ausgegangen, dass dem Photobleichen die Besetzung höher angeregter Zustände vorausgeht. Von diesen ausgehend findet anschließend eine irreversible chemische Veränderung des emittierenden Moleküles statt. Des Weiteren wurden Hinweise gefunden, dass das Photobleichen mit dem Photoblinken, bei dem einzelne Moleküle für Zeitspannen im Mikrosekunden- bis Sekundenbereich die Emission von Licht unterbrechen, in Zusammenhang steht. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun geklärt werden, wie sich unterschiedliche Substituenten und Substitutionsmuster auf die Photostabilität von Perylendiimid auswirken. Dazu wurden fünf verschiedene PDI-Derivate ausgewählt und mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie untersucht. Neben dem Photobleichen an sich wurde auch das Photoblinken im Hinblick auf einen möglichen Zusammenhang mit dem Photobleichen analysiert. Die Triplettkinetik, die die Population und Depopulation des Triplettzustandes T_1 beschreibt, wurde ebenso betrachtet, da bedingt durch seine relativ große Lebensdauer, dieser Zustand als Ausgangszustand sowohl für das Photobleichen als auch das Photoblinken in Frage kommt. Zusätzlich wurde ein neuartiger Farbstoff untersucht, der von seiner chemischen Struktur her als vinylog [25] zu PDI bezeichnet wird und dessen Synthese erst vor kurzem gelang [26]. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten PDI-Derivaten trägt dieser Farbstoff nicht nur Substituenten, sondern besitzt auch ein von PDI abweichendes Grundgerüst. Neben einer grundsätzlichen Charakterisierung der Eigenschaften dieser neuen Substanz dienen die durchgeführten Experimente auch zur Überprüfung, ob die strukturelle Verwandtschaft auch zu vergleichbaren photophysikalischen Eigenschaften führt.

Als Untersuchungsmethode wurde die Einzelmolekülspektroskopie mit Hilfe eines konfokalen Mikroskopes eingesetzt. Die Farbstoffmoleküle wurden dazu in einem Film aus Polymethylmethacrylat vereinzelt und immobilisiert. Um die Rolle von Sauerstoff in den betrachteten Prozessen zu ergründen, wurden die Proben bei einem Teil der Messungen von einem Argonstrom umspült. Die Einzelmolekülspektroskopie besitzt gegenüber Ensemblemessungen den Vorteil, dass an Stelle von Mittelwerten

sowohl die genaue Verteilung der Werte als auch zeitliche Schwankungen physikalischer Größen erfasst werden können.

Die spektroskopische Untersuchung eines einzelnen Moleküles wurde erstmals 1989 durchgeführt, als Moerner und Kador das Absorptionssignal von Pentacen in einem *p*-Terphenylkristall detektierten [27]. Am gleichen Probensystem gelang Orrit und Bernard kurze Zeit später die erste Messung der Fluoreszenz einzelner Moleküle [28]. Beide Experimente fanden bei kryogenen Temperaturen statt und nutzten die spektrale Lage der bei diesen Bedingungen sehr schmalen Banden zur Auswahl einzelner Chromophore. Die Durchführung von Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur erfordert eine ausreichende räumliche Separierung der Moleküle, da sich die Banden mit steigender Temperatur stark verbreitern. Zunächst wurde die Nahfeldmikroskopie erfolgreich zur Detektion einzelner, immobilisierter Moleküle eingesetzt [29–32], bevor dies auch im Fernfeld durch konfokale Mikroskopie realisiert wurde [33–35]. Heutzutage stellt die Konfokalmikroskopie eine etablierte und weitverbreitete Methode zur spektroskopischen Untersuchung einzelner Moleküle dar.

Der Aufbau dieser Arbeit gestaltet sich wie folgt: Den ersten Teil der Arbeit bilden drei Kapitel, die den Leser auf den Hauptteil vorbereiten. In Kapitel 2 werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der durchgeführten Experimente und ihrer Auswertung notwendig sind, kurz dargestellt. Es wird zum einen auf die Photophysik von Farbstoffen eingegangen und zum anderen in die Theorie, auf der die verwendete Methode der Einzelmolekülspektroskopie beruht, eingeführt. Der experimentelle Teil in Kapitel 3 stellt zunächst die Farbstoffe, die untersucht wurden, näher vor, wobei die wichtigsten Substituenteneffekte ausführlich besprochen werden. Es folgt die Beschreibung der Probenpräparation und des verwendeten Einzelmolekülfluoreszenzmikroskopes, bevor die Vorgehensweise bei den Messungen eingehend erläutert wird. Da die Daten aller einzeln untersuchten Moleküle, unabhängig davon, um welchen Farbstoff es sich handelte, der gleichen Analyse unterzogen wurden, wird diese Prozedur anhand von Beispieldaten in Kapitel 4 erklärt und zusammengefasst.

Den Hauptteil bilden die beiden Kapitel, in denen die erhaltenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit werden dabei zunächst in Kapitel 5 die Untersuchungen an den fünf vierfach substituierten PDI-Derivaten besprochen. Die Resultate aus den Untersuchungen des vinylogenen PDI-Derivates folgen separat in Kapitel 6. Beide Ergebniskapitel sind analog zueinander aufgebaut. Im jeweils ersten Teil wird die Charakterisierung der Farbstoffe auf der Ensembleebene beschrieben. Die Schilderung der Erkenntnisse aus den Einzel-

molekülexperimenten folgt im jeweils zweiten Teil.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 7 beschließt die Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Theorien, die das Fundament dieser Arbeit bilden. Dies sind an erster Stelle die Modelle, die das photophysikalische Verhalten von organischen Farbstoffmolekülen beschreiben. Des Weiteren wird auch die spektroskopische Untersuchung einzelner Moleküle mit Hilfe optischer Mikroskopie kurz besprochen werden. Auf diese Art und Weise sollen die Grundlagen zum Verständnis des Forschungsthemas der vorliegenden Arbeit zum einen und der gewählten Untersuchungsmethode zum anderen vermittelt werden.

2.1 Zur Photophysik organischer Farbstoffe

Organische Farbstoffe sind zu effektivem Wechselwirken mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Spektralbereich, der sich von etwa 380 nm bis 780 nm erstreckt, befähigt. Der Farbstoff kann dabei Strahlungsenergie aufnehmen, wodurch er in einen angeregten Zustand gelangt. In der Folge kann der angeregte Farbstoff entweder eine chemische Reaktion eingehen oder die aufgenommene Energie durch andere Relaxationsprozesse abgeben ohne seine chemische Identität zu wechseln. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf solchen Vorgängen, bei denen keine chemischen Reaktionen stattfinden. Diese Vorgänge werden unter dem Begriff der Photophysik zusammengefasst und ihre theoretischen Grundlagen in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.1.1 Übergangsdipolmoment und Franck-Condon-Faktoren

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie wird die Quantenmechanik benötigt. In einer exakten Beschreibung müssten sowohl die molekularen Zustände als auch das Licht quantenmechanisch dargestellt werden. Die wesentlichen Zusammenhänge lassen sich jedoch auch durch einen semiklassischen Ansatz erklären, in dem das Licht klassisch als elektromagnetische Welle behandelt

wird. Das oszillierende elektrische Feld der Welle geht als kleine Störung, die zum Zeitpunkt $t = 0$ einsetzt, in die zeitabhängige Störungsrechnung ein. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für das System aus Molekül, repräsentiert durch seine Wellenfunktion Ψ , und elektrischem Feld lautet [36]:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}^0 + \hat{H}')\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (2.1)$$

Darin ist \hbar die reduzierte Planck'sche Konstante¹. Der Hamiltonoperator \hat{H} wird in einem Separationsansatz aus einem Teil für das System ohne Störung \hat{H}^0 und einem Teil \hat{H}' , der die Störung durch das elektrische Feld beschreibt, zusammengesetzt. Der Ansatz für die Wellenfunktion Ψ besteht aus einer Linearkombination der Wellenfunktionen Ψ_k^0 , die Lösungen der zeitabhängigen, ungestörten Schrödingergleichung sind und eine vollständige Basis aufspannen [36]:

$$\Psi_k^0 = \exp(-iE_k^0 t/\hbar) \cdot \psi_k^0 \quad (2.2)$$

Darin sind E_k^0 die Energieeigenwerte des ungestörten stationären Systems und ψ_k^0 die zugehörigen Eigenfunktionen. Durch eine Gewichtung dieser Basisfunktionen mit Hilfe von zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $c_k(t)$ ergibt sich für Ψ [36]:

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \cdot \exp(-iE_k^0 t/\hbar) \cdot \psi_k^0 \quad (2.3)$$

Befindet sich das System im Anfangszustand ψ_a^0 gilt für die Koeffizienten $c_k(0) = \delta_{ka}$. Wirkt nun zwischen $t = 0$ und $t = t'$ ein sich in z-Richtung ausbreitendes, oszillierendes elektrisches Feld der Frequenz ν mit der Amplitude \mathcal{E}_0 auf das System ein, lässt sich ausgehend von Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 zeigen, dass für die Koeffizienten $c_k(t)$ für Zeiten $t > t'$ gilt [36]:

$$c_b(t') \approx \delta_{ba} + \frac{\mathcal{E}_0}{2\hbar i} \langle \psi_b^0 | \hat{\mu}_x | \psi_a^0 \rangle \left[\frac{\exp(i(\omega_{ba} + \omega)t') - 1}{\omega_{ba} + \omega} - \frac{\exp(i(\omega_{ba} - \omega)t') - 1}{\omega_{ba} - \omega} \right] \quad (2.4)$$

Darin gilt: $\omega_{ba} = (E_b^0 - E_a^0)/\hbar$ und $\omega = 2\pi\nu$. Der die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beschreibende Operator ist der Dipoloperator $\hat{\mu}$. In Gleichung 2.4 wird von linear in x-Richtung polarisiertem Licht ausgegangen, wodurch nur die

¹Es gilt: $\hbar = h \cdot (2\pi)^{-1} = 1,05457 \cdot 10^{-34}$ Js [37].

x-Komponente $\hat{\mu}_x$ des Dipoloperators berücksichtigt werden muss². Das Betragsquadrat des Koeffizienten $|c_b(t')|^2$ wird als Wahrscheinlichkeit für einen Übergang des Systems aus dem Zustand ψ_a^0 in den Zustand ψ_b^0 interpretiert [36]. Diese nimmt nur dann signifikante Werte an, wenn $\omega_{ba} = \pm\omega$, und damit $|E_b^0 - E_a^0| = h\nu$, gilt. Übergänge finden also nur statt, wenn die Energie der eingestrahnten Photonen $h\nu$ mit der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Zustände übereinstimmt. Der Fall $\omega_{ba} = \omega$ beschreibt dabei die Absorption, der Fall $\omega_{ba} = -\omega$ die stimulierte Emission eines Photons. Den zweiten wesentlichen Faktor für die Übergangswahrscheinlichkeit stellt das Matrixelement

$$\mu_{ba} = \langle \psi_b^0 | \hat{\mu}_x | \psi_a^0 \rangle = \int \psi_b^{0,*} \hat{\mu}_x \psi_a^0 d\tau \quad (2.5)$$

dar, wobei die Integration über τ sämtliche Ortskoordinaten zusammenfasst. Diese Größe wird Übergangsdipolmoment μ_{ba} genannt und ist ein Maß für die Stärke eines Überganges. Verschwindet das Übergangsdipolmoment ($\mu_{ba} = 0$), so ist der Übergang verboten. Im Umkehrschluss muss sich das Dipolmoment des Moleküles bei einem erlaubten Übergang ändern.

Auf Grund der sehr unterschiedlichen Massen von Elektronen und Atomkernen kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass der Abstand der Atomkerne sich während des Überganges nicht ändert. Die Energien und Wellenfunktionen können in Folge dessen in kernkoordinatenabhängige (\vec{x}_K) und elektronenkoordinatenabhängige (\vec{x}_E) Anteile separiert werden (Franck-Condon-Näherung) [38]. Es lässt sich für die ortsabhängige Wellenfunktion schreiben [39]:

$$\psi_{e\nu}^0(\vec{x}_K, \vec{x}_E) = \Phi_{e\nu}^0(\vec{x}_K) \cdot \phi_e^0(\vec{x}_E; \vec{x}_K) \quad (2.6)$$

Die Funktion $\Phi_{e\nu}^0(\vec{x}_K)$ wird Schwingungswellenfunktion genannt. Sie hängt nur von den Kernkoordinaten \vec{x}_K ab. Die elektronische Wellenfunktion $\phi_e^0(\vec{x}_E; \vec{x}_K)$ ist neben der Abhängigkeit von den Elektronenkoordinaten \vec{x}_E in parametrischer Form von den Kernkoordinaten \vec{x}_K abhängig. Das Molekül wird so durch eine elektronische Quantenzahl e und eine vibratorische Quantenzahl ν charakterisiert, die zusammen den vibronischen Zustand des Moleküls bestimmen. In vielen Fällen ist ein elektronischer Übergang $e \rightarrow e'$ gleichzeitig mit einer Änderung des vibratorischen Zustandes $\nu \rightarrow \nu'$ verbunden. Eine anschauliche Erklärung hierfür gibt das Franck-Condon-

²In den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimenten wurde stets mit linear polarisiertem Laserlicht gearbeitet.

Prinzip, das am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls in Abbildung 2.1 illustriert wird.

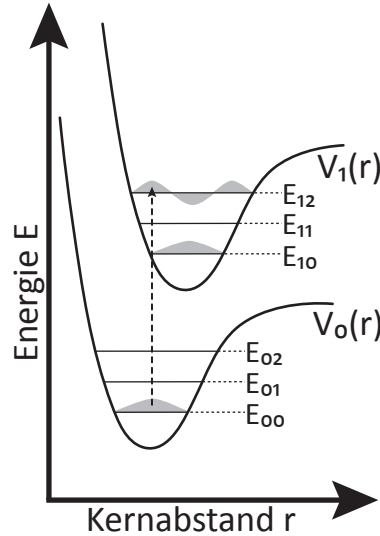


Abbildung 2.1: Skizze zur Illustration des Franck-Condon-Prinzips am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls, nach [40]. Es sind die Potentialkurve des Grundzustandes V_0 und eines angeregten Zustandes V_1 in Abhängigkeit des Kernabstandes r mit verschiedenen vibronischen Energieniveaus $E_{e\nu}$ gezeigt. Für einige Energieniveaus ist die zugehörige Wellenfunktion in grau eingezeichnet. Der Pfeil mit der gestrichelten Linie symbolisiert einen Übergang zwischen den Zuständen mit den Energien E_{00} und E_{12} .

Gezeigt sind die Potentialkurven für den Grundzustand V_0 und den angeregten Zustand V_1 in Abhängigkeit des Kernabstandes r . Der angeregte Zustand besitzt antibindenden Charakter, weshalb sein Gleichgewichtskernabstand größer ist als der des Grundzustandes und sein Potential bei größeren Werten von r liegt. Der Übergang aus dem Grundzustand mit der Energie E_{00} findet bei festem Kernabstand r statt. Bei diesem Abstand hat die Wellenfunktion des Zustandes mit der Energie E_{10} einen Knoten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das angeregte Elektron ist an dieser Stelle also gering. Die Wellenfunktion des Zustands mit der Energie E_{12} hat bei diesem Kernabstand ein Maximum, gleichbedeutend mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das angeregte Elektron. Der Übergang in den höher angeregten Schwingungszustand ist demnach wahrscheinlicher. Ein quantitatives Maß für den Anteil der einzelnen vibronischen Übergänge eines kompletten elektronischen Überganges stellt das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen der beteiligten Zustände dar, das Franck-Condon-Faktor $S_{e\nu,e'\nu'}$ genannt wird [39]:

$$S_{e\nu,e'\nu'} = |\langle \Phi_{e\nu}^0 | \Phi_{e'\nu'}^0 \rangle|^2 \quad (2.7)$$

Übergangsdipolmoment und Franck-Condon-Faktoren sind Größen, die für die optische Spektroskopie von großem Interesse sind, wirken sie sich doch direkt auf gemessene Spektren aus und können so auch experimentell bestimmt werden [40, 41]. Sie stellen so eine Verknüpfung zwischen der makroskopischen Welt in der das Experiment stattfindet, und ihrer mikroskopischen Beschreibung durch die Quantenmechanik her.

2.1.2 Jablonski-Diagramme

Jablonski-Diagramme haben sich eingebürgert um die Prozesse, die auf die Anregung eines Moleküls durch Absorption eines Photons folgen können, übersichtlich zusammenzufassen. In Abbildung 2.2 ist ein solches Diagramm für ein typisches organisches Farbstoffmolekül dargestellt.

Nicht angeregte organische Farbstoffmoleküle besitzen meist vollständig besetzte Valenzorbitale in denen sämtliche Elektronen gepaart vorliegen. Hieraus resultiert ein Gesamtspin von $S=0$ und daraus eine Multiplizität von $M=1$. Der Grundzustand ist demnach ein Singulettzustand und wird folglich mit $[S_0]$ abgekürzt. Unter Absorption (A) eines Photons passender Energie kann das Molekül in höher liegende Zustände angeregt werden. Die Multiplizität muss dabei erhalten bleiben. Absorptionsübergänge finden typischerweise auf einer Zeitskala von 10^{-15} s statt [42]. Im Anschluss befindet sich das Molekül in vielen Fällen in einem angeregten Schwingungszustand ($\nu > 0$) eines angeregten elektronischen Zustandes ($e > 0$). Die Schwingungsenergie kann strahlungslos in Form von Wärme an die Umgebung abgeführt werden, wobei ein niedrigerer Schwingungszustand innerhalb desselben elektronischen Zustandes erreicht wird. Dieser auf einer Zeitskala von 10^{-12} s [42] stattfindende Übergang wird als Schwingungsrelaxation (SR) bezeichnet. In Konkurrenz dazu steht ein isoenergetischer Übergang in einen anderen elektronischen Zustand gleicher Multiplizität. Diese Innere Konversion (IC) findet ebenfalls auf einer Zeitskala von 10^{-12} s [42] statt. Emittiert das angeregte Molekül ein Photon und kehrt dadurch in den elektronischen Grundzustand S_0 zurück, wird von Fluoreszenz (F) gesprochen. Fluoreszenz findet mit etwa 10^{-8} s [42] auf einer deutlich langsameren Zeitskala als Schwingungsrelaxation und Innere Konversion statt. Durch diese effektiven strahlungslosen Übergänge befindet sich das Molekül im Zustand $S_{1,0}$ vor der Emission des Photons (Kasha-Regel). Nur bei wenigen Farbstoffen kann auch aus höher angeregten elektronischen Zuständen Fluoreszenz beobachtet werden. Die für diese Arbeit relevanten Substanzen gehören nicht zu diesen Ausnahmen. Das

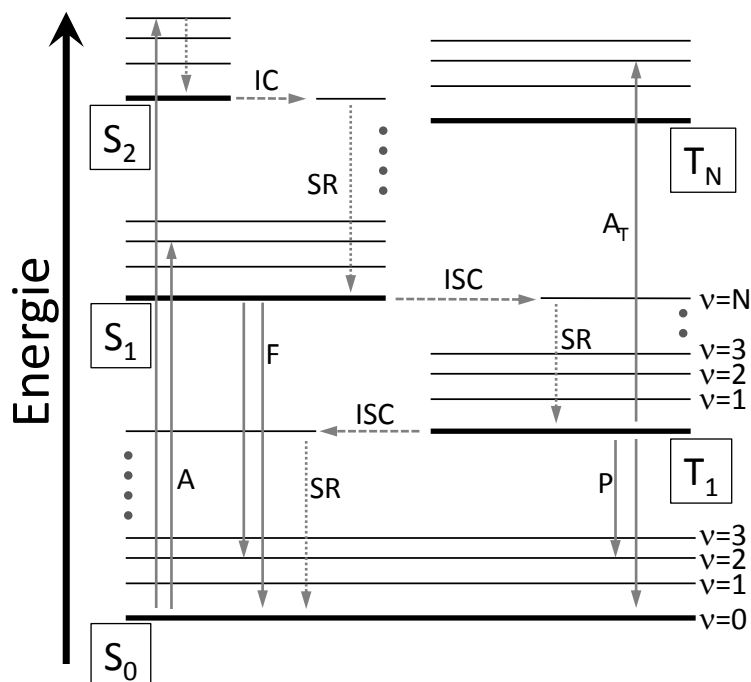


Abbildung 2.2: Jablonski-Diagramm, nach [40]. Die energetische Lage der Zustände eines organischen Farbstoffmoleküls sind schematisch als horizontale Linien eingezeichnet. Es sind Singulett- S und Triplettzustände T gezeigt. Der Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) ist jeweils als fette Linie dargestellt, höher angeregte Schwingungszustände als dünne Linien. Die Bezeichnung höher angeregter Schwingungszustände ($\nu = 1 \dots N$) ist exemplarisch für die Zustände S_0 und T_1 angegeben. Die möglichen Übergänge werden durch graue Pfeile symbolisiert. Durchgezogene Pfeile stehen für die strahlenden Übergänge Absorption A, Fluoreszenz F, Phosphoreszenz P und Triplet-Triplet-Absorption A_T ; gestrichelte Pfeile für die isoenergetischen, nicht strahlenden Übergänge innere Konversion IC und Intersystemcrossing ISC; gepunktete Pfeile für die nicht isoenergetische, strahlungslose Schwingungsrelaxation SR. Für nähere Informationen sei auf den Text verwiesen.

emittierte Photon hat bedingt durch die vorangegangenen strahlungslosen Prozesse eine geringere Energie als das absorbierte Photon. Die Fluoreszenz findet daher bei größeren Wellenlängen statt als die Absorption (Stokes-Verschiebung). Bei allen bisher vorgestellten Übergängen bleibt die Multiplizität des Ausgangszustands erhalten. Als Intersystemcrossing (ISC) wird ein isoenergetischer Übergang zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität bezeichnet. Ein derartiger Übergang erfordert bei einem Elektron eine Spinumkehr und ist daher spinverboten, findet aber auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung trotzdem statt. Intersystemcrossing ist auf Grund des Spinverbotes deutlich langsamer als die übrigen strahlungslosen Übergänge, kann aber in Konkurrenz zur Fluoreszenz treten. Für Perylendiimid (PDI), die

Stammverbindung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe, überwiegt die Fluoreszenz das Intersystemcrossing in den Triplettzustand $[T_1]$ deutlich, sowohl in Lösung [6] als auch in fester Matrix [24]. Dies ist mit ein Grund dafür, dass PDI ein guter Fluoreszenzfarbstoff ist. Vom Triplettzustand $[T_1]$ aus kann das Molekül entweder strahlungslos durch erneutes Intersystemcrossing oder unter Abgabe von Strahlung in den Grundzustand $[S_0]$ gelangen. Diese spinverbotene Emission eines Photons wird Phosphoreszenz (P) genannt und ist mit einer breiten Zeitskala von 10^{-3} s bis zu 1 s [42] der langsamste der möglichen Übergänge. Für Farbstoffe aus der Perylenfamilie spielt Phosphoreszenz wegen sehr niedriger Ratekonstanten in der Regel keine Rolle [6, 43]. Die Besetzung höher angeregter Triplettzustände $[T_N]$ mit $N > 1$ kann von $[T_1]$ durch Triplett-Triplett-Absorption (A_T) erfolgen.

In der Fluoreszenzspektroskopie spielen die Relaxationsprozesse des S_1 -Zustandes die wichtigste Rolle. Es besteht dabei eine Konkurrenz zwischen strahlenden Prozessen und nicht strahlenden Prozessen. Die Effektivität der jeweiligen Prozesse wird durch ihre Raten k_{rad} beziehungsweise k_{nr} beschrieben. Basierend auf diesen Raten lassen sich zwei experimentell zugängliche Kenngrößen für Fluoreszenzfarbstoffe formulieren. Die typische Aufenthaltsdauer der Farbstoffmoleküle im angeregten S_1 -Zustand wird als Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} bezeichnet:

$$\tau_{\text{fl}} = \frac{1}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \quad (2.8)$$

Je höher τ_{fl} ist, umso länger ist die Zeit, die vergeht bis ein Molekül nach der Anregung erneut ein Photon absorbieren kann. Der Anteil an Absorptionsvorgängen auf den die Emission eines Fluoreszenzphotons folgt, wird durch die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} angegeben:

$$Y_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \quad (2.9)$$

Ein guter Fluoreszenzfarbstoff sollte effektive strahlende Relaxationsprozesse mit hoher Ratekonstante k_{rad} besitzen und demnach eine kurze Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} in Verbindung mit einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} zeigen.

2.1.3 Dreiniveausystem

Bedingt durch die sehr rasche Relaxation von höher angeregten Zuständen mit $e > 1$ und $\nu > 0$ durch strahlungslose Prozesse kann das Energieniveauschema aus Abbil-

dung 2.2 auf ein Dreiniveausystem aus rein elektronischen Zuständen, wie es in Abbildung 2.3 skizziert ist, reduziert werden.

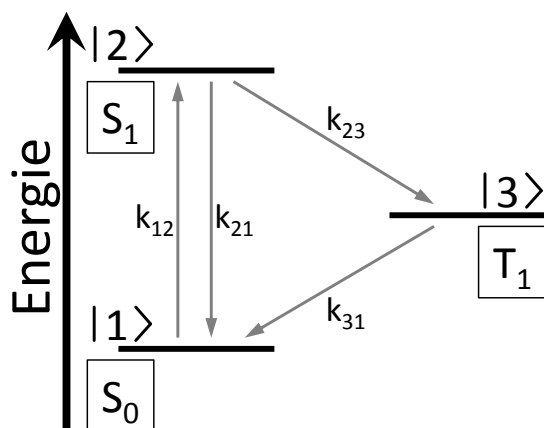


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Energieniveauschema zur Beschreibung organischer Farbstoffmoleküle. Es sind der Singulettgrundzustand S_0 sowie jeweils der niedrigste angeregte Singulett- und Triplettzustand, S_1 und T_1 , als horizontale schwarze Linien gezeigt. Als weitere Vereinfachung wird ihre Bezeichnung in Dirac'scher Bra-Ket-Schreibweise $|a\rangle$ eingeführt. Die Übergänge zwischen diesen Zuständen sind durch graue Pfeile gekennzeichnet und mit ihren Ratekonstanten k_{ab} beschriftet.

Es enthält den Grundzustand S_0 , den ersten angeregten Singulettzustand S_1 sowie den ersten angeregten Triplettzustand T_1 . Der angeregte Triplettzustand besitzt dabei eine geringere Energie als der angeregte Singulettzustand. Die traditionelle Erklärung hierfür nahm eine verringerte Coulombabstoßung zwischen Elektronen mit gleichem Spin im Vergleich zu Elektronen mit entgegengesetztem Spin an. Diese Erklärung trifft jedoch nicht zu. Durch exakte quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass vielmehr eine stärkere anziehende Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen ursächlich für die niedrigere Energie des angeregten Triplettzustandes ist. Durch die Pauli-Abstoßung ist der Winkel zwischen den Radialvektoren der beiden Elektronen gleichen Spins im Mittel größer. Die gegenseitige Abschirmung des Kerns wird somit geringer, was die Elektron-Kern-Wechselwirkung begünstigt [36]. Als weitere Vereinfachung wird die Dirac'sche Bra-Ket-Notation eingeführt, die die Zustände mit $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ abkürzt (siehe Abbildung 2.3). Die Übergänge zwischen den drei Zuständen werden nun durch ihre Rate charakterisiert, die für einen Übergang von Zustand $|a\rangle$ zu Zustand $|b\rangle$ mit k_{ab} abgekürzt wird.

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Bedingungen durchgeführt, unter denen die stimulierte Emission in der Depopulation des angeregten Zustandes $|2\rangle$ keine Rolle spielt. Der einzige strahlende Übergang in den Grundzustand $|1\rangle$ ist die Fluoreszenz (k_{rad}). Ebenso kann $|2\rangle$ strahlungslos durch Innere Konversion (k_{IC})

relaxieren. Es gilt also $k_{21} = k_{\text{rad}} + k_{\text{IC}}$ für den direkten Übergang von $|2\rangle$ nach $|1\rangle$. Die beiden Raten k_{23} und k_{31} beschreiben das Intersystemcrossing zwischen dem Triplettzustand $|3\rangle$ und den beiden Singulettzuständen. Die Absorption zur Anregung aus dem Grundzustand $|1\rangle$ wird durch die Rate k_{12} charakterisiert. Ihr Wert kann aus dem Absorptionsquerschnitt σ des Moleküls und der Intensität des Anregungslichts I_0 bezogen auf die Energie der Photonen bestimmt werden:

$$k_{12} = \sigma \cdot \frac{I_0}{h\nu} \quad (2.10)$$

Mit Hilfe eines Dichtematrixformalismus [44] kann die Wechselwirkung eines solchen Dreineiveausystems mit dem Laserlicht quantenmechanisch beschrieben werden. Für eine ausführliche Behandlung sei auf die Literatur verwiesen [45, 46]. Im Fall von spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur verschwinden alle Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix, Kohärenzen genannt, auf der Zeitskala der durchgeführten Experimente und die zeitliche Entwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeiten n_i der Zustände des Dreineiveausystems lassen sich unter Verwendung der in Abbildung 2.3 definierten Raten k_{ab} durch dieses System aus gekoppelten Differentialgleichungen beschreiben [47]:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1 \\ \dot{n}_2 \\ \dot{n}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{12} & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{31} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Es gilt die Normierungsbedingung

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1. \quad (2.12)$$

Die Lösung von 2.11 unter der Voraussetzung, dass sich die Besetzungszahlen im zeitlichen Mittel nicht ändern ($\dot{n}_i = 0$), beschreibt den stationären Zustand des Systems. Es lässt sich zeigen, dass für die Emissionsrate R eines Moleküls in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I_0 gilt [48]:

$$R(I_0) = R_\infty \cdot \frac{I_0/I_S}{1 + I_0/I_S} \quad (2.13)$$

Darin sind R_∞ die maximale Emissionsrate bei unendlich hoher Anregungsintensität und I_S die Sättigungsintensität bei der $R(I_0) = 0,5R_\infty$ gilt. Für spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Molekülen sollten sowohl maximale Emissionsrate als

auch Sättigungsintensität möglichst hoch sein.

Die Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens des Dreiniveausystems ausgehend von der Voraussetzung, das System befinde sich zum Zeitpunkt $t = 0$ im Grundzustand ($n_1(0) = 1$, $n_{2,3}(0) = 0$), beruht auf der Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ der Intensität I des emittierten Lichts. Die Autokorrelationsfunktion lässt sich in Zusammenhang mit der Besetzungswahrscheinlichkeit n_2 des angeregten Zustands $|2\rangle$ bringen [47]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{n_2(\tau)}{n_2(\infty)} \quad (2.14)$$

Die eckigen Klammern $\langle \rangle$ stehen für eine zeitliche Mittelung. $g^{(2)}(\tau)$ lässt sich als Wahrscheinlichkeit auffassen, mit der auf ein zum Zeitpunkt t emittiertes Photon zum Zeitpunkt $t + \tau$ die Emission eines weiteren Photons folgt. Der Term im Nenner stellt eine Normierung auf eine mittlere Intensität dar. Als Lösung unter Verwendung der Differentialgleichungen in 2.11 wird erhalten [47]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \underbrace{(1 + C) \cdot \exp(-\alpha\tau)}_A + \underbrace{C \cdot \exp(-\beta\tau)}_B \quad (2.15)$$

Die auftretenden Konstanten lassen sich unter der Annahme, dass Übergänge an denen Tripletzustände beteiligt sind, deutlich langsamer sind als Übergänge an denen nur Singulettzustände beteiligt sind³, mit den Raten des Dreiniveausystems verknüpfen [47]:

$$\alpha \approx k_{12} + k_{21}, \quad (2.16)$$

$$\beta \approx k_{31} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{12} + k_{21}} \quad (2.17)$$

und

$$C \approx \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{12} + k_{21})}. \quad (2.18)$$

In Abbildung 2.4 ist eine nach Gleichung 2.15 berechnete Kurve zusammen mit dem Verhalten der beiden isolierten Termen A und B gezeigt. Die Werte für die

³Gewöhnlich gilt für Farbstoffe [47]: $k_{21} \geq k_{12} \gg k_{23} \geq k_{31}$.

Ratekonstanten zur Berechnung wurden so gewählt, dass die resultierende Kurve die unterschiedlichen Einflüsse der beiden Terme A und B gut veranschaulicht.

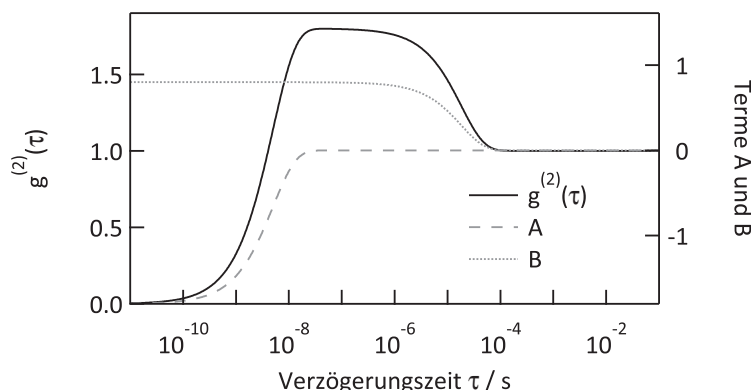


Abbildung 2.4: Berechnete Autokorrelationsfunktion. Nach Gleichung 2.15 wurden $g^{(2)}(\tau)$ und die beiden einzelnen Terme A und B berechnet. Die benötigten Parameter α , β und C wurden nach den Gleichungen 2.16, 2.17 und 2.18 bestimmt. Folgende Werte wurden für die Raten eingesetzt: $k_{12} = 10^6 \text{ s}^{-1}$; $k_{21} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_{23} = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; $k_{31} = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Die erhaltene Gesamtfunktion ist auf der linken Ordinate eingetragen, die beiden Terme A und B auf der rechten.

Für sehr kurze Verzögerungszeiten τ geht die Autokorrelationsfunktion gegen Null. Der Term A dominiert die Gesamtfunktion im Nanosekundenbereich und für kürzere Zeiten. Dieses nicht-klassische Verhalten wird als „*antibunching*“ bezeichnet. Das Molekül kann nicht mehrere Photonen gleichzeitig emittieren. Aufeinanderfolgende Photonen haben immer einen zeitlichen Mindestabstand, der im Fall niedriger Anregungsraten von der Zerfallsrate k_{21} des angeregten Zustandes bestimmt wird. Im weiteren Verlauf dominiert der zweite Term B, der ein exponentielles Abfallen der Gesamtfunktion im Mikrosekundenbereich bewirkt. Die physikalische Ursache hierfür sind Übergänge in den Triplettzustand. In diesem Zustand kann das Molekül keine Photonen emittieren. Das resultierende Emissionssignal setzt sich im zeitlichen Verlauf dann aus Bündeln von emittierten Photonen zusammen, die von längeren Phasen ohne Fluoreszenz getrennt werden. Dieses Verhalten wird als „*bunching*“ bezeichnet. Für große Verzögerungszeiten streben beide Summanden gegen Null. Die Autokorrelation führt in diesem Bereich zu demselben Ergebnis, wie eine zeitliche Mittelung der Intensität.

2.1.4 Triplettkinetik

Vollzieht ein Farbstoffmolekül unter Absorption und Emission von Photonen Übergänge zwischen den beiden Singulettzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, befindet es sich im An-

Zustand. Nach einem Übergang in den Triplettzustand kann das Molekül für eine Zeit, die von der Lebensdauer des Triplettzustandes bestimmt wird, keine Photonen emittieren. Diese Situation wird als Aus-Zustand bezeichnet. Der Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand, der Sprünge zwischen Quantenzuständen des Moleküls darstellt [49], kann analog einer reversiblen chemischen Reaktion formuliert werden:



Die Raten k_{Aus} und k_{An} beschreiben dabei die Besetzung des Aus- beziehungsweise des An-Zustandes. Die während des An-Zustandes beobachtbare Intensität I_{An} setzt sich aus der Fluoreszenzintensität I_{fl} und einem Untergrundbeitrag I_{b} zusammen. Die Intensität während eines Aus-Zustandes I_{Aus} ist gleich dem Untergrundbeitrag I_{b} . Die Intensität der Emission des Moleküls hängt von der Anregungsrate k_{12} , der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} sowie der Detektionseffizienz η_{det} des Messaufbaus ab, sofern keine Sättigung eintritt ($k_{21} \gg k_{12}$) [50]:

$$I_{\text{fl}} = k_{12} \cdot Y_{\text{fl}} \cdot \eta_{\text{det}}. \quad (2.20)$$

k_{Aus} und k_{An} können weiterhin mit den Raten des Dreiniveausystems (siehe Abbildung 2.3) verknüpft werden [50, 51]:

$$k_{\text{An}} = \tau_{\text{Aus}}^{-1} = k_{31} \quad (2.21)$$

und

$$k_{\text{Aus}} = \tau_{\text{An}}^{-1} = k_{12} \cdot \frac{k_{23}}{k_{21} + k_{23}}. \quad (2.22)$$

Der experimentelle Zugang zur Triplettkinetik einzelner Moleküle kann auf direktem Wege erfolgen, falls die Fluoreszenzintensität mit einer ausreichend hohen zeitlichen Auflösung gemessen werden kann. Die mittleren Aufenthaltsdauern im An- und Aus-Zustand, τ_{An} und τ_{Aus} , können zum einen direkt aus Histogrammen von An- und Aus-Zeiten bestimmt werden. Als alternative Möglichkeit lässt sich die Triplettkinetik anhand der Autokorrelation der Fluoreszenzintensität untersuchen. Für Zeiten länger als 100 ns kann der Term A in Gleichung 2.15 vernachlässigt werden (siehe Abbildung 2.4) und es lässt sich zeigen, dass die Parameter C und β des verbleiben-

den Terms B von den Raten der Triplettkinetik sowie den gemessenen Intensitäten im An- und Aus-Zustand abhängen [51]:

$$\beta = k_{\text{An}} + k_{\text{Aus}} \quad (2.23)$$

und

$$C = \frac{k_{\text{An}}k_{\text{Aus}}(I_{\text{An}} - I_{\text{Aus}})^2}{(k_{\text{An}}I_{\text{An}} + k_{\text{Aus}}I_{\text{Aus}})^2}. \quad (2.24)$$

Die spin-verbotenen Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen werden durch die Spin-Bahn-Kopplung vermittelt, die eine Mischung von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität erzeugt. Der zugehörige Hamiltonoperator H_{SO} für ein System aus n Elektronen und N Kernen lautet [52]:

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \frac{e^2}{2(mc)^2} \cdot \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k}{r_{ik}^3} \cdot (\hat{r}_{ik} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i. \quad (2.25)$$

Der Bahndrehimpuls, beschrieben durch das Vektorprodukt aus den Operatoren von Ort \hat{r} und Impuls \hat{p} , wird mit dem Spin, beschrieben durch den Operator \hat{s} , gekoppelt. Eine weitere wichtige Größe in der Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung stellt die Kernladungszahl Z dar. Für einzelne Atome lassen sich Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ζ als Maß für die Stärke dieser Wechselwirkung berechnen, die mit Z^4 skalieren. In Tabelle 2.1 sind für einige Atome die Werte der Kopplungskonstante beispielhaft aufgelistet, um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen.

Tabelle 2.1: Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ und Kernladungszahl Z für einige ausgewählte Atome, die häufig Teil organischer Farbstoffe sind.

Atom	H	C	N	O	F	Cl	Br
Z	1	6	7	8	9	17	35
$\zeta / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [53]	< 0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	2	7

Der große Einfluss, den die Anwesenheit von Atomen mit hoher Kernladungszahl auf Singulett-Triplett-Übergänge haben kann (Schweratomeffekt), ist dadurch leicht nachvollziehbar.

2.1.5 Photoblinken

Dunkelphasen, die durch Übergänge in den Triplettzustand verursacht werden, liegen bei Farbstoffen aus der Perylendiimidfamilie auf einer Zeitskala im Mikrosekundenbereich und weisen eine exponentielle Verteilung auf. In der Fluoreszenz einzelner Moleküle können jedoch auch Dunkelphasen beobachtet werden, die sich bis in einen Bereich von mehreren Sekunden erstrecken, bevor das Farbstoffmolekül wieder Photonen emittiert. Dieses Phänomen kann nicht durch intramolekulare Prozesse erklärt werden. Es muss folglich mindestens einen weiteren Weg geben, der zu einer reversiblen Unterbrechung in der Fluoreszenzaktivität von einzelnen Molekülen führen kann. In der Literatur wird für solche Unterbrechungen in der Fluoreszenz häufig der sehr anschauliche Begriff des Blinkens verwendet, ohne dass eine strikte Abgrenzung zwischen Dunkelphasen verursacht durch Übergänge in den Triplettzustand und anderweitig verursachten Dunkelphasen eingehalten wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Photoblinken in klarer Abgrenzung zur Triplettkinetik ausschließlich für Wechsel zwischen Hell- und Dunkelphasen verwendet werden, die nicht auf Übergänge zwischen Triplettzustand und Singulettzuständen, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, zurückgeführt werden können.

Photoblinken ist ein Phänomen, das in der spektroskopischen Untersuchung individueller Chromophore zunächst bei einzelnen Halbleiternanokristallen beobachtet [54] und erst später auch in Experimenten an organischen Farbstoffmolekülen nachgewiesen wurde. Dabei bemerkten Zondervan et al. in Experimenten an kleinen Ensembles von Rhodamin 6G den Einfluss des Photoblinkens [55], bevor von der direkten Beobachtung an einzelnen Perylenmonoimid-Molekülen berichtet wurde [56]. Im weiteren Verlauf konnte Photoblinken in der Fluoreszenz vieler Chromophore festgestellt werden. Zur Charakterisierung dieser unerwarteten Eigenschaft wird die Verteilung der Aufenthaltsdauern im emittierenden und nicht emittierenden Zustand untersucht. In vielen Fällen kann die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung P der Zeiten, in denen Fluoreszenz stattfindet (An-Zeiten, t_{An}) beziehungsweise der Dunkelphasen (Aus-Zeiten, t_{Aus}), durch ein Potenzgesetz beschrieben werden:

$$P(t_{\text{An/Aus}}) = C \cdot t_{\text{An/Aus}}^{-m_{\text{An/Aus}}} \quad (2.26)$$

Unter der Voraussetzung, dass $P(t_{\text{An/Aus}})$ normalisiert ist, gilt für die Konstante C in Abhängigkeit von längster (t_{max}) und kürzester (t_{min}) beobachteter Zeit [57]:

$$C = \frac{m - 1}{t_{\min}^{1-m} - t_{\max}^{1-m}} \quad (2.27)$$

In Ermangelung einer charakteristischen Zeit, vergleichbar mit der Lebensdauer τ_T des T_1 -Zustandes in der Triplettkinetik, wird zur Charakterisierung der Potenzgesetze ihr Exponent m herangezogen. Die Werte, die für diesen Exponenten durch Experimente an Farbstoffmolekülen aus der Rylendiimidfamilie gewonnen wurden, bewegen sich in einem Bereich von $1, 1 \leq m \leq 1,7$ [23, 24, 58–64]. In Studien an weiteren organischen Farbstoffen, wie zum Beispiel Terrylen [65, 66], Rhodamin 6G [65], Cyanin-Farbstoffen [65], Atto-Farbstoffen [67, 68], DCM [69] oder Violamin R [70, 71] ließen sich Potenzgesetze mit ähnlichen Exponenten finden. Die Vergleichbarkeit solcher Exponenten untereinander ist schwer abschätzbar, da außer den experimentellen Bedingungen auch die angewandten Methoden zur Bestimmung der An- und Aus-Zeiten sowie der Berechnung von m_{An} und m_{Aus} die Werte beeinflussen können [72–74].

Die ersten Modelle zur Erklärung des Photoblinkens wurden auf der Grundlage von Studien an Halbleiternanokristallen entwickelt, in denen Exponenten in einem Bereich von 1,1 bis 2,2 ermittelt worden waren, und die als Hinweis auf einen allgemeingültigen zugrunde liegenden Mechanismus gedeutet wurden [75–81]. Ähnlichkeiten in den Befunden zu organischen Farbstoffmolekülen führten zur Weiterentwicklung der Modelle auf der Suche nach einem fundamentalen Mechanismus, der Photoblinken bei Nanokristallen und Farbstoffmolekülen verursacht. Es wird davon ausgegangen, dass der Chromophor einen Ladungsträger abgibt, der entweder in einen Fallenzustand in der Umgebung gelangt (*trapping*), wo er bis zur Rekombination verweilt oder sich bis zur Rekombination mittels Diffusionsprozessen durch die Umgebung bewegt (*random walk*). Für ausführliche Besprechungen dieser Modelle sei an dieser Stelle auf entsprechende Artikel in der Literatur verwiesen [81–84]. Nachfolgend soll nur das Modell detaillierter vorgestellt werden, das die experimentellen Befunde für Systeme, ähnlich den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten, aktuell am besten beschreibt. Durch den Nachweis eines Radikalions als Dunkelzustand am System Rhodamin 6G in Polyvinylalkohol konnte die These der Ladungstrennung als Ursache für das Photoblinken gestützt werden [55]. Das Aussenden von Loch oder Elektron geschieht durch Tunnelprozesse, deren Rate k_{Tunnel} von der Masse des tunnelnden Teilchens m , der zurückzulegenden räumlichen Distanz d und der Höhe der Potenzialbarriere V abhängt [82]:

$$k_{\text{Tunnel}} \propto \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \cdot \sqrt{2mV}\right) \quad (2.28)$$

Unter der Annahme, dass in der Matrix kontinuierlich verteilte Fallenzustände vorliegen, die durch Durchqueren von in Höhe und Breite fluktuierenden Tunnelbarrieren erreichbar sind, lassen sich Verteilungen von An- und Aus-Zeiten erklären, die Potenzgesetzen folgen [57].

Der Ladungsträger stabilisiert sich in der Folge selbst in der Wirtsmatrix (*self-trapping*) durch Wechselwirkung mit einem vom ihm in der Matrix induzierten elektrischen Feld, dem so genannten Reaktionsfeld [85]. Die bei dieser Stabilisierung einer Ladung q bezogen auf einen Raum mit dem Radius R frei werdende Energie E_{st} hängt von der Dielektrizitätskonstante ϵ des Matrixpolymers ab. Es gilt [85]:

$$E_{\text{st}} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (2.29)$$

Darin ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Weiter lässt sich zeigen, dass der Exponent der Aus-Zeiten m_{Aus} von E_{st} und der Tunnelbarriere V bestimmt wird [85]:

$$m_{\text{Aus}} = 1 + \sqrt{\frac{V}{V + E_{\text{st}}}} \quad (2.30)$$

Sowohl an CdSe-Nanokristallen als auch an Terrylen konnte in Experimenten in unterschiedlichen Wirtsmatrizen ein Zusammenhang zwischen dem Exponenten m_{Aus} und der Dielektrizitätskonstante ϵ im Einklang mit dem vorgeschlagenen Modell gefunden werden [66, 85].

Das Modell der Selbststabilisierung ist ebenfalls geeignet, um zu erklären warum Photoblinken nur bei Chromophoren zu beobachten ist, die sich in einer Umgebung mit keiner oder nur geringer Ordnung, wie zum Beispiel Polymermatrizen, befinden [82]. In Abbildung 2.5 ist die Situation für ein Farbstoffmolekül in geordneter und ungeordneter Umgebung gegenübergestellt. In einer geordneten Matrix, wie zum Beispiel einem regelmäßigen Kristall, verläuft das Coulombpotenzial in einer streng monoton zum Molekül hin abfallenden Kurve. Die entsprechende Potenzialkurve in einer ungeordneten Umgebung, wie einer amorphen Polymermatrix, fällt ebenfalls zum Molekül hin ab, weist dabei aber lokale Maxima und Minima auf. Tunnelt nun ein Ladungsträger vom Farbstoffmolekül in seinem angeregten Zustand in die Umgebung, wird er in beiden Fällen durch die Potenzialkurven in Richtung Molekül

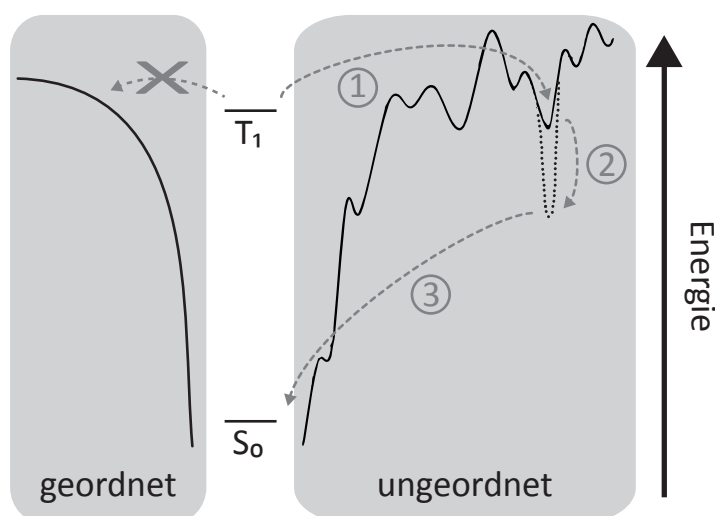


Abbildung 2.5: Potenzialkurven für ein Chromophor in geordneter und ungeordneter Umgebung, nach [82] und [86]. In der ungeordneten Umgebung kann ein ausgesendeter Ladungsträger über *pretrapping* (1) einen selbststabilisierten Fallenzustand (*self-trapping* (2)) erreichen, bevor es zur Rekombination (3) kommt. In einer geordneten Umgebung ist diese Art der Stabilisierung nicht möglich.

gezogen. Das „glatte“ Potential der geordneten Umgebung leitet den Ladungsträger effektiv zurück zum Molekül, sodass das Erreichen eines selbststabilisierten Zustandes kinetisch gehemmt ist. Die lokalen Minima im Potenzial der ungeordneten Umgebung eröffnen die Möglichkeit, dass der Ladungsträger auf seinem Weg in einem dieser Minima lange genug lokalisiert ist (*pretrapping*), um die Barriere in den selbststabilisierten Zustand zu überwinden. Die Matrix vollzieht dabei eine schnelle Reorganisation unter dem Einfluss des elektrischen Feldes der Ladung, was zur weiteren Stabilisierung des Fallenzustands beiträgt [86]. Der Chromophor befindet sich bis zur Rekombination durch einen weiteren Tunnelprozess, in der die neutrale Spezies wiederhergestellt wird, im Dunkelzustand.

Basierend auf Untersuchungen zum Photoblinken an einzelnen Perylendiimid- und Terrylendiimidmolekülen in Polymethylmethacrylat, schlugen Haase et al. das Modell vor, das in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

Darin kommt höher angeregten Triplettzuständen $\boxed{T_N}$ eine Schlüsselrolle bei der Population des Dunkelzustandes \boxed{D} zu. Diese höher angeregten Triplettzustände $\boxed{T_N}$ können nach einem Intersystemcrossingübergang von $\boxed{S_1}$ nach $\boxed{T_1}$ (Ratekonstante k_{23}) durch eine Triplett-Triplett-Absorption (Ratekonstante k_N) besetzt werden. Aus diesem Zustand ist der Dunkelzustand \boxed{D} unter Bildung des Radikalions durch Abgabe eines Ladungsträgers⁴ (Ratekonstante k_D) zugänglich. Die Depopulation des

⁴Es wird angenommen, dass sich das Radikalkation bildet [23].

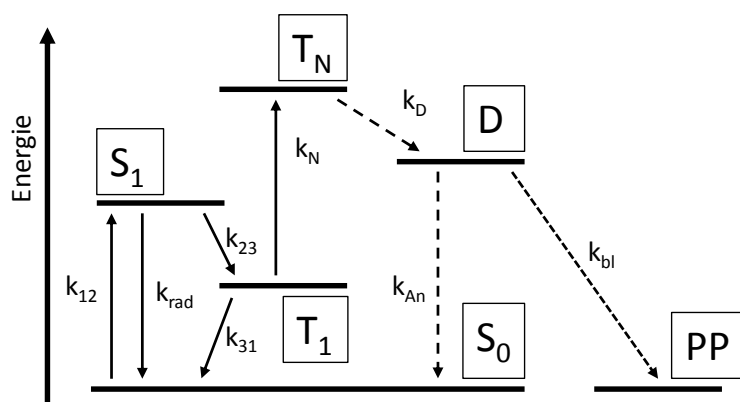


Abbildung 2.6: Modell zur Erklärung des Photoblinsens von PDI und seinen Derivaten nach [23]. Es sind Singulett-Zustände S , Triplett-Zustände T , der Dunkelzustand D und das irreversibel modifizierte Photoprodukt PP gezeigt. Übergänge sind durch Pfeile symbolisiert. Die Übergänge sind mit ihren Raten k beschriftet.

Dunkelzustandes erfolgt anschließend entweder unter Wiederherstellung der emittierenden Spezies in den Singulettgrundzustand S_0 (Photoblinsens, Ratekonstante k_{An}) oder durch eine irreversible Modifikation zum nicht fluoreszierenden Photoprodukt PP (Photobleichen, Ratekonstante k_{bl}). Zwar wird der eingezeichnete Weg über den Dunkelzustand als Hauptpfad zum Photobleichen angesehen, ein alternativer Weg für direktes Photobleichen aus den angeregten Triplettzuständen kann gegenwärtig jedoch nicht ausgeschlossen werden [24]. Für die von den Autoren als möglich erachtete Beteiligung thermisch aktivierter Prozesse am Photoblinsens von PDI konnten in nachfolgenden Experimenten keine Hinweise erhalten werden [63].

2.2 Die spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle

In diesem Abschnitt werden die Voraussetzungen besprochen, die eine spektroskopische Untersuchung individueller, fluoreszierender Farbstoffmoleküle erfordert. Dabei muss zum einen der zu untersuchende Farbstoff in Form einer Probe aufbereitet werden, sodass unter Verwendung einer geeigneten Methode einzelne Chromophore für eine Messung selektierbar sind. Zum anderen muss der Farbstoff selbst eine passende Charakteristik besitzen:

- eine effektive Absorption, quantifiziert durch den Absorptionsquerschnitt σ ,
- eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute Y_f in Verbindung mit einer

kurzen Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} ,

- einen Triplettzustand T_1 mit kurzer Lebensdauer τ_T ,
- eine geringe Tendenz zu Übergängen in langlebige Dunkelzustände,
- eine hohe Photostabilität, ausgedrückt durch eine niedrige Quantenausbeute für irreversibles Photobleichen Y_{bl} [30].

Die Selektion einzelner Moleküle kann bei tiefen Temperaturen entweder auf spektralem Wege geschehen [28, 87], sofern die Moleküle scharfe Nullphononenlinien zeigen, oder durch Verwendung von stark verdünnten Proben, sodass sich nur ein Farbstoffmolekül im Anregungsvolumen befindet. In Messungen bei Raumtemperatur ist eine spektrale Selektion nicht möglich, da die Absorptionsübergänge der Moleküle durch Kopplung an Matrixphononen verbreitert sind. Demnach ist eine räumliche Isolierung der Chromophore erforderlich, die häufig, wie im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 3.2), durch Dotierung von Polymerfilmen mit den zu untersuchenden Molekülen realisiert wird. Für einen Überblick über die optische Spektroskopie an einzelnen Molekülen sei auf die Literatur verwiesen [88, 89].

Die geeigneten Mikroskopiemethoden lassen sich in Nahfeld- [29–32] und Fernfeld-Mikroskopie trennen. Die Nahfeldmethoden bedienen sich unter Umgehung des Beugungslimits sehr dünn ausgezogener ($\varnothing \approx 100$ nm), metallbeschichteter Glasfasern als Anregungslichtquelle [90, 91]. Mit diesen wird die Probenoberfläche punktwise abgetastet, während das emittierte Licht mit konventioneller Mikroskopieoptik erfasst wird. Als Methoden des Fernfeldes sind Weitfeld-Abbildung [92, 93] und konfokale Mikroskopie zu nennen. Bei ersterer wird ein weiter Bereich der Probe mit einem Durchmesser mehrerer Mikrometer ausgeleuchtet und auf einem *array*-Detektor, typischerweise einer CCD-Kamera abgebildet. Durch dieses Prinzip lassen sich mehrere Emitter simultan beobachten, wobei die erreichbare zeitliche Auflösung vor allem von der Auslesegeschwindigkeit des Kamerachips abhängt [90]. Die konfokale Mikroskopie soll als Methode der Wahl für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit im folgenden Abschnitt näher vorgestellt werden.

2.2.1 Konfokale Mikroskopie

In der Mitte des letzten Jahrhunderts wurde von M. Minsky die konfokale Mikroskopie in der Untersuchung von Gewebeproben aus Gehirnen eingesetzt und ein entsprechender Mikroskopieaufbau zum Patent angemeldet [94, 95]. Technische Fortschritte, insbesondere der Entwicklung des Lasers und auf dem Gebiet der elektroni-

schen Datenverarbeitung, führten dazu, dass konfokale Mikroskopie heutzutage eine zur Untersuchung der Fluoreszenz einzelner Emitter etablierte Methode darstellt, die ein gutes Auflösungsvermögen mit effektiver Unterdrückung von unerwünschten Untergrundbeiträgen kombiniert.

Aufbau und Funktionsprinzip

Der prinzipielle Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskopes ist in Abbildung 2.7 schematisch skizziert.

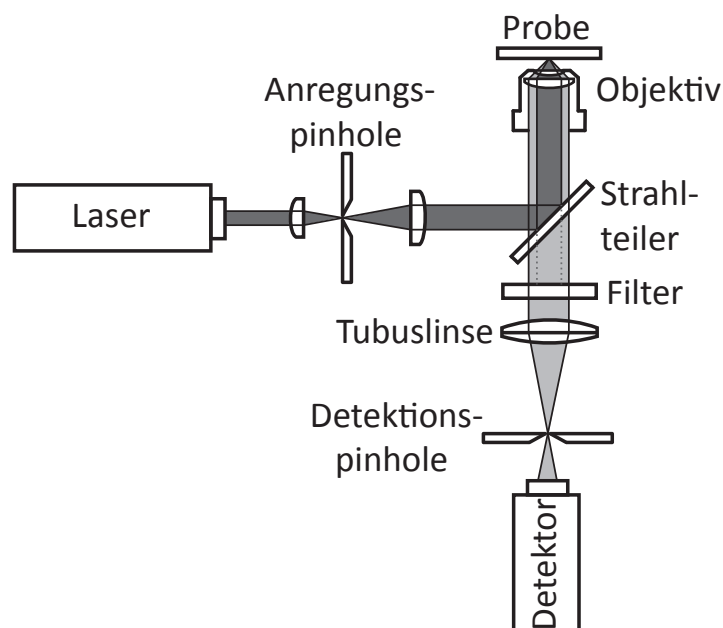


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskopes, nach [96]. Der Anregungsstrahlengang ist dunkelgrau dargestellt, der Detektionsstrahlengang hellgrau.

Das Anregungslicht wird auf eine Lochblende (Anregungspinhole) fokussiert, um eine näherungsweise punktförmige Lichtquelle⁵ zu generieren. Das kollimierte Licht wird in der Folge durch ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur (NA) beugungslimitiert auf die Probe fokussiert, womit die Anregungswahrscheinlichkeit auf ein minimales Volumen begrenzt wird. Emittiertes Fluoreszenzlicht wird durch das selbe Objektiv (Epifluoreszenzgeometrie) eingesammelt und gelangt im Anschluss durch einen farbteilenden Spiegel (Strahlteiler), der meist in Verbindung mit weiteren optischen Filtern zurückgestreutes und reflektiertes Anregungslicht vom Fluoreszenzsignal abtrennt. Das so gereinigte Licht wird mit Hilfe einer Tubuslinse auf

⁵In den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit wurde die Punktlichtquelle durch eine Glasfaser realisiert (siehe Abbildung 3.10).

eine zweite Lochblende⁶ (Detektionsspinnhole) fokussiert, die sich in der Zwischenbildebene befindet, bevor es von einem Detektor erfasst wird. Die Lochblende im Detektionsstrahlengang sorgt für eine effektive Abtrennung von Licht, das nicht aus dem Fokus des Objektivs stammt.

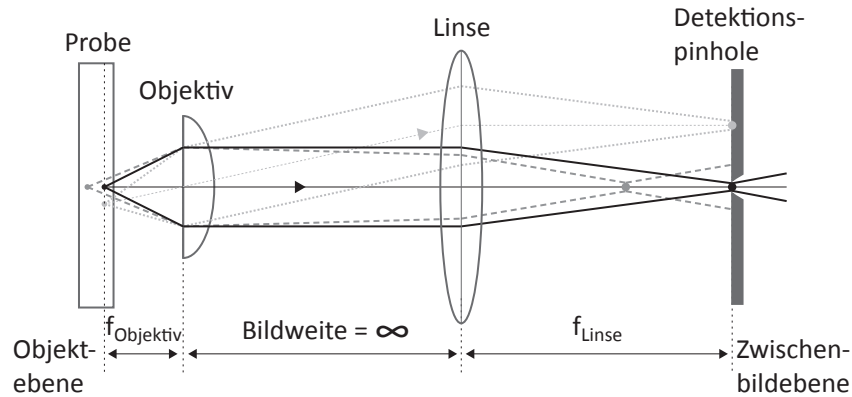


Abbildung 2.8: Illustration zur räumlichen Filterung bei konfokaler Mikroskopie, nach [96]. Durch die Lochblende (Detektionsspinnhole) wird Fluoreszenzlicht, das von axial (dunkelgrau, gestrichelt) oder lateral (hellgrau, gepunktet) zum Fokus des Objektivs verschobenen Positionen ausgeht, effektiv unterdrückt. Licht aus dem Fokus (schwarz, durchgezogen) kann die Lochblende passieren.

Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, werden Punkte, die lateral oder axial zum Fokus verschoben sind, nicht auf dem Detektionsspinnhole abgebildet. Das Licht, das von diesen Punkten ausgeht, wird so größtenteils abgeblockt und gelangt nicht zum Detektor [97]. Ein zweidimensionales Bild der Probe kann durch punktweises Abtasten der Probe unter Bestimmung der Fluoreszenzintensität und anschließender Rekonstruktion am Computer erhalten werden. Entweder wird dazu die Probe bei ortsfestem Fokus schrittweise verschoben (probescannendes Mikroskop), oder der Fokus Punkt für Punkt über die fixierte Probe bewegt (laserscannendes Mikroskop).

Auflösungsvermögen

Nach dem Rayleigh-Kriterium müssen zwei Punkte einen Mindestabstand $\Delta r_{\text{Rayleigh}}$ von einander aufweisen, um unter einem Mikroskop unterschieden werden zu können. Dieser Abstand hängt von der Wellenlänge des Lichtes λ und der Numerischen Apertur NA des Objektivs ab [98]:

$$\Delta r_{\text{Rayleigh}} = \frac{0,61 \cdot \lambda}{NA} \quad (2.31)$$

⁶In den durchgeführten Experimenten wurde ohne eine solche Lochblende gearbeitet und statt dessen die Eingangsaperturen der verwendeten Detektoren ausgenutzt.

Die Numerische Apertur wird von der Bauform des Objektivs über den halben Öffnungswinkel α und dem Brechungsindex der Umgebung bestimmt:

$$NA = n \cdot \sin(\alpha) \quad (2.32)$$

Zur Erhöhung der NA und damit des Auflösungsvermögens ist es günstig, mit Ölimmersionsobjektiven zu arbeiten. An Stelle von Luft ($n \approx 1$) befindet sich dabei zwischen Objektiv und Probe ein Öl mit deutlich höherem Brechungsindex⁷, wodurch eine NA größer als eins erreicht werden kann.

Die Intensitätsverteilung, die durch Fokussieren einer ebenen Welle mit Hilfe eines Objektivs in der Bildebene entsteht, ist radialsymmetrisch und kann durch die Airy-Funktion beschrieben werden [98]. Die darin enthaltene Besselfunktion lässt sich mit vernachlässigbarem Fehler durch eine Gaußfunktion annähern, die einfacher analytisch darstellbar ist [98, 99]. Es gilt:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-4 \ln(2) \frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.33)$$

Darin sind I_0 die maximale Intensität im Zentrum, r der Abstand vom Mittelpunkt und ω die Halbwertsbreite. Die Halbwertsbreite besitzt in der Fokalebene ihr Minimum:

$$\omega_0 = 0,496 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (2.34)$$

Das Rayleigh-Kriterium ist für zwei Punkte, die durch diese Intensitätsverteilung beschrieben werden können erfüllt, wenn deren Abstand $1,22\omega_0$ beträgt [97]. Eine Punktlichtquelle aus der Fokalebene wird nach gleichen Gesetzmäßigkeiten in der Zwischenbildebene abgebildet. Wird die Lochblende, die sich dort im Detektorstahlengang eines konfokalen Mikroskopes befindet, so dimensioniert, dass sie dem zentralen Peak des Airy-Musters entspricht, erhöht sich das laterale Auflösungsvermögen um einen Faktor von $\sqrt{2}$. Es wird erhalten [97]:

$$\Delta r_{\text{konfokal}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \Delta r_{\text{Rayleigh}} = \frac{0,43 \cdot \lambda}{NA} \quad (2.35)$$

Die axiale Auflösung $\Delta z_{\text{konfokal}}$ lässt sich auf ähnliche Art und Weise herleiten [47].

⁷Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Öl mit $n = 1,518$ verwendet.

Da die Dicke der untersuchten Proben von etwa 100 nm (vgl. Abschnitt 3.2) deutlich geringer ist als die axiale Auflösung, sei das erhaltene Ergebnis hier nur der Vollständigkeit halber angegeben:

$$\Delta z_{\text{konfokal}} = \frac{2n \cdot \lambda}{(NA)^2} \quad (2.36)$$

Für dickere Proben bietet die konfokale Mikroskopie durch ihr gutes axiales Auflösungsvermögen durchaus die Möglichkeit, durch axiales und laterales Rastern dreidimensionale Bilder zu erstellen [47, 100].

2.2.2 Signal-Rauschen-Verhältnis und Detektionseffizienz

Für die Detektion eines Signals ist es unerlässlich, dass es sich vom Schrotrauschen aus Signal- und Untergrundbeiträgen abhebt. Das bedeutet, dass ein möglichst hohes Signal-Rauschen-Verhältnis (*signal-to-noise-ratio*, SNR) erzielt werden muss. Beiträge zum Untergrund entstehen hauptsächlich zum einen aus Dunkelzählereignissen der verwendeten Detektoren; zum anderen durch Detektion von zurückgestreutem Anregungslicht, das nicht von den Filtern aufgehalten wird, und Fluoreszenzlicht von Verunreinigungen. Unter der Annahme, dass das Signal des Emitters selbst der Poisson-Statistik gehorcht, womit für die mittlere Zählrate $\langle N_{\text{det}} \rangle$ eine Standardabweichung von $\sigma_{\text{Poisson}} = \sqrt{\langle N_{\text{det}} \rangle}$ gilt, lässt sich für das Signal-Rausch-Verhältnis formulieren [87, 90]:

$$SNR = \frac{\eta_{\text{det}} R(P_0) \Delta t}{\sqrt{(\eta_{\text{det}} R(P_0) + C_b P_0 + N_d) \Delta t}}. \quad (2.37)$$

Das detektierte Signal während einer Integrationszeit Δt setzt sich aus der anrengungsleistungsabhängigen Emissionsrate $R(P_0)$ und der Detektionseffizienz des Mikroskopes η_{det} zusammen. Für den Untergrund werden die Beiträge der Detektoren N_d als konstant angenommen, während der Beitrag C_b , der durch den Laser hervorgerufen wird (gestreutes Anregungslicht), proportional zur Anregungsleistung P_0 ist. Das Signal-Rauschen-Verhältnis steigt zwar mit der Integrationszeit an; in der Praxis kann jedoch leicht ein Konflikt mit der gewünschten zeitlichen Auflösung in der Messung entstehen, die kurze Integrationszeiten verlangt. Demnach ist es umso wichtiger, die Beiträge zum Untergrund klein zu halten, indem Detektoren mit niedrigen Dunkelzählraten und passende, qualitativ hochwertige Filter zur effektiven Abtrennung von gestreutem Anregungslicht Verwendung finden. Da die Emissions-

rate eines Moleküls bedingt durch den Sättigungseffekt nicht beliebig erhöht werden kann (vgl. Abschnitt 2.1.3), sollte eine möglichst hohe Detektionseffizienz erreicht werden, um das Signal möglichst stark werden zu lassen.

Maßgeblichen Einfluss auf die Detektionseffizienz haben vor allem die Detektoren über ihre wellenlängenabhängige Quanteneffizienz und das Objektiv über seine geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} . Diese beschreibt den Anteil an emittierten Photonen, die von dem Objektiv eingesammelt werden. Emittiert eine Lichtquelle Photonen isotrop in alle Raumrichtungen, so wird vom Objektiv nur der Anteil eingesammelt, der in einen Kegel mit dem halben Öffnungswinkel α_{NA} ausgestrahlt wird. η_{geo} ist dann das Verhältnis des Raumwinkels, den dieser Kegel einnimmt, zum vollen Raumwinkel von 4π :

$$\eta_{\text{geo}} = \frac{1 - \cos(\alpha_{\text{NA}})}{2}. \quad (2.38)$$

Diese Betrachtung berücksichtigt jedoch nicht, dass die Abstrahlcharakteristik der untersuchten Farbstoffmoleküle nicht isotrop ist. Zudem ist die Nähe der Emitter zur Grenzfläche Probe/Luft zu berücksichtigen. Durch die dort auftretende Totalreflektion wird die Einsammeleffizienz nach Gleichung 2.38 wahrscheinlich unterschätzt [24]. Die Abschätzung der gesamten Detektionseffizienz erfordert zusätzlich die Berücksichtigung von Verlusten, die an Strahlteilern und Filtern entstehen. Daher sollten die eingesetzten optischen Elemente im Strahl auf eine minimale Anzahl begrenzt werden. Der Aufbau, der für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde ist in Abschnitt 3.3 beschrieben. Darin befindet sich auch eine Abschätzung der Detektionseffizienz für die durchgeführten Experimente (vgl. Abschnitt 3.3.2).

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sollen zunächst die untersuchten Farbstoffe vorgestellt werden. Diese lassen sich alle vom Perylendiimid (siehe Abbildung 3.1b), kurz PDI, ableiten. Während bei einer Reihe von fünf Derivaten lediglich das PDI-Grundgerüst mit verschiedenen Substituenten in zwei unterschiedlichen Substitutionsmustern dekoriert wurde (siehe Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3), erfuhr das sechste untersuchte Derivat durch eine Vinylogisierung auch Veränderungen am Kohlenstoffgrundgerüst der chromophoren Einheit (siehe Abbildung 3.8). Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die verwendeten Geräte und Messaufbauten, insbesondere zur spektroskopischen Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle, sowie die Vorgehensweise bei der Probenpräparation und den durchgeführten Messungen beschrieben werden.

3.1 Die untersuchten Farbstoffe

Die für diese Arbeit untersuchten Farbstoffmoleküle lassen sich der Gruppe der Rylenfarbstoffe zuordnen. Diese setzen sich strukturell aus Naphthalineinheiten, die in *peri*-Position miteinander zu leiterartigen Strukturen verknüpft sind, zusammen. Durch Verknüpfung zweier Naphthalineinheiten entsteht Perylen. Sukzessives Hinzufügen weiterer Naphthalineinheiten führt über höhere Homologe, wie Terrylen (drei Naphthalineinheiten) und Quatterrylen (vier Naphthalineinheiten), zu Poly(*peri*-Naphthalin). Dieses Leiterpolymer, das einen einzelnen Graphenstrang darstellt, ist als potentiell halbleitendes Polymer für optoelektronische Anwendungen von Interesse [101]. Durch die stark abnehmende Löslichkeit mit steigender Anzahl an verknüpften Naphthalineinheiten ist die präparative Darstellung der hohen Homologen erschwert [102]. Eine Verbesserung der Löslichkeit kann durch Derivatisierung der Rylene erreicht werden. Durch die Einführung von zyklischen Imidstrukturen an den freien *peri*-Positionen an den Enden des Grundgerüsts werden die Rylendiimide erhalten. Die Grundstruktur dieser Farbstoffklasse ist in Abbildung 3.1a zu sehen. Der präparative Zugang wird durch die Beeinflussung der Löslichkeitscharakteristik

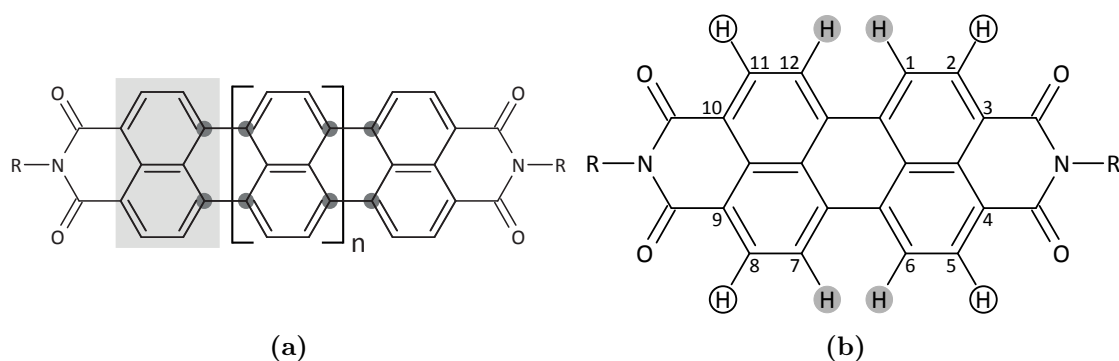


Abbildung 3.1: a) Grundgerüst der Rylendiimid-Farbstoffe. Eine Naphthalin-Einheit ist exemplarisch hellgrau hinterlegt. Die Verknüpfungspunkte der einzelnen Bausteine durch *peri*-Substitution sind dunkelgrau hinterlegt. Für $n=0$ ergibt sich Perylendiimid. Die höheren Homologe für $n= 1 - 4$ und $n= 6$ sind ebenfalls bekannt. b) Strukturformel von Perylendiimid (PDI). Die substituierbaren Kohlenstoffatome der Perylen-Einheit sind durchnummeriert¹. Die *peri*-Positionen sind mit den beiden Imidgruppen verknüpft. Die übrigen Substituentenpositionen werden in *ortho*-Positionen (○) und *bay*-Positionen (●) unterschieden.

durch Abstimmung der Substituenten an den Stickstoffatomen der Imidgruppen zusätzlich vereinfacht.

Perylendiimid stellt das am weitesten verbreitete und untersuchte Mitglied der Rylendiimide dar. Die erste Darstellung gelang bereits anfangs des 20. Jahrhunderts und wurde 1913 von M. Kardos zum Patent angemeldet [1]. Es wird bis heute in der Farbenindustrie als Pigment für Lacke eingesetzt, ist in Form vielfältiger Derivate aber auch Objekt intensiver Forschung zur Entwicklung optoelektronischer Bauteile, wie zum Beispiel organischer Solarzellen [13], organischer Leuchtdioden [10, 11] oder organischer Feldeffekttransistoren [7, 8]. Detaillierte Kenntnisse der grundlegenden physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe sind für die Entwicklung solcher Anwendungen notwendig. Die optische Spektroskopie ist ein vielseitiges Werkzeug, das dazu wertvolle Beiträge liefern kann.

3.1.1 Die vierfach substituierten Perylendiimidderivate

Für die Derivatisierung des Perylendiimides stehen acht substituierbare Kohlenstoffatome sowie die beiden Stickstoffatome der Imidgruppen zur Verfügung (siehe Abbildung 3.1b). Unter den substituierbaren Kohlenstoffatome werden zwei Gruppen von Substitutionspositionen unterschieden. Substituenten an den Kohlenstoffatomen

¹Gemäß den Empfehlungen der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)[103].

1,6,7 und 12 werden als *bay*-Substituenten bezeichnet, Substituenten an den Positionen 2,5,8 und 11 als *ortho*-Substituenten. Während die Substituenten an den Stickstoffatomen der Imidgruppen im Wesentlichen die Löslichkeit [104] des PDI-Derivates und sein Verhalten in der molekularen Selbstorganisation beeinflussen, bleiben die optischen Eigenschaften unverändert. Dies liegt darin begründet, dass die Stickstoffatome in Knotenebenen der molekularen Grenzorbitale HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) liegen [105]. Substituenten in *ortho*- oder *bay*-Position hingegen zeigen neben Auswirkungen auf die Löslichkeit zusätzlich Einfluss auf die optischen Eigenschaften und bieten so eine Möglichkeit der gezielten Manipulation des Verhaltens von PDI in der Wechselwirkung mit Licht. Um die Auswirkungen sowohl unterschiedlicher Substituenten als auch unterschiedlicher Substitutionsmuster auf die optischen Eigenschaften von PDI zu untersuchen wurden im Rahmen dieser Arbeit fünf vierfach substituierte PDI-Derivate als Proben ausgewählt. Die drei *bay*-substituierten Farbstoffe

- 1,6,7,12-Tetrabrom-Perylendiimid (kurz: PDI-4*b*Br),
- 1,6,7,12-Tetrafluor-Perylendiimid (kurz: PDI-4*b*F) und
- 1,6,7,12-Tetraphenoxy-Perylendiimid (kurz: PDI-4*b*OPh)

sowie die beiden *ortho*-substituierten Farbstoffe

- 2,5,8,11-Tetrabrom-Perylendiimid (kurz: PDI-4*o*Br) und
- 2,5,8,11-Tetracyano-Perylendiimid (kurz: PDI-4*o*CN).

Die Strukturformeln der *bay*-substituierten PDI-Derivate sind in Abbildung 3.2 zu sehen, die der *ortho*-substituierten in Abbildung 3.3.

Die Einführung der Substituenten beeinflusst zum einen die Valenzelektronenverteilung im Farbstoffmolekül zum anderen seine Geometrie. Je nach Zusammensetzung und chemischer Struktur bewirken die Substituenten vermittelt über induktive und mesomere Effekte eine Verringerung beziehungsweise Erhöhung der Elektronendichte am PDI-Gerüst und werden dementsprechend als elektronenziehend oder elektronenschiebend charakterisiert. Während der induktive Effekt maßgeblich von der Elektronegativität des Substituenten abhängt und über σ -Bindungen vermittelt wird, bestimmt die Fähigkeit des Substituenten π -Bindungen auszubilden die Stärke des mesomeren Effektes. Die Richtung des mesomeren Effektes hängt davon ab, ob der Substituent zusätzliche Elektronen in das aromatische System des Farbstoffes einbringt oder π -Elektronen aus dem aromatischen System aufnimmt. Wirken induktiver und mesomerer Effekt eines Substituenten nicht in dieselbe Richtung, muss

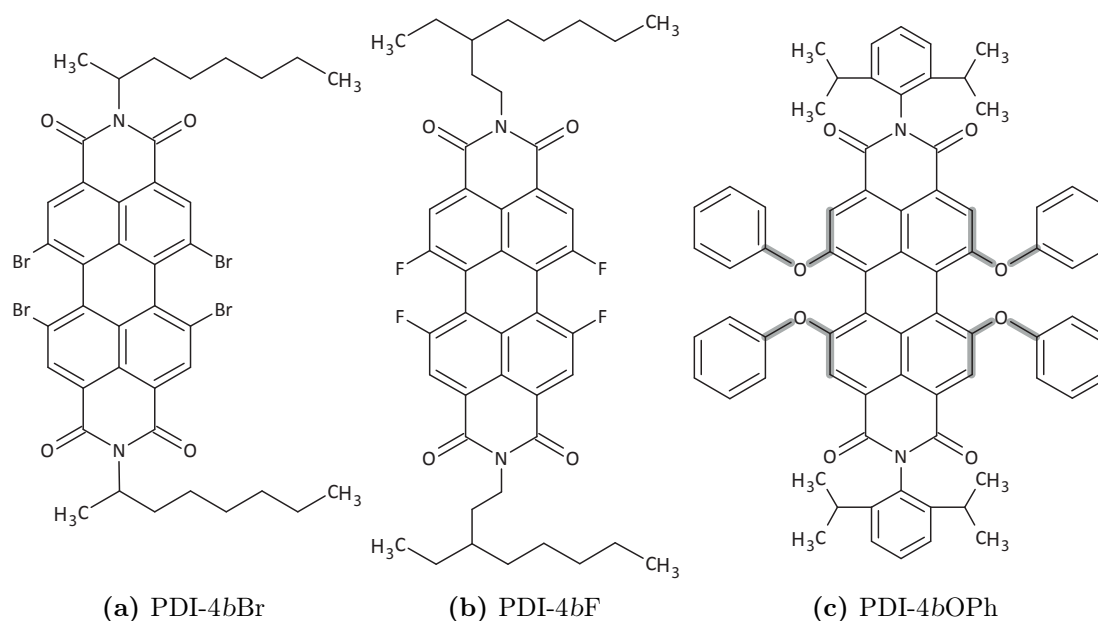


Abbildung 3.2: Strukturformeln der untersuchten PDI-Derivate mit Substituenten in *bay*-Position. Bei PDI-4bOPh sind die Bindungen grau hinterlegt, die die Diederwinkel zur Beschreibung der unterschiedlichen Konformationen definieren (siehe Abbildung 3.7).

abgewogen werden welcher Effekt dominiert, um zu entscheiden, ob der Substituent elektronenschiebend oder -ziehend ist. Dies ist zum Beispiel für die hier verwendeten Halogensubstituenten Fluor und Brom der Fall. Sie besitzen auf Grund ihrer Elektronegativität einen negativen induktiven ($-I$)-Effekt, verfügen jedoch gleichzeitig über freie Elektronenpaare, die am aromatischen π -System beteiligt werden können, und zeigen damit einen positiven mesomeren ($+M$)-Effekt. Für Halogene ist der $+M$ -Effekt geringer als der $-I$ -Effekt, sodass es sich um insgesamt elektronenziehende Substituenten handelt. Der Phenoxy-Rest ($-OPh$) weist analog zu den Halogenen einen $-I$ - und $+M$ -Effekt auf. Hier überwiegt jedoch der mesomere den induktiven Effekt; der Phenoxy-Rest ist ein elektronenschiebender Substituent. Bei der Cyano- oder Nitril-Gruppe ($-CN$) sind sowohl induktiver als auch mesomere Effekt negativ ($-I$, $-M$). Die Cyano-Gruppe ist somit ein elektronenziehender Substituent. Eine Übersicht über die Einordnung der Substituenten gibt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Einordnung der betrachteten Substituenten in Bezug auf ihren Einfluss auf die Elektronendichte der PDI-Derivate und der relativen Stärke der Effekte.

Einfluss	elektronenschiebend	neutral	elektronenziehend
Substituent	$-OPh$	$-H$	$-Br < -F < -CN$

PDI, zeigen die elektronenziehenden Substituenten Fluor, Brom und die Cyanogruppe einen stabilisierenden Einfluss zu niedrigeren Grenzorbinaleenergien. Die Änderung der Energie im Vergleich zu Wasserstoff als Substituent ist im Fall der Phenoxygruppe und der Halogene mit maximal $\pm 0,2$ eV relativ gering. Die Cyanogruppe zeigt einen deutlich stärkeren Einfluss. Für PDI-4oCN sind HOMO und LUMO um 0,6 eV gegenüber unsubstituiertem PDI abgesenkt. Der negative mesomere Effekt der Cyanogruppe scheint eine starke Wechselwirkung mit dem delokalisierten π -System des PDI-Gerüsts zu ermöglichen. Für die Halogene ist der mesomere Effekt erheblich schwächer. Eine unterschiedliche Positionierung der Substituenten scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Energie der Grenzorbinale zu haben, wie der Vergleich der Werte für PDI-4bBr und PDI-4oBr zeigt. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ weicht bei den Derivaten ebenfalls nur geringfügig um maximal $-0,1$ eV beziehungsweise $+0,2$ eV vom Wert für PDI ab. Der Phenoxy-Substituent verursacht eine leichte Verkleinerung von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, die Derivate mit elektronenziehenden Substituenten weisen eine unveränderte oder leicht vergrößerte Energiedifferenz auf. Der energetische Abstand der Grenzorbinale ist für Messungen von Absorption und Fluoreszenz von großer Bedeutung, da er die spektrale Lage des Überganges zwischen den Schwingungsgrundzuständen ($\nu = 0$) von S_0 und S_1 (0,0-Übergang) festlegt.

Neben den bisher besprochenen elektronischen Effekten, die sich auf die Grenzorbinaleenergien auswirken, spielt auch der sterische Anspruch und die Polarisierbarkeit der Substituenten in Abhängigkeit von ihrer Position eine Rolle. Für unsubstituiertes PDI wird im elektronischen Grundzustand eine planare Geometrie des aromatischen Systems angenommen. Dies wurde sowohl in kristallographischen Untersuchungen an PDI-Pigmenten [108, 109] als auch durch quantenchemische Berechnungen [110, 111] bestätigt. Beide Naphthalineinheiten liegen in derselben Ebene. Für Derivate, die in den *ortho*-Positionen substituiert sind, sollte diese Planarität erhalten bleiben. Die Substituenten haben einen ausreichend großen Abstand voneinander (siehe Abbildung 3.1b), sodass ihr sterischer Anspruch und gegenseitige elektrostatische Abstoßung für die Geometrie des gesamten Moleküls nicht ins Gewicht fällt. Für eine Reihe in *ortho*-Position mit Arylsubstituenten versehener PDI-Derivate konnte das planare PDI-Gerüst mittels Röntgendiffraktion nachgewiesen werden [19]. Bei *bay*-substituierten Derivaten sitzen die Substituenten an weniger weit voneinander entfernten Kohlenstoffatomen des PDI-Gerüsts und werden zudem durch die räumliche Ausrichtung der Bindungen zwischen Substituent und aromatischem System einander weiter angenähert, da durch die Geometrie der sp^2 -hybridisierten Kohlen-

stoffatome die Bindungen zu *bay*-Substituenten in Position 6 und 7 oder Position 1 und 12 „auf dieselbe Stelle zeigen“ (siehe Abbildung 3.1b). Mit steigendem sterischen Anspruch oder starker Abstoßung der Substituenten kompensiert das Farbstoffmolekül den entstehenden Raumangel durch eine Verdrillung des Perylengerüsts. Die beiden Naphthalineinheiten liegen nicht mehr in derselben Ebene, sondern in zwei unterschiedlichen, um einen Winkel Φ gegeneinander verkippten Ebenen.

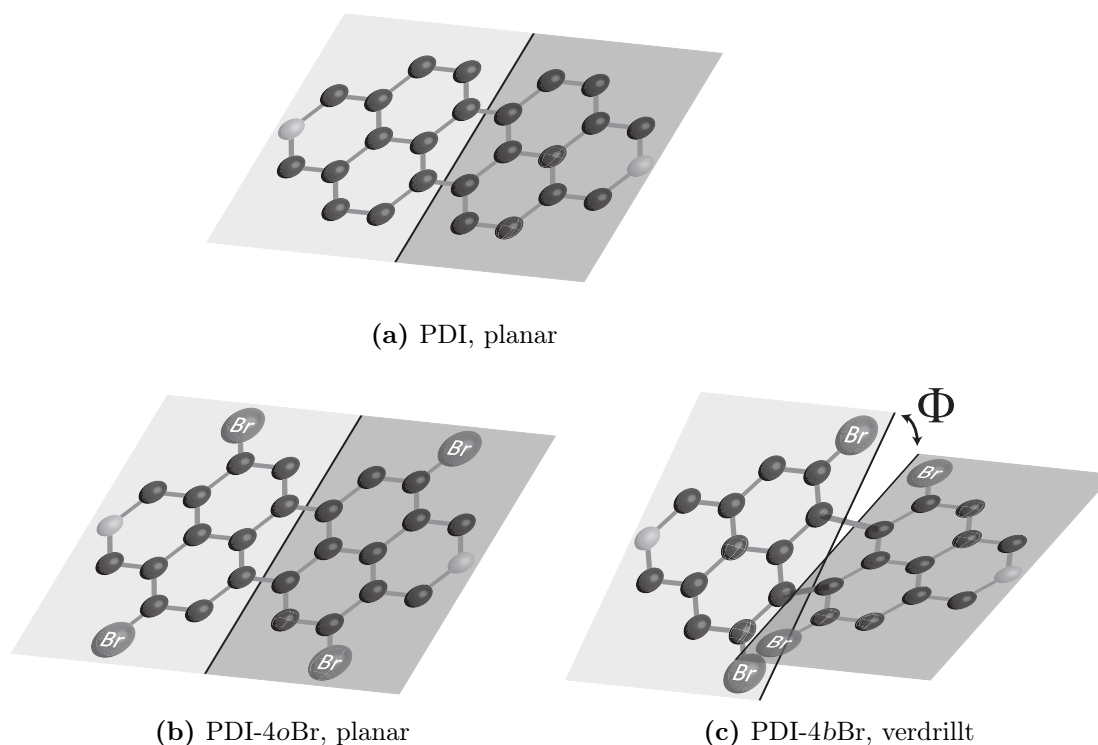


Abbildung 3.5: Einfluss des sterischen Anspruchs der Substituenten auf die Geometrie der PDI-Derivate am Beispiel von PDI-4*o*Br und PDI-4*b*Br. Die Moleküle sind im Kugel-Stab-Modell²dargestellt. Die Ebenen, in denen die beiden Naphthalineinheiten liegen, sind in Graustufen hinterlegt. a) Unsubstituiertes PDI mit planarem Gerüst. Die Wasserstoffatome in *bay*-Position bewirken auf Grund ihres geringen sterischen Anspruches keine Verdrillung des PDI-Gerüsts. b) PDI-4*o*Br mit planarem Gerüst. Durch die Substitution in *ortho*-Position soll es trotz der sterisch anspruchsvollen Bromsubstituenten nicht zu einer Verdrillung kommen [21]. c) PDI-4*b*Br mit verdrilltem PDI-Gerüst. Durch den Raumbedarf der sterisch anspruchsvollen Bromsubstituenten wird die Planarität des Moleküls gestört. Die Naphthalineinheiten liegen wahrscheinlich nicht mehr in der selben Ebene, sondern sind um den Winkel Φ gegeneinander verkippt. Nach [111].

Abbildung 3.5 illustriert diesen Effekt am Beispiel von unsubstituiertem PDI und den beiden bromierten PDI-Derivaten, bei denen PDI-4*o*Br eine planare Geometrie

²Für alle Bindungen wurde zur Vereinfachung eine typische Länge aus kristallographischen Daten zu PDI von 141 pm [108] angenommen. Als Atomradien wurden kovalente Atomradien aus der Literatur verwendet: C 77 pm; N 70 pm; Br 114 pm [112].

aufweist während PDI-4*b*Br verdrillt ist. Ein anschaulicher Ansatz zur Beschreibung der sterischen Hinderung der Substituenten bei *bay*-Substitution bietet die apparente Überlappung $\sum r^*$. Dazu wird das Farbstoffmolekül in eine Ebene projiziert. In Abbildung 3.6 ist als Beispiel dazu ein Ausschnitt aus der Strukturformel eines PDI-Derivates gezeigt.

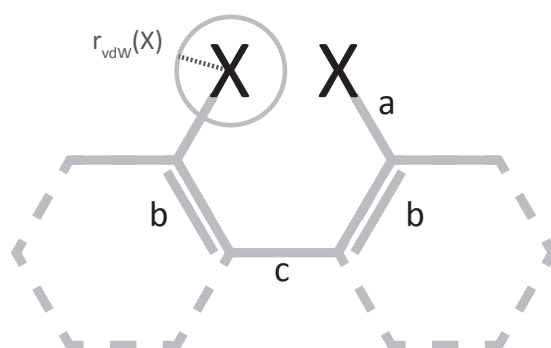


Abbildung 3.6: Illustration zur Bestimmung der apparenten Überlappung $\sum r^*$. Es ist die *bay*-Region eines PDI-Derivates als Ausschnitt aus der Strukturformel gezeigt. Der sterische Anspruch des Substituenten X wird durch seinen van-der-Waals-Radius $r_{\text{vdW}}(X)$ (gestrichelte Linie) beschrieben. Die Bindungslängen a, b und c können aus kristallographischen Daten abgeschätzt werden. Nach [111].

$\sum r^*$ lässt sich dann aus den van-der-Waals-Radien r_{vdW} der Substituenten und der Länge der Bindung zwischen Substituent und PDI-Gerüst a nach folgendem Zusammenhang abschätzen [111]:

$$\sum r^* = 2 \cdot [2 \cdot r_{\text{vdW}} - (286 \text{ pm} - a)] \quad (3.1)$$

Der Ausdruck in runden Klammern beschreibt den Abstand der beiden Substituenten X voneinander in Abhängigkeit von der Bindungslänge a und wurde aus kristallographischen Daten zu Bindungslängen und -winkeln von unsubstituiertem PDI abgeschätzt [111].

In Tabelle 3.2 sind die apparente Überlappung der Substituenten zusammen mit quantenchemisch berechneten Werten des Winkels der Verkipfung Φ für unsubstituiertes PDI und die in allen *bay*-Positionen halogenierten Derivate aufgelistet. Der sterische Anspruch steigt mit den Radien der Substituenten von Wasserstoff über Fluor und Chlor zum Brom hin stetig an. Der Winkel Φ für die entsprechend substituierten PDI-Derivate steigt ebenfalls in dieser Reihe an. Die Verdrillung des PDI-Gerüsts nimmt also mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten zu. In der Literatur wird die Abhängigkeit des Winkels Φ von der apparenten Überlappung durch einen sigmoidalen Zusammenhang beschrieben [111], der bei planarem, unsub-

Tabelle 3.2: Abschätzung der apparenten Überlappung $\sum r^*$ gleicher Substituenten in zwei benachbarten *bay*-Positionen, aus deren van-der-Waals-Radien r_{vdW} und der Länge der Bindung zwischen Substituent und PDI-Gerüst a nach Gleichung 3.1. Der Winkel Φ wurde durch quantenchemischen Rechnungen für in allen *bay*-Positionen substituierte PDI-Derivate bestimmt. Nach [111].

Substituent	Wasserstoff	Fluor	3-MeOPhO ³	Chlor	Brom
$r_{\text{vdW}} / \text{pm}$	120	147	152	173	186
a / pm	110	138	143	176	192
$\sum r^* / \text{pm}$	138	292	322	476	556
$\Phi / ^\circ$	0	22		36	37

stituiertem PDI ($\Phi = 0^\circ$) beginnt und für die Halogene Chlor und Brom ($\Phi = 37^\circ$) gegen einen Grenzwert strebt. Obwohl die apparente Überlappung für Wasserstoff als Substituent nicht null ist, liegt das Molekül in planarer Geometrie vor. Dies kann zum einen durch eine ungenaue Beschreibung des tatsächlichen Raumbedarfs durch den van-der-Waals-Radius zu Stande kommen, zum anderen kann das Molekül möglicherweise durch andere Mechanismen als der Verdrillung des PDI-Gerüsts wie Variation von Bindungswinkeln und -längen die sterische Hinderung kompensieren. In kristallographischen Messungen an Einkristallen eines PDI-Derivates mit vier *bay*-ständigen Fluorsubstituenten wurden Winkel von $\Phi = 19^\circ$ und $\Phi = 25^\circ$ ⁴ gefunden [106], die im Mittel mit der Abschätzung aus Tabelle 3.2 übereinstimmen. Für ein vergleichbares PDI-Derivat mit vier Chloratomen an Stelle der Fluorsubstituenten wurde kristallographisch ein Winkel von $\Phi = 37^\circ$ gefunden [113], der ebenfalls gut zum berechneten Wert passt. Für in *bay*-Position bromiertes PDI sind keine experimentell bestimmten Werte des Winkels Φ bekannt. Für Substituenten, die, wie die Phenoxygruppe, aus mehr als einem Atom bestehen, ist die Beschreibung des sterischen Anspruchs durch den Formalismus der apparenten Überlappung schwierig, da verschiedene Konformationen möglich sind. In Tabelle 3.2 ist $\sum r^*$ als einfache Näherung für ein imaginäres Modellmolekül enthalten, das nur Sauerstoffatome als Substituenten trägt. Die aromatischen Ringe der Phenoxygruppen werden vernachlässigt. Für dieses Modellmolekül liegt der sterische Anspruch der Substituenten zwischen Fluor und Chlor. Demnach wird eine Verkipfung der Naphthalineinheiten gegeneinander um einen Winkel Φ zwischen 22° und 36° erwartet. Phenoxysubstituierte PDI-Derivate zeigen eine sehr geringe Tendenz Kristalle zu bilden [114] und sind so nicht für kristallographische Untersuchungen zugänglich. Kristallographische

³Für die Berechnungen wurde ein hypothetisches Molekül angenommen, das nur Sauerstoffatome als Substituenten trägt an Stelle einer 3-Methoxyphenoxygruppe. Der Winkel Φ wurde für dieses Derivat nicht berechnet.

⁴Die verschiedenen Werte werden auf Packungseffekte zurückgeführt.

Untersuchungen eines vergleichbar substituierten Diazadibenzoperyleniumdikations ergaben einen Winkel von $\Phi = 25^\circ$ [114]. In quantenchemischen Rechnungen wurden Werte für den Winkel Φ von 27° [110] und 32° [115] ermittelt. In allen Fällen liegen die erhaltenen Werte für Φ im durch die apparente Überlappung erwarteten Rahmen. Trotz der starken Vereinfachung der Struktur des Substituenten scheint das Modell geeignet, die wichtigsten Faktoren, die die Verdrillung des PDI-Gerüsts bewirken, zu beschreiben.

Als Substituenten aus mehreren Atomen haben die Phenoxygruppen die Möglichkeit, verschiedene Orientierungen relativ zum PDI-Gerüst einzunehmen. Damit ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Konformationen für phenoxysubstituierte Derivate wie PDI-4bOPh. Zur genauen Beschreibung der Konformation werden die vier Diederwinkel zwischen den Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Phenoxygruppen und den jeweiligen peripheren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im PDI (siehe Abbildung 3.2c) betrachtet [115]. Dabei lassen sich zwei Grenzfälle definieren: Zum einen eine gestreckte Konformation bei der alle Diederwinkel ungefähr $+45^\circ$ oder -45° betragen, zum anderen eine gefaltete Konformation mit Diederwinkeln zwischen 90° und 135° bei der die Substituenten sich über und unter den Naphthalineinheiten des PDI-Gerüsts befinden. Da die gegenseitige Abstoßung der Phenoxygruppen für jede Konformation unterschiedlich sein kann, ist anzunehmen, dass die Verdrillung des PDI-Gerüsts für verschiedene Konformationen unterschiedlich groß ist. Ebenso sind gemischte Zustände aus gestreckter und gefalteter Konformation denkbar, bei denen die Verdrillung bei beiden *bay*-Regionen desselben Moleküls verschieden sein kann und durch die zwei Winkel Φ_1 und Φ_2 beschrieben werden muss [116]. In Abbildung 3.7 ist eine veranschaulichende Darstellung dieser Konformere zu sehen. Es sind sowohl die beiden Grenzfälle von gestreckter und gefalteter Konformation gezeigt als auch eine gemischte Konformation, die zwischen den beiden Extrema liegt.

Während durch quantenchemische Rechnungen die gefaltete Konformation in der Gasphase als energetisch günstiger bestimmt wurde, weisen Moleküldynamiksimulationen darauf hin, dass in Lösung gestreckte Konformationen bevorzugt werden [115]. Die bessere Stabilisierung durch günstigere Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel des gestreckten Konformeren überwiegt dabei die Fähigkeit des gefalteten Konformeren zur Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen von Substituenten und PDI-Gerüst durch den Raum. Der Einfluss, den die verschiedenen Konformationen auf die photophysikalischen Eigenschaften der Farbstoffe haben können, wurde ebenfalls untersucht. Für PDI-Derivate, deren Konformation durch Verbrückung der Substituenten fixiert waren, wurde für die gestreckte Kon-

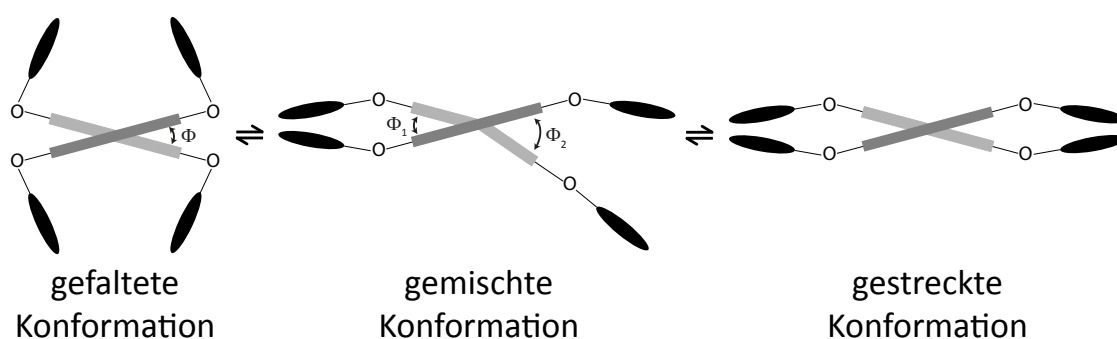


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konformere von PDI-4bOPh. Die Naphthalineinheiten sind als graue Rechtecke dargestellt, die Phenylreste als schwarze Ellipsen. Gezeigt ist eine ebene Projektion der Moleküle beim Blick entlang der Achse zwischen den Imidstickstoffatomen. Φ bezeichnet den Winkel um den das PDI-Gerüst verdrillt ist. Links nimmt das Molekül die gefaltete Konformation ein, rechts die gestreckte. Die mittlere Struktur beschreibt eine gemischte Konformation, bei der das PDI-Gerüst um zwei verschiedene Winkel Φ_1 und Φ_2 verdrillt ist. Nach [116].

formation eine höheren Fluoreszenzquantenausbeute gefunden als für die gefaltete Konformation: $Y_{\text{fl,gestreckt}} > Y_{\text{fl,gefaltet}}$ [116]. Durch zeitaufgelöste spektroskopische Messungen an phenoxysubstituierten PDI-Derivaten in Lösung wurde ein Abklingen der Fluoreszenz mit zwei charakteristischen Zeiten festgestellt. Dieses Verhalten wurde als Hinweis auf die Existenz von zwei verschiedenen Konformeren, die sich ineinander umwandeln können, gedeutet [115]. Bei Messungen an einzelnen Molekülen in einer Polymermatrix wurde das Auftreten einer bimodalen Verteilung zum einen der energetischen Lage der Emissionsspektren einzelner Moleküle und zum anderen ihrer Fluoreszenzlebensdauern auf das Vorhandensein mehrerer Konformere zurückgeführt. Eine Korrelation zwischen der Struktur der Emissionsspektren und τ_{fl} wurde ebenfalls gefunden [110]. Diese Befunde lassen für PDI-4bOPh in gestreckten Konformationen eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , eine größere Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und Fluoreszenzemissionsspektren mit stärker ausgeprägter vibronischer Struktur als in gefalteten Konformationen erwarten.

Ein weiterer möglicher Einfluss der Substituenten hängt mit deren Spin-Bahn-Kopplung zusammen. Diese steigt stark mit der Kernladungszahl Z an (siehe Tabelle 2.1) und ist damit vor allem für die beiden bromierten Farbstoffe PDI-4bBr und PDI-4oBr von Bedeutung, da es sich bei Brom um einen Schweratoms substituenten ($Z = 35$) handelt. Durch eine große Spin-Bahn-Kopplung werden die Wahrscheinlichkeiten für spin-verbotene Übergänge erhöht und im Falle der PDI-Derivate wird mit erhöhten Ratekonstanten für Singulett-Triplett-Übergänge gerechnet. Für bromierte

Naphthalin-Derivate wurden im Vergleich mit unsubstituiertem Naphthalin erhöhte Werte sowohl für die Phosphoreszenzratekonstanten ($k_{P,Br-Naphthalin}/k_{P,Naphthalin} \approx 130$) [117] als auch stark erhöhte Werte für die Ratekonstanten der Singulett-Triplett-Übergänge ($k_{23,Br-Naphthalin}/k_{23,Naphthalin} \approx 100$ und $k_{31,Br-Naphthalin}/k_{31,Naphthalin} \approx 1000$) [118] gefunden. Für bromierte PDI-Derivate wurde von M. Haase in Messungen an Farbstofflösungen ebenfalls Hinweise auf erhöhte Raten für nichtstrahlende Übergänge entdeckt [64]. Dieser Befund deutet auf einen wirksamen Schweratomeffekt auch bei Farbstoffen aus der PDI-Reihe hin.

Durch die spektroskopischen Messungen an Ensembles in Lösung und einzelnen in Matrizes immobilisierten Molekülen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, soll untersucht werden, ob und auf welche Weise die verschiedenen Substituenten und Substitutionsmuster Einfluss auf die optischen Eigenschaften der PDI-Derivate haben. Ein tiefgreifendes Verständnis der fundamentalen Prozesse, die bei der Wechselwirkung dieser Farbstoffe mit Licht ablaufen, ist essentiell für die Weiterentwicklung von maßgeschneiderten Farbstoffen für optoelektronische Anwendungen.

3.1.2 Das vinylogisierte Perylendiimidderivat

Neben den im vorigen Abschnitt vorgestellten PDI-Derivaten, die durch Substitution am Kohlenstoffgrundgerüst entstehen, war ein weiteres Farbstoffmolekül Gegenstand dieser Arbeit, das sich auf eine andere Weise von PDI ableiten lässt. Die Strukturformel dieses Farbstoffes ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Es handelt sich dabei um ein Derivat, dessen Diimidgruppen in 3*a*-Aza-1,6-Phenaldiongruppen überführt wurden. Diese sind in Abbildung 3.8 mit gestrichelten Linien eingerahmt. Durch diese Modifikation entsteht ein Molekül, das als vinylog zu Perylendiimid beschrieben werden kann. Zwei Moleküle werden als vinylog bezeichnet, wenn ihre Strukturformeln formal durch Hinzufügen oder Entfernen von Vinyl-Einheiten (-HC=CH-CH₂-) ineinander überführt werden können [25]. In diesem Beispiel wurden zu Perylendiimid vier solcher Vinyl-Einheiten zwischen Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome der Carbonylbindungen in den Imid-Gruppen hinzugefügt. In Abbildung 3.8 sind diese vier Vinyl-Einheiten grau hinterlegt. Obwohl Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome so nicht mehr direkt aneinander gebunden sind, besteht gemäß des Vinylogieprinzips [25], vermittelt durch Resonanz über die konjugierten Doppelbindungen im vinylogen PDI-Derivat, eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen auch über mehrere Bindungen hinweg. Des Weiteren trägt dieser Farbstoff vier 4-

(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxygruppen als Substituenten in den *bay*-Positionen. Aus diesem Grund und der Vinylogiebeziehung zwischen diesem Molekül und PDI wird das Derivat analog zu den Kurzschreibweisen, die in Abschnitt 3.1.1 eingeführt wurden, im Folgenden mit VinPDI-4*b*OPh abgekürzt.

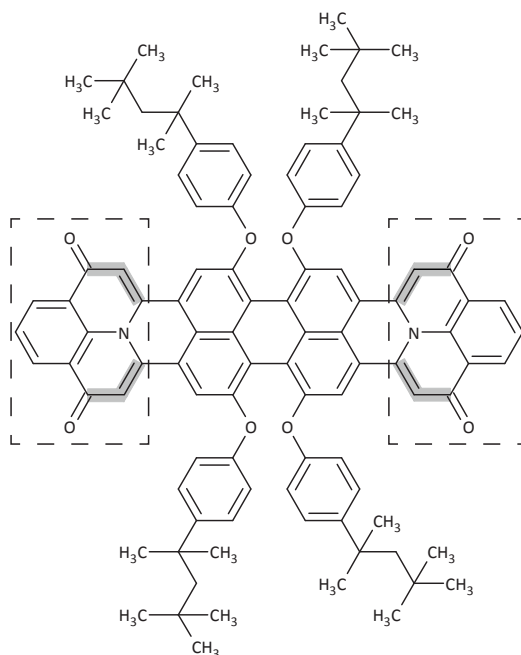


Abbildung 3.8: Strukturformel des vinylogisierten PDI-Derivates VinPDI-4*b*OPh. Die Diimidgruppen wurden in 3*a*-Aza-1,6-Phenalendiongruppen, die mit gestrichelten Linien eingerahmt sind, überführt. Die Vinylbausteine, die die formale Vinylogiebeziehung der Struktur dieses Derivates zu PDI begründen, sind grau hinterlegt.

Bei dieser Art von vinylogenen PDI-Derivaten handelt es sich um eine relativ neue Klasse von Farbstoffen. Die Darstellung von VinPDI-4*b*OPh wurde kürzlich erstmals in der Literatur beschrieben [26]. Entsprechend wenige Experimente haben sich bisher mit diesem Farbstoff beschäftigt, so dass die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen an einzelnen VinPDI-4*b*OPh-Molekülen zu den ersten einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen dieses PDI-Derivates zählt. Literaturwerte zu den spektroskopischen Eigenschaften von VinPDI-4*b*OPh beschränken sich auf Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an Lösungen [26]. Über die energetische Lage der Grenzorbitale ist nichts bekannt, jedoch ist zu erwarten, dass die Vergrößerung des π -Elektronensystems zu einem geringeren Abstand von HOMO und LUMO im Vergleich zu PDI führt. Bei kristallographischen Untersuchungen an einem Derivat eines analog zu VinPDI-4*b*OPh vinylogisierten Naphthalinmonoimides wurde für die Azaphenylendiongruppe eine planare Geometrie gefunden. Diese war jedoch gegenüber der Naphthalineinheit um 12° bis 15° verkippt [26]. Eine solche Verkipfung der Azaphenylendiongruppe könnte auch bei VinPDI-4*b*OPh auftreten. Dadurch wür-

de die Konjugation der Doppelbindungen gestört. Die Alkylphenoxygruppen stellen sterisch anspruchsvolle Substituenten dar und sollten eine Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts ähnlich zu den *bay*-substituierten PDI-Derivaten bewirken. Zudem sind wie bei PDI-4*b*OPh verschiedene Konformationen auch für VinPDI-4*b*OPh möglich, da die Substituenten verschiedene räumliche Anordnungen relativ zum Farbstoffgerüst und zueinander einnehmen können. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an VinPDI-4*b*OPh dienen zur grundsätzlichen Charakterisierung des Farbstoffes in Bezug auf seine optischen Eigenschaften. Der Vergleich mit den Resultaten der anderen PDI-Derivate, insbesondere PDI-4*b*OPh, ermöglicht außerdem eine Einschätzung ob VinPDI-4*b*OPh nur formal durch die Vinylogiebeziehung von PDI abgeleitet werden kann oder auch seine optischen Eigenschaften zu einem Farbstoff aus der Perylendiimidfamilie passen. Die Ergebnisse aus den Messungen an VinPDI-4*b*OPh werden in Kapitel 6 vorgestellt und diskutiert.

3.2 Probenpräparation

Sämtliche Farbstoffe, die Gegenstand der Messungen im Rahmen dieser Arbeit waren, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz hergestellt. Die Synthesen sind in der Literatur beschrieben [21, 26, 119]. Die im Folgenden beschriebene Probenpräparation wurde für die Farbstoffe PDI-4*b*F, PDI-4*b*OPh, PDI-4*o*CN und VinPDI-4*b*OPh durchgeführt. Von den beiden bromierten PDI-Derivaten PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br waren Proben aus früheren Experimenten vorhanden, die von M. Haase auf vergleichbare Art und Weise präpariert worden waren und für die hier beschriebenen Experimente verwendet werden konnten. In einem ersten Schritt wurde eine Stammlösung des Farbstoffes in Toluol angesetzt. Dazu wurde eine kleine Menge an festem Farbstoff mittels einer Analysewaage (UM3, *Mettler Toledo*) eingewogen und in so viel Toluol (Uvasol, *Merck*) aufgelöst, dass als Konzentration der Stammlösung ungefähr $c_{\text{Stamm}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ resultierte. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen mit Toluol fünf weitere Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen $c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt. Diese Lösungen dienten als Proben für die spektroskopischen Ensemblemessungen. Um die Farbstoffe auf Einzelmolekülebene untersuchen zu können muss sichergestellt werden, dass sich nur ein Farbstoffmolekül im Fokus des Fluoreszenzmikroskopes befindet. Dazu müssen Proben erzeugt werden, in denen die Moleküle stark vereinzelt und ortsfest vorliegen. Dies wurde gewährleistet, indem dünne mit Farbstoffmolekülen dotierte

Polymerfilme mit Hilfe eines Spin-Coaters hergestellt wurden. Als Matrixpolymer wurde Poly(methylmethacrylat) (PMMA, *Good Fellow*) verwendet, dessen chemische Struktur in Abbildung 3.9 zu sehen ist.

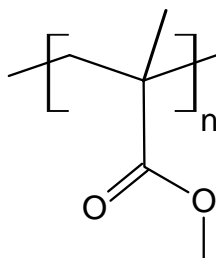


Abbildung 3.9: Chemische Strukturformel des Matrixpolymers Poly(methylmethacrylat) (PMMA).

Zur Präparation dieser Polymerfilme wurden zunächst zu 5 mL einer Lösung des Polymers PMMA in Toluol ($c_{\text{PMMA}} = 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 50 μL Farbstofflösung ($c_{\text{Farbstoff}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) hinzugefügt. In einem weiteren Verdünnungsschritt wurde 1 mL der entstandenen Lösung mit 3 mL der PMMA-Lösung vermischt. Der Farbstoffgehalt der resultierenden Lösung lag demnach in der Größenordnung von $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Von dieser Lösung wurden 50 μL mittig auf ein sich schnell drehendes Objektivdeckgläschen getropft, das zuvor für sechs Stunden bei 520° C im Ofen ausgeheizt worden war, um unerwünschte Beiträge zur Fluoreszenz durch Verunreinigungen zu minimieren. Nach 65 s bei einer Drehzahl von $3000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ wurde das Deckgläschen zu Aufbewahrung und Transport in ein staubdichtes Kästchen überführt. Von M. Haase wurde die Dicke derartig hergestellter PMMA-Filme in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Polymerkonzentration und Einstellung des Spin-Coaters untersucht. Für die hier verwendeten Parameter wurde in der Mitte des Deckgläschens eine Filmdicke von $d \approx 100 \text{ nm}$ festgestellt [24].

3.3 Das Einzelmolekülfluoreszenzmikroskop

Da die Aufbauten, die für die Experimente verwendet wurden und die Funktionsweise der involvierten Geräte bereits in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben wurden [24], sollen im ersten Teil dieses Abschnittes nur der Strahlengang des Aufbaus skizziert, die verwendeten Komponenten genannt und die Funktionsweise kurz rekapituliert werden. Im zweiten Teil des Abschnittes wird auf die Detektionseffizienz des Aufbaus bei den Messungen an den verschiedenen Farbstoffen eingegangen.

3.3.1 Übersicht über den Aufbau

Für die Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen standen zwei gleichwertige Mikroskopieaufbauten zur Verfügung, deren Komponenten und Strahlengang schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Die modulare Bauweise erlaubt die einfache Abstimmung des Setups auf die spektrale Charakteristik der zu untersuchenden Substanz durch den Austausch einzelner Komponenten, wie zum Beispiel der Anregungslichtquelle, der Strahlteiler und optischen Filter. Eine Auflistung der jeweils verwendeten Geräte und optischen Elemente ist in Tabelle 3.3 zu finden.

Zur Generierung des Anregungslichtes wurden optisch gepumpte Halbleiterlaser (*optically pumped semiconductor laser*, OPSL), die kontinuierlich Licht bei Wellenlängen von 488 nm und 532 nm ausstrahlten, oder ein Diodenlasersystem, das kontinuierlich Licht einer Wellenlänge von 640 nm erzeugte, eingesetzt. Ein variabler Abschwächer ermöglichte eine stufenlose Einstellung der auf die Probe eingestrahlten Anregungsleistung, bevor das Licht in eine Glasfaser eingekoppelt wurde. Nach der Auskopplung wurde der divergente Lichtstrahl durch eine Linse parallelisiert und mit Hilfe einer Irisblende auf einen Durchmesser von ungefähr 5 mm eingestellt, sodass die Eingangsapertur des Mikroskopobjektives vollständig ausgeleuchtet wurde. Im weiteren Strahlverlauf sorgten ein oder zwei Anregungsfilter (siehe Tabelle 3.3) für eine spektrale Reinigung des Anregungslichtes. Als Strahlteiler wurde entweder ein dichroitischer Spiegel oder ein Neutralteiler (siehe Tabelle 3.3) verwendet. Dieser Strahlteiler reflektierte das Anregungslicht zu einem Spiegel, der es zum Mikroskopobjektiv⁵ weiterleitete. Mit Hilfe eines Leistungsmessgerätes, das auf einem schwenkbaren Arm montiert war und so im Strahlengang platziert werden konnte, bestand die Möglichkeit, direkt vor dem Objektiv die eingestrahlte Leistung festzustellen. Das Objektiv fokussierte das Anregungslicht auf die Probe. Diese befand sich, mit einer magnetischen Folie auf einer Metallplatte fixiert, auf einem piezoelektrischen Verschiebetisch (Piezoscantisch), der ein laterales Abrastern (x/y-Achse) im Mikrometerbereich ermöglichte. Die Probe konnte mit einer weiteren Metallplatte abgedeckt werden, die durch eine Bohrung in ihrer Mitte ein Umspülen des Deckgläschens mit einem Argonstrom ermöglichte. Dadurch sollte eine möglichst sauerstoffarme Umgebung im Bereich des farbstoffdotierten Polymerfilmes während der Messung generiert werden. Die Einstellung des Abstandes zwischen Objektiv und Probe geschah mit Hilfe von piezoelektrischen Aktuatoren. Diese waren in dem einen Aufbau als dritte Achse (z-Achse) im Piezoscantisch integriert und erlaubten

⁵Es wurden Ölimmersionsobjektive zusammen mit dem Immersionsöl Immersol ($n_D^{\text{Ö1}} = 1,518$) von Zeiss verwendet.

ein Absenken oder Anheben der Probe im Submikrometerbereich. Die Aktuatoren des anderen Aufbaus befanden sich in einem separaten Bauteil unmittelbar unterhalb des Objektivs und gestatteten eine Manipulation seiner Position im Submikrometerbereich (siehe Tabelle 3.3). Das vom Deckgläschen reflektierte Anregungslicht, das mit Hilfe einer Kamera betrachtet werden konnte, wurde benutzt, um den Fokus des Mikroskops einzustellen. Bei früheren Messungen befand sich eine Kamera an einer anderen Stelle [63]. Die damalige Position im Detektionsstrahlengang brachte den Nachteil mit sich, dass der Reflex des Anregungslichtes nur dann beobachtet werden konnte, wenn die Filter aus dem Strahlengang genommen worden waren und gleichzeitig das Licht über einen klappbaren Spiegel zur Kamera umgeleitet wurde. Dies hatte zur Folge, dass zur Kontrolle und gegebenenfalls notwendigen Nachstellung der Fokussierung Änderungen im Detektionsstrahlengang nötig waren. Durch die veränderte Position der Kamera und unter Verwendung eines Strahlteilerwürfels (Reflektion:Transmission = 20% : 80%) zur Weiterleitung des reflektierten Anregungslichts (siehe Abbildung 3.10) kann der Reflex betrachtet werden, ohne dass Eingriffe in den Strahlengang nötig sind. War es bei der vorherigen Anordnung nicht möglich den Lichtfleck während einer Messung zu betrachten, ist bei der aktuellen Kameraposition sowohl die Möglichkeit gegeben, den Reflex bei gleichzeitig laufender Messung zu betrachten als auch eine Aufzeichnung dieses Bildes simultan zur Messung durchführbar. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen spielt die Position der Kamera eine untergeordnete Rolle, da sie nur als Justagehilfe und zur Einstellung des Fokus vor den Messungen verwendet wurde.

Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde vom gleichen Objektiv eingesammelt, zum Detektionssystem weitergeleitet, wobei es zunächst den dichroitischen Spiegel oder Neutralteiler passierte, bevor durch einen geeigneten Langpassfilter (siehe Tabelle 3.3) unerwünschte Anteile an gestreutem und reflektiertem Anregungslicht abgetrennt wurden. Die emittierte Strahlung wurde dann durch einen Strahlteilerwürfel (Reflektion:Transmission = 50% : 50%) in zwei gleiche Anteile aufgespalten. Eine Hälfte dieses Lichtes wurde erneut durch einen Strahlteilerwürfel (Reflektion:Transmission = 50% : 50%) zu gleichen Teilen aufgeteilt und jeweils durch eine Linse (achromatisch, $f = 400$ mm) auf zwei Lawinenphotodioden (*avalanche photo diode*, APD), deren hohe Empfindlichkeit die Detektion einzelner Photonen erlaubt, fokussiert. Die andere Hälfte des Lichtes wurde durch eine Linse (achromatisch, $f = 50$ mm) auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen fokussiert. Im Spektrograph wurde das Licht von einem Gitter dispergiert und die Fluoreszenzemissionsspektren mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Bedienung von Spektrograph und Kamera erfolgte über die kommerzielle Software Andor Solis (*Andor Technology*) vom Messrechner

aus.

Das zentrale Bauteil für die Datenverarbeitung und Steuerung des Mikroskopaufbaus war ein ADwin-System der Firma *Jäger*. Dieses wurde über ein in der Arbeitsgruppe Basché unter der Programmierumgebung LabVIEW (*National Instruments*) entwickeltes Programm angesprochen und diente als Schnittstelle zwischen Messrechner, piezoelektrischem Positionierungssystem und Lawinenphotodioden. Durch diese Messanordnung ließen sich zweidimensionale Fluoreszenzintensitätsbilder und Fluoreszenzintensitätszeitspuren aufnehmen. Zur Aufnahme eines Fluoreszenzintensitätsbildes (siehe Abbildung 3.15) wurde die Probe mit Hilfe des Piezoscantisches schrittweise in x- und y-Richtung abgerastert und die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Probenposition gemessen. Fluoreszenzintensitätszeitspuren ließen sich durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzintensität bei fester Probenposition erhalten. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge dabei ist in der Arbeit von M. Haase zu finden [24]. Im ADwin-System werden über eine vorgegebene Zeit (Binzeit) die an den APDs ankommenden Photonen gezählt und als Zählrate (Anzahl an Photonen pro Binzeit, *counts / s*) ausgegeben. Die so erreichbare zeitliche Auflösung für die Zeitspuren liegt im Mikrosekundenbereich. Zur Untersuchung der Singulett-Triplett-Übergänge wird jedoch eine zeitliche Auflösung im Nanosekundenbereich benötigt. Diese Voraussetzung konnte durch zusätzliche Verwendung der TTTR-Module (*Time-Tagged Time-Resolved*) der Firma *PicoQuant* erfüllt werden. Diese wurden im T2-Modus betrieben, wobei die APDs die Eingangssignale für zwei unabhängige Kanäle lieferten. Innerhalb dieser Kanäle wurden die Zeiten zwischen Messbeginn und Eintreffen von einzelnen Photonen registriert. Die Totzeit eines Kanals beträgt 90 ns (PicoHarp 300) beziehungsweise 80 ns (HydraHarp 400) [121]. Aus den so gesammelten Daten konnten in der Auswertung Fluoreszenzintensitätszeitspuren und Korrelationsfunktionen der Fluoreszenzintensität berechnet werden.

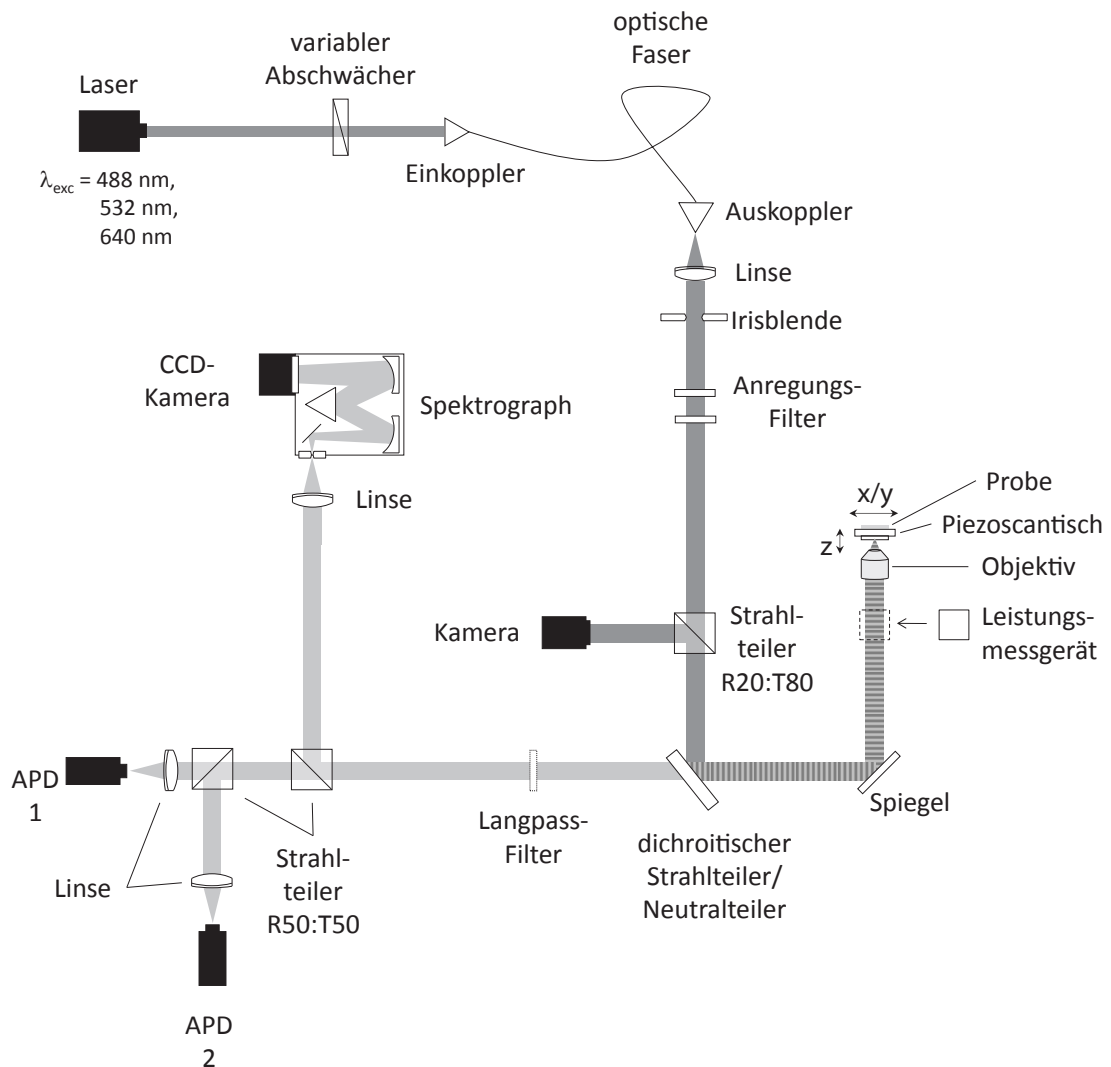


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur spektroskopischen Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle nach [120] und [63]. Der Anregungsstrahlengang ist dunkelgrau, der Detektionsstrahlengang hellgrau markiert. Im hell-/dunkelgrau gestreift markierten Bereich zwischen Strahlteiler und Probe ist der Verlauf beider Strahlengänge identisch. Die Funktion der einzelnen Komponenten wird im Text näher beschrieben, für eine Auflistung der verwendeten Geräte und optischen Elemente siehe Tabelle 3.3 auf Seite 56.

Tabelle 3.3: Übersicht über die verwendeten Geräte und optischen Elemente der spektroskopischen Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen.

Farbstoff	PDI-4oCN	PDI-4oBr	PDI-4bBr	PDI-4bF	PDI-4bOPh	VinPDI-4bOPh
Anregungswellenlänge λ_{exc}	488 nm				532 nm	640 nm
Anregungslichtquelle	Sapphire 488-50, <i>Coherent</i>				Sapphire 532-50 SF, <i>Coherent</i>	Cube 640, <i>Coherent</i>
Anregungsfilter	Z488/10x, <i>AHF</i> und LL01 488 25, <i>Semrock</i>			LL01 488 25, <i>Semrock</i> 3rd 650SP, <i>Omega</i>	Z 523/5x, <i>Chroma</i>	FF01 620/52, <i>Semrock</i> 3rd 650SP, <i>Omega</i>
Dichroit/Neutralteiler	Z488 DCLP, <i>Chroma</i>			F21-008, 20R/80T, <i>AHF</i>		
Objektiv	Plan-Apochromat 63x/1,4 Oil, <i>Zeiss</i>			Plan-Apochromat 100x/1,4 Oil, <i>Zeiss</i>		
Piezoaktuatoren	xyz-Achse: P-532.3CD, <i>Physik Instrumente</i>			xy-Achse: P-731.8C, z-Achse: P-721 PIFOC, <i>Physik Instrumente</i>		
Leistungsmessgerät	Optical Power Meter 1830-C, <i>Newport</i>			13PDH001, <i>Melles Griot</i>		
Langpassfilter	488, <i>Naneo</i>	LP02 488RU, <i>Semrock</i>		LP03 532RE, <i>Semrock</i>	LP 647RU, <i>Semrock</i>	
Strahlteilerwürfel	47-122, <i>Edmund Optics</i>					
APDs	SPCM-AQR 15, <i>EG&G</i>					
Echtzeitdatenverarbeitung	ADwin-Gold, <i>Jäger</i>			ADwin-Pro, <i>Jäger</i>		
TTTR-Modul	Hydraharp 400, <i>PicoQuant</i>			PicoHarp 300, <i>PicoQuant</i>	Hydraharp 400, <i>PicoQuant</i>	
Spektrograph	SpectraPro 300i, <i>Acton</i>					
CCD-Kamera	iXon ^{EM+} , <i>Andor</i>			Newton EM, <i>Andor</i>		

3.3.2 Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz η_{Det} gibt den Anteil der emittierten Photonen an, die von den Detektoren erfasst werden. Sie setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten des Aufbaus zusammen und kann nach folgender Gleichung abgeschätzt werden [24]:

$$\eta_{\text{Det}}(\lambda) = \eta_{\text{geo}} \cdot \eta_{\text{trans}}(\lambda) \cdot \eta_{\text{Detektor}}(\lambda) \cdot \prod_{i=1}^N \eta_i^{\text{Optiken}}(\lambda) \quad (3.2)$$

Darin ist η_{geo} die geometrische Einsammeleffizienz des verwendeten Objektivs. Sie beschreibt, welcher Anteil der isotrop emittierten Fluoreszenzphotonen von dem Objektiv erfasst wird und hängt vom halben Öffnungswinkel des Objektivs α_{NA} ab (vgl. Gleichung 2.38). Die für diese Arbeit verwendeten Objektive besitzen eine Einsammeleffizienz von 31%. $\eta_{\text{trans}}(\lambda)$ ist die wellenlängenabhängige Transmission des Objektivs und $\eta_{\text{Detektor}}(\lambda)$ die wellenlängenabhängige Quanteneffizienz des verwendeten Detektors. Das Produkt $\prod_{i=1}^N \eta_i^{\text{Optiken}}(\lambda)$ enthält die Beiträge der weiteren optischen Elemente im Detektionsstrahlengang. Es wurden alle Strahlteiler sowie die jeweilig verwendeten Langpassfilter berücksichtigt. Für die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren unter Verwendung der CCD-Kamera als Detektor konnte nach Gleichung 3.2 für alle untersuchten Farbstoffe die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{\text{Det}}^{\text{CCD}}$ bestimmt werden. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 3.11 und Abbildung 3.13 zu sehen. Für die Messung der Fluoreszenzintensität durch die APDs wurde in gleicher Weise die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{\text{Det}}^{\text{APD}}$ bestimmt und in den Abbildungen 3.12 und 3.13 dargestellt.

Bei der Aufnahme von Emissionsspektren der drei Farbstoffe PDI-4bF, PDI-4bBr und PDI-4oBr erreicht $\eta_{\text{Det,CCD}}$ in Abbildung 3.11 über den interessierenden Spektralbereich zwischen 500 nm und 700 nm Werte um 12%. Im Fall von PDI-4oCN werden durch einen anderen Langpassfilter nur maximal 10% erreicht, außerdem sinkt $\eta_{\text{Det}}^{\text{CCD}}$ im langwelligen Bereich über 600 nm deutlich von etwa 9% auf etwa 6% ab. Bei den Messungen an PDI-4bOPh liegt die Detektionseffizienz bei der Aufnahme der Emissionsspektren nur noch bei maximal 8%, da vor allem durch Verwendung eines Neutralteilers an Stelle des dichroitischen Spiegels weniger Fluoreszenzlicht zum Detektor gelangen kann. In allen Fällen ist die erreichte Detektionseffizienz für die Durchführung der Messungen ausreichend.

Die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz bei der Messung der Fluoreszenzin-

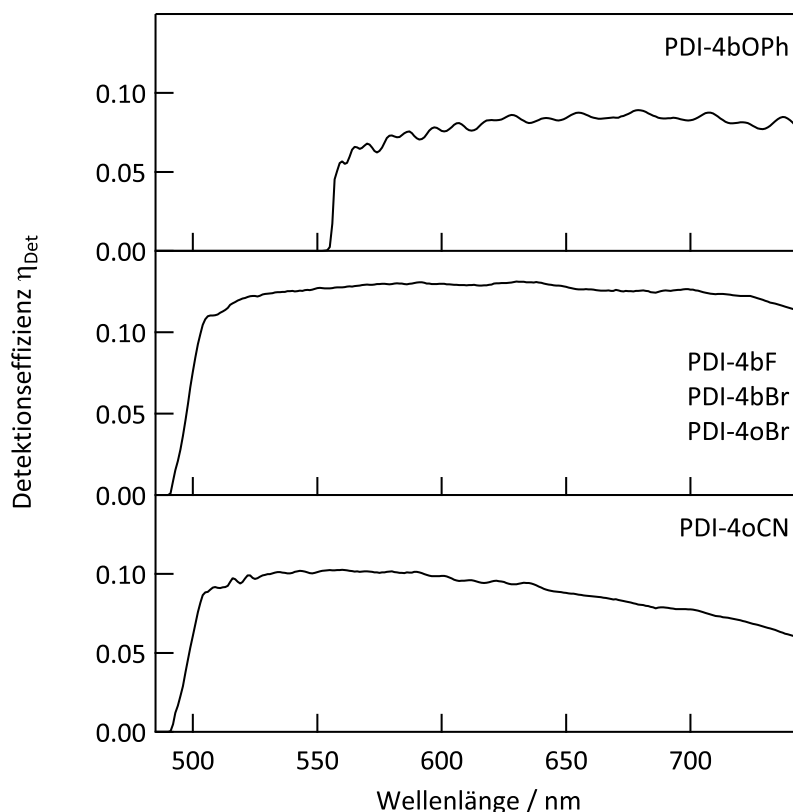


Abbildung 3.11: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienzen der verwendeten Aufbauten für die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren einzelner Moleküle der vierfach substituierten PDI-Derivate. Für die drei Farbstoffe PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br wurde ein identischer Aufbau verwendet. Dementsprechend ist auch $\eta_{\text{Det}}^{\text{CCD}}$ für diese Farbstoffe identisch.

tensität mit den beiden APDs in Abbildung 3.12 zeigt für PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br, PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN vergleichbares Verhalten mit Werten zwischen 5% und 7%. Die unterschiedlichen Langpassfilter machen sich kaum bemerkbar. Für PDI-4*b*OPh ist auch $\eta_{\text{Det}}^{\text{APD}}$ durch die höheren Verluste am Neutralteiler im Vergleich zu den anderen PDI-Derivaten geringer. Es werden Werte zwischen 3% und 5% erreicht. Um eine mittlere Detektionseffizienz für die Messung der Fluoreszenzintensität unter Berücksichtigung des vollen Emissionsspektrums des Farbstoffes zu erhalten wurde die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz mit dem auf eine Fläche von eins normierten Emissionsspektrum aus den Ensemblemessungen multipliziert (siehe Abbildung 3.12). Die mittlere Detektionseffizienz für die Messung der Fluoreszenzintensität $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ ergab sich durch Integration der resultierenden Kurve über die Wellenlänge. Die erhaltenen Werte für $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Während für die PDI-Derivate PDI-4*o*CN, PDI-4*o*Br, PDI-4*b*F und PDI-4*b*Br ähnlich hohe mittlere Detektionseffizienzen zwischen 6% und 7% erreicht werden, beträgt $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ für

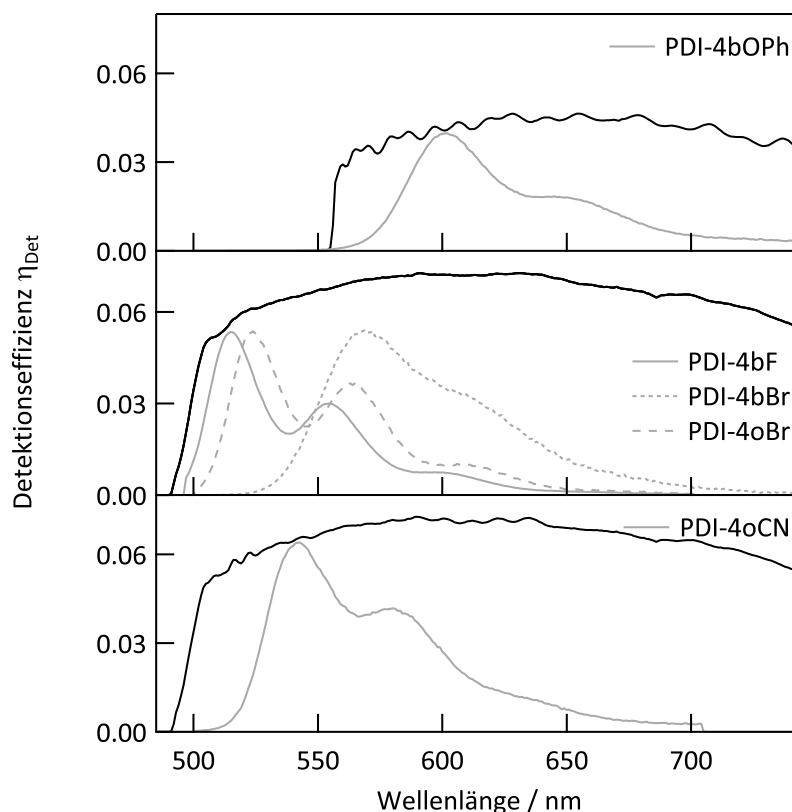


Abbildung 3.12: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienzen der verwendeten Aufbauten für die Messung der Fluoreszenzintensität einzelner Moleküle der vierfach substituierten PDI-Derivate mit den beiden APDs. Für die drei Farbstoffe PDI-4bF, PDI-4bBr und PDI-4oBr wurde ein identischer Aufbau verwendet. Dementsprechend ist auch $\eta_{\text{Det}}^{\text{APD}}$ für diese Farbstoffe identisch. Außerdem sind die auf ihre Fläche normierten Ensembleemissionsspektren eingezeichnet, die zur Bestimmung der mittleren Detektionseffizienz $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ (siehe Tabelle 3.4) benötigt wurden.

PDI-4bOPh nur gut 4%.

Die wellenlängenabhängigen Detektionseffizienzen für die Untersuchung von VinPDI-4bOPh sind in Abbildung 3.13 zu sehen. Während $\eta_{\text{Det}}^{\text{CCD}}$ maximal etwa 10% beträgt, werden für $\eta_{\text{Det}}^{\text{APD}}$ im Maximum nur etwas mehr als 3% erreicht. Diese Werte sind vergleichbar zu denen für die Messungen an PDI-4bOPh, da auch im Strahlengang der Messungen an VinPDI-4bOPh der Neutralteiler an Stelle eines dichroitischen Spiegels verwendet wurde. Sowohl für die Aufnahme der Spektren als auch die Messung der Fluoreszenzintensität nimmt die Detektionseffizienz mit steigender Wellenlänge ab, was hauptsächlich mit der schlechter werdenden Quanteneffizienz der Detektoren für große Wellenlängen zusammenhängt. Als mittlere Detektionseffizienz $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ für die Messung der Fluoreszenzintensität wurde ein Wert von etwa 4% erhalten (siehe Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Übersicht über die mittlere Detektionseffizienz $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ bei der Messung der Fluoreszenzintensität mit Hilfe der beiden APDs. Darin sind die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz des verwendeten Aufbaus und die Emissionseigenschaften des untersuchten Farbstoffes anhand seines Ensembleemissionsspektrums berücksichtigt.

Probe	PDI					VinPDI-4bOPh
	-4oCN	-4oBr	-4bBr	-4bF	-4bOPh	
$\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$	0,064	0,065	0,070	0,062	0,041	0,041

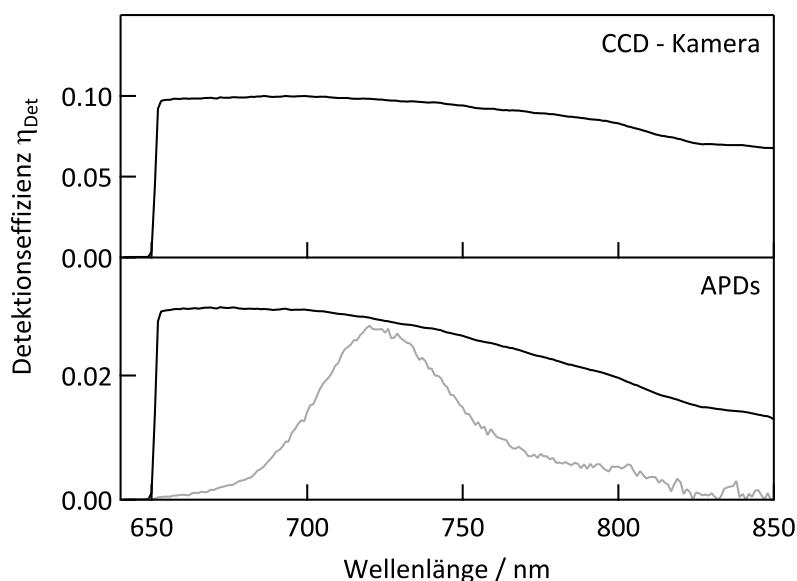


Abbildung 3.13: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienzen für die Untersuchungen einzelner VinPDI-4bOPh-Moleküle. Oben: Für die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren mit der CCD-Kamera. Unten: Für die Messung der Fluoreszenzintensität mit den beiden APDs. Außerdem ist das auf seine Fläche normierte Ensembleemissionsspektrum eingezeichnet, das zur Bestimmung der mittleren Detektionseffizienz $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ (siehe Tabelle 3.4) benötigt wurde.

3.4 Durchführung der Messungen

In diesem Abschnitt soll zunächst kurz die Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Farbstoffe auf Ensembleebene in Lösung beschrieben werden, bevor die Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen erläutert werden.

3.4.1 Spektroskopische Messungen an Farbstofflösungen

Um die fünf substituierten PDI-Derivate und das vinyloge PDI-Derivat auf Ensembleebene spektroskopisch zu charakterisieren, wurden Absorptions- und Emissions-

spektren aufgenommen und mit Hilfe der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*time correlated single photon counting*, TCSPC) der Fluoreszenzzerfall untersucht. In allen Ensemblemessungen wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von $d = 10$ mm verwendet. Die Vorgehensweise dabei wird im Folgenden kurz zusammengefasst.

Absorptions- und Emissionsspektren

Für die Messung der Absorptionsspektren wurde ein kommerzielles Zweistrahlsspektrometer vom Typ Lambda 850 UV/Vis von *Perkin Elmer* verwendet. Die Emissionsspektren wurden an einem Spektrofluorimeter vom Typ Fluorolog-3 von *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. Als Proben wurden die Lösungen der Farbstoffe in Toluol verwendet, deren Herstellung in Abschnitt 3.2 beschrieben ist. In den Absorptionmessungen diente das reine Lösungsmittel Toluol als Referenz. Sowohl die Absorptionsspektren als auch die Emissionsspektren wurden mit einer Integrationszeit von $t_{\text{Int}} = 1$ s pro Datenpunkt und einer Schrittweite von 1 nm zwischen den Datenpunkten aufgenommen. Als Anregungswellenlänge zur Messung der Emissionsspektren $\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Em}}$ wurde die gleiche Wellenlänge ausgewählt, wie für die Einzelmolekülspektroskopie (siehe Tabelle 3.3). Die weiteren Einstellungen, insbesondere der Spaltbreiten an den Monochromatoren, sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die Monochromatorspaltbreiten wurden so gewählt, dass möglichst gut aufgelöste Spektren bei günstigem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erhalten werden konnten. Die Emissionsspektren wurden unter Berücksichtigung der Detektorempfindlichkeit und der Beugungseffizienz des Monochromatorgitters korrigiert.

Tabelle 3.5: Einstellungen für die Aufnahme der Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Farbstoffe PDI-4bOPh, PDI-4bF, PDI-4oCN und VinPDI-4bOPh. Es sind die Spaltbreiten am Anregungsmonochromator für die Absorptionsmessung $\Delta\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Abs}}$, am Anregungsmonochromator für die Emissionsmessung $\Delta\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Em}}$ sowie am Emissionsmonochromator für die Emissionsmessung $\Delta\lambda_{\text{Em}}^{\text{Em}}$ angegeben. Außerdem ist die Anregungswellenlänge für die Aufnahme der Emissionsspektren $\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Em}}$ aufgelistet.

Probe	$\Delta\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\Delta\lambda_{\text{Exc}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\Delta\lambda_{\text{Em}}^{\text{Em}} / \text{nm}$
PDI-4bOPh	2,0	488	2	1
PDI-4bF	1,0	488	2	1
PDI-4oCN	1,0	488	2	1
VinPDI-4bOPh	1,0	640	2	1

Auf diese Art und Weise wurden Daten für die Farbstoffe PDI-4bOPh, PDI-4bF, PDI-4oCN und VinPDI-4bOPh gesammelt. Für die beiden bromierten PDI-Derivate

PDI-4bBr und PDI-4oBr konnte auf bereits vorhandene Daten von M. Haase [64] zurückgegriffen werden.

Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung beruht auf der präzisen Messung der Zeitdauer zwischen einem Start- und einem Stoppsignal. Das Startsignal lieferte der Laserpuls zur Anregung der Probe; das Stoppsignal das erste Fluoreszenzphoton, das den Detektor erreichte. Durch vielfache Wiederholung dieser Start-Stopp-Messung lässt sich eine große Anzahl an Zeitdauern erhalten, aus deren Histogramm auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes des untersuchten Stoffes geschlossen werden kann. Die Laserpulse zur Anregung und als Startsignal jeder Messung lieferte ein Weißlicht-Faserlaser (SC400-PP-AOTF, *Fianium*). Dieser erzeugte Pulse mit einer Länge $\tau_{\text{Puls}} \approx 90$ ps im Spektralbereich von 400 nm bis 1750 nm bei einer Wiederholrate von $\nu_{\text{rep}} = 20$ MHz. Ein eingebauter Pulsselektor erlaubte die Begrenzung der Wiederholrate auf 10 MHz, 5 MHz, 2 MHz oder 1 MHz. Zur Selektion der für das Experiment benötigten Anregungswellenlänge diente ein akustooptischer Filter (AOTF), der die Auswahl einer Wellenlänge aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums (400 nm - 650 nm) erlaubt. Detaillierte Beschreibungen zur Funktion dieses Lasersystems sind in der Literatur zu finden [122, 123]. Das Anregungslicht wurde über eine Glasfaser zu demselben Spektrometer geleitet, das auch zur Aufnahme der Emissionsspektren verwendet wurde. Dieses Spektrometer ist durch einen modularen Aufbau mit zwei Strahlengängen sowohl für stationäre als auch zeitaufgelöste Messungen von Fluoreszenz geeignet. Im Strahlengang für zeitaufgelöste Messungen befanden sich vor und hinter dem Probenhalter zwei Polarisatoren. Diese wurden so eingestellt, dass die Fluoreszenz mit einer Polarisation im sogenannten magischen Winkel ($54,7^\circ$) zur Polarisation des Anregungslichts detektiert wurde, um eine Beeinflussung des Messergebnisses durch Polarisationseffekte zu vermeiden [42]. Der Detektionsstrahlengang für die zeitaufgelösten Messungen verfügt über einen Monochromator zur Auswahl der beobachteten Emissionswellenlänge bevor das Fluoreszenzlicht den Detektor erreichte. Anfangs wurde die Fluoreszenz mit einer Lawinenphotodiode (PDM-50, *MPD*) detektiert. Diese wurde später durch einen Hybrid-Detektor (PMA Hybrid 50, *PicoQuant*) ersetzt, der Funktionsprinzipien von Photomultipliern und Lawinenphotodioden kombiniert. Die Photonen schlagen, ähnlich wie bei einem Photomultiplier, beim Auftreffen auf einer Photokathode Elektronen aus dieser heraus. Diese Photoelektronen werden im Anschluss in einem elektrischen Feld beschleunigt. Zur Vervielfachung der Elektronen kommen jedoch nicht wie in

Photomultipliern Dynoden zum Einsatz, sondern Halbleiterdioden ähnlich wie sie in APDs Verwendung finden [124, 125]. Solche Hybriddetektoren zeichnen sich gegenüber klassischen Photomultipliern durch eine bessere zeitliche Auflösung, eine höhere Photonendetektionswahrscheinlichkeit und vernachlässigbar geringes Nachpulsen (*afterpulsing*) aus. Die Verstärkung der von einzelnen Photonen verursachte Signale unterliegt in Hybriddetektoren deutlich geringeren Schwankungen, was das Pulsrauschen stark abschwächt. Durch eine geringere photosensitive Kathodenfläche ist ihre Dunkelzählrate zudem deutlich reduziert [126]. Hybriddetektoren sind damit zur Zählung einzelner Photonen besser geeignet als klassische Photomultiplier. Der eingesetzte Hybriddetektor weist im Vergleich zur zuvor eingesetzten APD eine geringere wellenlängenabhängige Detektionseffizienz (siehe Abbildung 3.14) und eine schlechtere zeitliche Auflösung auf. Dafür zeigt er weniger Nachpulsen und seine aktive Sensorfläche ist mit einem Durchmesser von 3 mm deutlich größer als die der APD mit $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$.

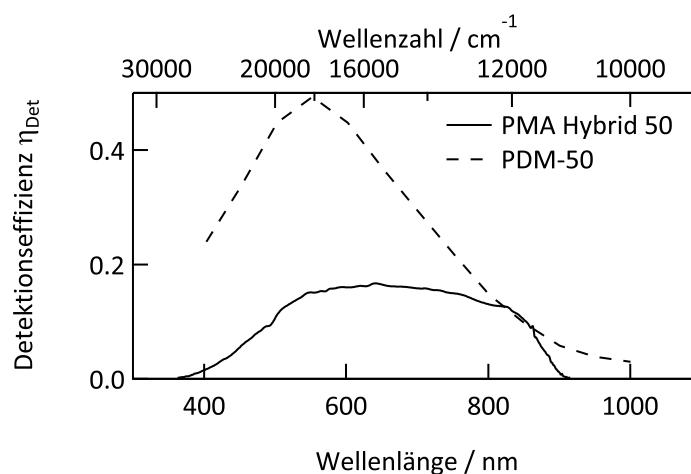


Abbildung 3.14: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienzen für die beiden in den TCSPC-Messungen verwendeten Detektoren: Einen Hybriddetektor (PMA Hybrid 50) und eine Lawinenphotodiode (PDM-50).

Der Vorteil des Hybriddetektors für die hier beschriebenen Messungen ist eine Folge der deutlich größeren Sensorfläche, die eine effektivere Detektion der emittierten Photonen ermöglichte. Die größere Anzahl an detektierten Photonen führte zu deutlich geringeren Messdauern. Die um einen Faktor von etwa 10 größere Dunkelzählrate des Hybriddetektors wurde dafür in Kauf genommen.

Eine PicoHarp 300 von *PicoQuant* wurde als TCSPC-Modul verwendet. Diese war mit dem Sync-Signal des Lasers und dem Signalausgang des Detektors zur Aufzeichnung von Start- und Stoppsignal verbunden. Die gemessenen Zeitdauern wurden direkt am Messrechner in einem Histogramm dargestellt. Als Proben wurden

Tabelle 3.6: Einstellungen für die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung zur Untersuchung des Fluoreszenzzerfalls. Es sind die Anregungswellenlänge λ_{Exc} , die Wiederholrate des gepulsten Lasers ν_{rep} , die eingestellte Emissionswellenlänge λ_{Em} und der verwendete Detektortyp für vier untersuchte Farbstoffe angegeben. Die bromierten Derivate PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br waren zuvor bereits von M. Haase charakterisiert worden [64].

Farbstoff	PDI			VinPDI-4 <i>b</i> OPh
	-4 <i>b</i> F	-4 <i>o</i> CN	-4 <i>b</i> OPh	
λ_{Exc} / nm	488	488	488	640
ν_{rep} / MHz	20	10	10	10
λ_{Em} / nm	516	541	601	727
Detektor	APD	Hybrid	Hybrid	Hybrid

die Farbstofflösungen mit einer Konzentration von $c_{\text{Farbstoff}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet. Die Einstellungen für Laser und Monochromator können aus Tabelle 3.6 entnommen werden. Die Instrumentenfunktion IRF, deren Halbwertsbreite FWHM (*full width at half maximum*) als Maß für das zeitliche Auflösungsvermögen des Aufbaus dient, wurde vor jeder Messung eines Farbstoffes durch eine Referenzmessung mit identischen Einstellungen an einer wässrigen Suspension von Siliziumdioxidpartikeln (Ludox TM-50, *Sigma Aldrich*) bestimmt, die das Licht stark streut aber nicht absorbiert. Es wurde jeweils solange gemessen bis, das Maximum des aufgezeichneten Histogrammes bei 10000 gezählten Ereignissen lag.

3.4.2 Einzelmolekülspektroskopie

Im ersten Schritt mussten die einzelnen Farbstoffmoleküle in der Polymermatrix lokalisiert werden. Dazu wurde ein $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ großer Bereich der Probe mit Hilfe des Piezoscantisches abgerastert und bei 128×128 Punkten zu jeder Stelle für eine Integrationszeit von 3 ms die Fluoreszenzphotonen von den APDs gezählt. Daraus ergaben sich zweidimensionale Fluoreszenzintensitätsbilder der Probe, auf denen die einzelnen Moleküle als Stellen mit hoher Intensität (*spots*) zu erkennen waren. In Abbildung 3.15 ist ein Beispiel für ein solches Fluoreszenzintensitätsbild zu sehen.

Die Moleküle wurden anschließend nacheinander durch die Piezoaktuatoren im Fokus des Objektivs platziert und individuell untersucht. Dazu wurde gleichzeitig die Messung der Fluoreszenzintensitätszeitspuren und Fluoreszenzemissionsspektren gestartet. In dem Fall, dass das Molekül im Fokus durch sein Emissionsspektrum dem zu untersuchenden Farbstoff zugeordnet werden konnte, wurden die Messungen fortgeführt. Fiel dabei die Intensität in der Zeitspur auf das Niveau des Untergrundsignals

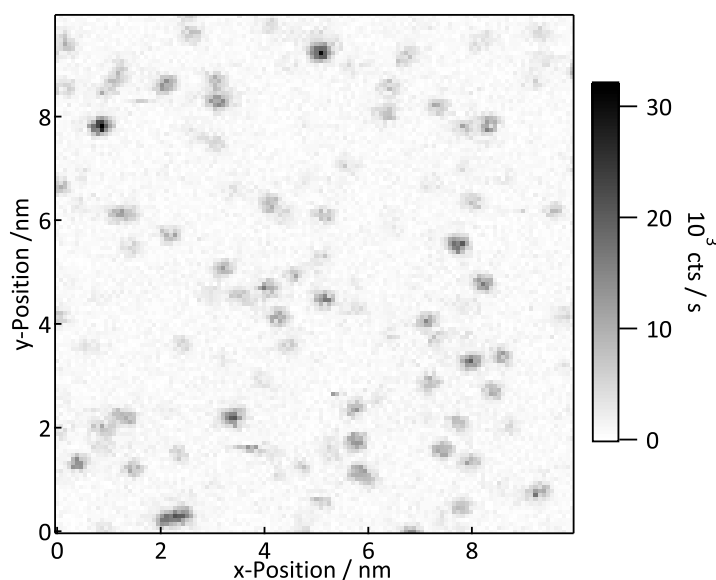


Abbildung 3.15: Zweidimensionales Fluoreszenzintensitätsbild einer Probe für die Einzelmolekülspektroskopie. Es ist ein $10 \times 10 \mu\text{m}$ großer Bereich in der xy -Ebene mit einer Auflösung von 128×128 Bildpunkten abgebildet. Die an den Bildpunkten gemessene Intensität kann an Hand der Skala am rechten Bildrand in Zählereignissen (cts) pro Sekunde abgeschätzt werden. Emittierende Chromophore sind als dunkle Stellen auf hellem Untergrund zu sehen.

und verblieb auf diesem Niveau für mindestens 300 s oder bei signifikanten Änderungen der Form des Spektrums, wurde das Molekül als irreversible photochemisch modifiziert (geblichen) angesehen und die Messung beendet. Bei sehr langlebigen Molekülen, die nicht blichen, wurde nach einer Maximalzeit die Messung abgebrochen. Derart langlebige Moleküle konnten nur bei PDI-4bOPh und dem vinylogenen Derivat VinPDI-4bOPh beobachtet werden. Für die Messungen an PDI-4bOPh bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm unter Luft und Argon sowie in den Messungen an PDI-4bOPh bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm unter Luft betrug die maximale Messdauer 1000 s. Bei Verwendung von Anregungslicht der Wellenlänge 532 nm unter Argon und für sämtliche Messungen an VinPDI-4bOPh wurde die Messung auf Grund der hohen Stabilität der Moleküle bis zu einer maximalen Dauer von 2000 s fortgeführt. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 1 s in einer Serie von bis zu 2000 Einzelspektren aufgenommen. Als Binzeit für die Aufnahme der Zeitspuren mit Hilfe der ADwin-Box wurde 5 ms verwendet. Parallel dazu wurden die Signale der APDs auch von Hydrharp beziehungsweise PicoHarp aufgezeichnet. Die Anregungsleistung P_0 für diese Experimente wurde so gewählt, dass die Anregungsintensität I_0 groß genug war, um vergleichbare Anregungsraten k_{12} für alle untersuchten Derivate zu ermöglichen. Anregungsintensität und -Rate wurden mit den Gleichungen 3.3 und 2.10 abgeschätzt. Dazu wurden die

Transmission des Objektivs bei der verwendeten Wellenlänge η_{trans} , die Halbwertsbreite des Fokus auf der Probe ω_0 , der Absorptionsquerschnitt des Farbstoffes σ , das Planck'sche Wirkungsquantum h sowie die Frequenz des anregenden Lichtes ν benötigt. Der Faktor 0,85 in Gleichung 3.3 berücksichtigt Verluste, die dadurch entstehen, dass der Strahldurchmesser größer ist als die Eingangsapertur der Objektivs. Der Wert für σ kann aus dem molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ (vgl. Gleichung 5.1) nach $\sigma = \epsilon \cdot \ln(10) \cdot N_{\text{A}}^{-1}$ erhalten werden [42]. Die so bestimmten Werte sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

$$I_0 = \frac{4 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{P_0 \eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{Exc}})}{\omega_0^2} \cdot 0,85 \quad (3.3)$$

Tabelle 3.7: Übersicht über die verwendeten Anregungsleistungen I_0 für die Aufnahme von Fluoreszenzintensitätszeitserien und -emissionsspektren sowie die resultierenden Anregungsraten k_{12} . Zudem ist die verwendete Anregungswellenlänge λ_{Exc} angegeben.

Farbstoff	PDI						VinPDI-4bOPh
	-4bOPh	-4bF	-4bBr	-4oBr	-4oCN		
$\lambda_{\text{Exc}} / \text{nm}$	488	532	488	488	488	488	640
$P_0 / \mu\text{W}$	4	1	1	2	2	1	0,75
$I_0 / \text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$	3,7	1,2	1,0	2,0	2,0	1,0	0,7
$k_{12} / 10^5 \cdot \text{s}^{-1}$	3,6	3,7	2,2	3,4	3,5	1,9	3,7

Die Anregungsrate lag bei den meisten Messungen im Bereich von $3,0 \pm 0,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die Anregungsleistung für die Untersuchung von PDI-4oCN wurde bewusst nicht höher gewählt, da die einzelnen PDI-4oCN-Moleküle unter diesen experimentellen Bedingungen schnell bleichen und eine höhere Anregungsleistung zu einer weiteren Verkürzung der Beobachtungszeit geführt hätte. Zur Untersuchung der Singulett-Triplett-Übergänge und vor allem zur Auswertung des Photoblinkens wurden jedoch möglichst lange Messdauern pro untersuchtem Chromophor angestrebt. Auf diese Art und Weise wurden alle Chromophore, die auf dem Fluoreszenzintensitätsbild zu erkennen waren, untersucht, bevor das nächste Fluoreszenzintensitätsbild an einer anderen Stelle der Probe aufgenommen wurde.

4 Analyse der Messdaten

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in das Vorgehen bei der Analyse der Messergebnisse aus den Einzelmolekülexperimenten, deren Durchführung im vorangegangenen Kapitel beschrieben worden ist. Da sämtliche untersuchten Farbstoffe im Hinblick auf die selben photophysikalischen Eigenschaften betrachtet werden sollten, wurde für die Daten aller Moleküle, die Teil der Auswertung waren, die gleichen Schritte durchgeführt, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Dieser Ablauf wird im Folgenden an den Daten von exemplarischen Molekülen vorgestellt.

4.1 Fluoreszenzemissionsspektren

Abbildung 4.1 zeigt die Art, in der die Messdaten zum Start der Auswertung dargestellt wurden am Beispiel eines PDI-4bOPh-Moleküles. Die Fluoreszenzintensitätszeitspur und die gleichzeitig dazu aufgenommene Serie an Emissionsspektren werden gemeinsam abgebildet. Die einzelnen Emissionsspektren werden dazu in einen zweidimensionalen Plot überführt, in dem jeder Zeile (Ordinate) eine Wellenlänge zugeordnet wird und die Spalten (Abszisse) mit den einzelnen Spektren gefüllt werden. Die gemessene Signalstärke wird mit Hilfe einer Farbkodierung wiedergegeben. Je größer der Wert ist, umso dunkler ist der Plot an dieser Stelle. Unter Berücksichtigung der Integrationszeit der Spektren wird die Abszisse transformiert, sodass die Spektrenserie als Wellenlänge gegen Messdauer aufgetragen werden kann. Diese Art der Abbildung bietet den Vorteil, dass auf einen Blick erkennbar ist, zu welchen Zeitpunkten während der Messung Änderungen in Fluoreszenzintensität und/oder Fluoreszenzemissionsspektrum des Moleküls auftraten.

Aus den Serien von einzelnen Fluoreszenzemissionsspektren, die zu jedem Molekül aufgezeichnet worden waren, wurde ein typisches Spektrum konstruiert. Dazu wurde aus möglichst vielen aufeinander folgenden Einzelspektren ein mittleres Spektrum gebildet. In Abbildung 4.1 sind zwei Bereiche durch schwarze, beziehungsweise graue

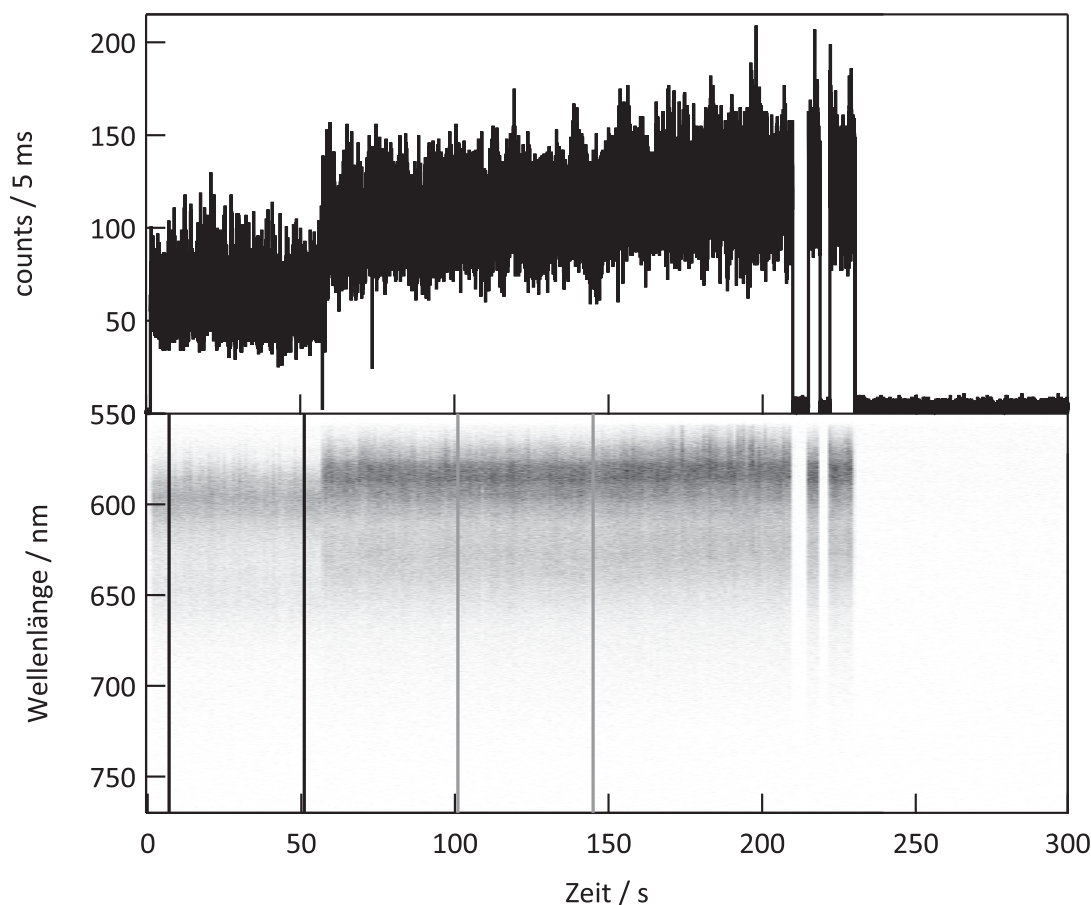


Abbildung 4.1: Darstellung der gemessenen Daten eines PDI-4bOPh-Moleküles zu Beginn der Auswertung. Oben ist die Fluoreszenzintensitätszeitspur (counts gegen Zeit) aufgetragen. Unten sind die simultan zur Zeitspur in Serie aufgezeichneten Emissionsspektren als zweidimensionaler Plot dargestellt (Wellenlänge gegen Zeit). Jede Spalte dieses Plots enthält dabei ein einzelnes Emissionsspektrum. Die gemessene Intensität ist farbkodiert. Je größer das gemessene Signal ist, umso dunkler ist der Plot eingefärbt. Aus zwei Bereichen dieses Plots, begrenzt durch vertikale Linien (schwarz und grau), wurden zwei mittlere Spektren extrahiert und korrigiert. Diese korrigierten Spektren sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Linien begrenzt in denen aus jeweils 45 einzelnen Spektren ein mittleres Spektrum bestimmt wurde. Von den so erhaltenen mittleren Emissionsspektren wurde das Spektrum des Untergrundes abgezogen und das Resultat um die Detektionseffizienz des Aufbaus (siehe Abbildung 3.11) korrigiert. Die korrigierten Spektren zu den in Abbildung 4.1 markierten Bereichen sind in Abbildung 4.2 aufgetragen. Zeigte ein Molekül sprunghafte Änderungen in der spektralen Lage des Emissionsspektrums (spektrale Diffusion), wie das Beispielmolekül in Abbildung 4.1 nach etwa 57 s, so wurde das Spektrum aus der Phase direkt nach Beginn der Messung als das für dieses Molekül typische Spektrum in der weiteren Analyse verwendet, um möglichst

den Ausgangszustand des untersuchten Moleküles zu beschreiben. Dies trifft im Fall des Beispiels aus Abbildung 4.1 auf den schwarz markierten Bereich zu.

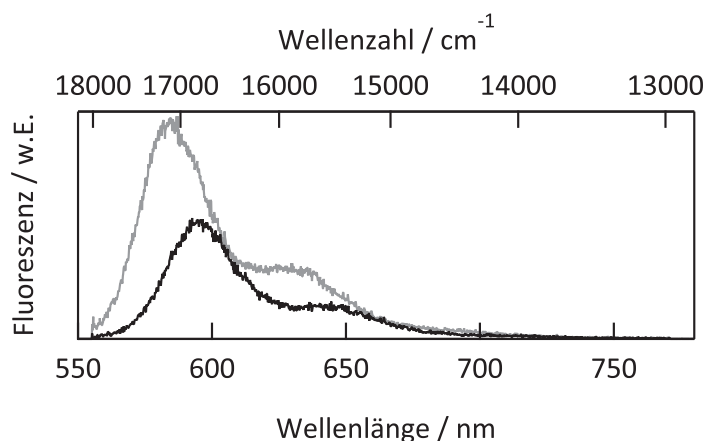


Abbildung 4.2: Korrigierte mittlere Emissionsspektren. Die Spektren wurden durch Mittelung aus mehreren Einzelspektren und anschließender Korrektur unter Berücksichtigung des Lösungsmittelspektrums und der Detektionseffizienz erhalten. Die berücksichtigten Spektren sind in der Spektrenserie in Abbildung 4.1 mit Hilfe entsprechend farbiger Linien (schwarz und grau) markiert. Das Emissionsmaximum liegt bei 595 nm (schwarz) beziehungsweise 585 nm (grau).

Aus den resultierenden typischen Spektren wurden die spektrale Lage des Emissionsmaximums durch Anpassen einer Gaußfunktion an die intensivste Bande ermittelt. Für das Beispielmolekül liegt dieses bei 595 nm (schwarzes Spektrum). Die erhaltenen Ergebnisse aller untersuchten Moleküle werden in Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 6.2.1 auf ihre Verteilung hin untersucht und miteinander verglichen.

4.2 Triplettkinetik

Zur Untersuchung der Triplettkinetik werden aus den mit hoher zeitlicher Auflösung aufgenommenen Daten der TTTR-Module (vgl. Tabelle 3.3) Korrelationsfunktionen der Fluoreszenzintensität berechnet. Es werden dazu Zeitbereiche aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren von einer Mindestlänge von 1 s ausgewählt, in denen keine sprunghaften Änderungen der Fluoreszenzintensität oder des Emissionsspektrums auftraten. Als maximale Länge eines solchen Zeitbereiches wurde 10 s gewählt, um die Rechenzeit pro einzelner Korrelation kurz zu halten. Die Berechnung der Korrelationen über diese Zeitbereiche wurde mit von G. Hinze in der Programmiersprache C geschriebenen Programmen vorgenommen.

Für PDI-4oCN wurden für die Signale von beiden APDs Autokorrelationsfunktionen

(AKF) der Fluoreszenzintensität I berechnet gemäß:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (4.1)$$

Die AKFs der beiden APDs wurden gemittelt und die resultierende Kurve mit einer einfachen Exponentialfunktion der Form

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = C_m \cdot \exp(-\beta\tau) \quad (4.2)$$

beschrieben. Diese ergibt sich aus Gleichung 2.15, da im hier relevanten Zeitbereich der Term A, der das *antibunching* beschreibt, vernachlässigt werden kann (siehe Abschnitte 2.1.3 und 2.1.4). Die beiden Parameter Kontrast C_m und Zerfallskonstante β hängen mit den Raten zur Population des Triplettzustandes k_{Aus} und zur Depopulation des Triplettzustandes k_{An} zusammen [51]:

$$C_m = \frac{k_{\text{Aus}}}{k_{\text{An}}} \quad \text{und} \quad \beta = k_{\text{An}} + k_{\text{Aus}} \quad (4.3)$$

k_{Aus} und k_{An} können also aus Kontrast und Zerfallskonstante der an die AKF angepassten Funktion errechnet werden:

$$k_{\text{Aus}} = \tau_{\text{An}}^{-1} = \frac{\beta}{1 + C_m^{-1}} \quad \text{und} \quad k_{\text{An}} = \tau_{\text{Aus}}^{-1} = \frac{\beta}{1 + C_m} \quad (4.4)$$

Diese beiden Raten setzen sich folgendermaßen aus den Raten der beteiligten Übergänge im Drei-Niveau-Model (siehe Abbildung 2.3) zusammen:

$$k_{\text{An}} = k_{31} = \tau_{\text{T}}^{-1} \quad (4.5)$$

und

$$k_{\text{Aus}} = k_{12} \frac{k_{23}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \quad (4.6)$$

Dabei ist τ_{T} die Lebensdauer des Triplettzustandes. Der Quotient in Gleichung 4.6 gibt die Intersystemcrossingquantenausbeute Y_{ISC} an:

$$Y_{\text{ISC}} = \frac{k_{23}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \quad (4.7)$$

k_{23} beschreibt das Intersystemcrossing; k_{rad} als Rate der strahlenden Übergänge die Fluoreszenz. Die Rate der nicht strahlenden Übergänge k_{nr} fasst Beiträge aus Innerer Konversion (k_{IC}) und Intersystemcrossing (k_{23}) zusammen.

Eine beispielhafte Autokorrelationsfunktion aus den Messdaten eines PDI-4oCN-Moleküles ist im oberen Teil von Abbildung 4.3 dargestellt. Im untersuchten Zeitintervall ist bei dieser AKF im Bereich von Verzögerungszeiten um 10^{-4} s ein leichtes Abfallen zu sehen, im Bereich sehr kurzer Verzögerungszeiten fällt die Kurve steil ab. Während der erstgenannte Abfall durch die Singulett-Triplett-Übergänge des Farbstoffmoleküles verursacht wird, kommt das starke Abfallen bei kurzen Zeiten durch die APDs zustande. Diese erzeugen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nach einem elektrischen Puls, der durch ein Photon ausgelöst wurde, einen weiteren Puls, ohne, dass ein Photon detektiert wurde. Dieses Nachpulsen oder *afterpulsing* führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, in sehr kurzen Abständen nach einem ersten Puls einen zweiten zu erfassen. Im Beispiel für PDI-4oCN in Abbildung 4.3 spielt das *afterpulsing* für die Auswertung keine Rolle, da der Zeitbereich, in dem es auftritt, gut von dem Zeitbereich um 10^{-4} s, der für Analyse interessant ist, getrennt werden kann. Der ausgewertete Zeitbereich ist in der Abbildung zusätzlich vergrößert dargestellt. Die angepasste Exponentialfunktion ist ebenfalls eingezeichnet.

Im unteren Teil der Abbildung 4.3 ist eine beispielhafte AKF der Daten eines PDI-4oBr-Moleküles gezeigt. Der Bereich von *afterpulsing* und dem durch die Triplettkinetik verursachten Verhalten überlappt in diesem Beispiel bei Verzögerungszeiten von unter 10^{-6} s. Die Bestimmung der interessierenden Raten wird also durch das *afterpulsing* gestört oder sogar unmöglich gemacht. Um dieses Problem zu umgehen wurden für alle Derivate außer PDI-4oCN Pseudokreuzkorrelationsfunktionen, im folgenden mit KKF abgekürzt, zur Bestimmung der Triplettkinetik verwendet. Dabei wird die Korrelation aus den Signalen von beiden Detektoren I_1 und I_2 berechnet:

$$g_{12}^{(2)} = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_1(t) \cdot I_2(t) \rangle} \quad (4.8)$$

Für das gezeigte Beispiel ist die KKF in Abbildung 4.3 in dunkelgrau dargestellt. Im Gegensatz zur AKF ist hier das von *afterpulsing* verursachte Ansteigen bei sehr kurzen Zeiten verschwunden. Des Weiteren zeigt diese KKF zusätzlich zum Abfallen durch die Singulett-Triplett-Übergänge einen stetigen langsamen Abfall im Bereich von langen Zeiten ab einigen μs . Derartiges Verhalten war bereits bei früheren Experimenten ebenfalls aufgefallen [24]. Zur Analyse solcher Korrelationsfunktionen

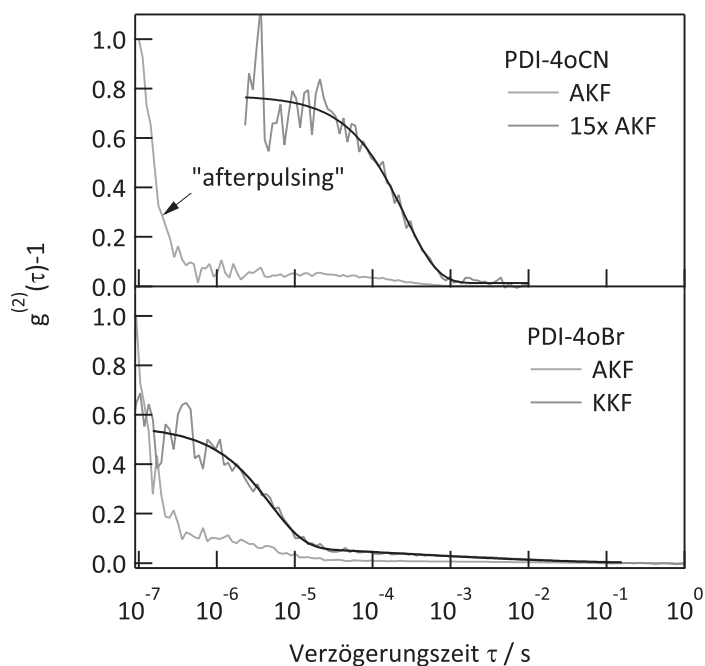


Abbildung 4.3: Beispiele für Korrelationsfunktionen. In oberen Teil der Abbildung ist eine Autokorrelationsfunktion (AKF) eines PDI-4oCN-Moleküls gezeigt. Der starke Anstieg bei kurzen Verzögerungszeiten τ , das *afterpulsing*, ist deutlich zu erkennen. Der für die Auswertung interessante Bereich ist in 15-facher Vergrößerung dargestellt. Die angepasste Exponentialfunktion ist ebenfalls eingezeichnet. Der untere Teil der Abbildung zeigt den Vergleich einer Autokorrelationsfunktion mit einer aus identischen Daten eines PDI-4oBr-Moleküls berechneten Pseudokreuzkorrelationsfunktion (KKF). Im Gegensatz zur AKF ist in der KKF kein *afterpulsing* sichtbar. An die KKF ist eine Kurve nach Gleichung 4.9 angepasst.

wurde die anzunähernde Modellfunktion modifiziert:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = C_m \cdot \exp(-\beta\tau) + C_{\text{WW}} \cdot \exp(-[k_{\text{WW}}\tau]^\gamma) \quad (4.9)$$

Gleichung 4.9 ist im Vergleich zu Gleichung 4.2 um eine gestreckte Exponentialfunktion erweitert, die das stetige, langsame Absinken der Korrelationsfunktionen bei langen Zeiten durch den Kontrastparameter C_{WW} , die Zerfallskonstante k_{WW} und den *stretching*-Parameter γ beschreibt. Der *stretching*-Parameter γ kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und ist ein Maß für die Abweichung von einer „ungestreckten“ ($\gamma = 1$) Exponentialfunktion. Die Ursache für diese stetige Abnahme der KKF ist unklar, jedoch konnte von M. Haase durch Vergleichsmessungen an farbstoffbeladenen Latex-Kugeln gezeigt werden, dass es sich um ein Charakteristikum der photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffes und nicht um einen experimentellen Artefakt handelt [24]. Möglicherweise wird das Abfallen der Korre-

lationsfunktion bei langen Zeiten durch schnelle spektrale Fluktuationen verursacht, die unterhalb der verwendeten Integrationszeit von 1 s zur Aufnahme der Spektren lag und so nicht aufgelöst werden konnten. Sprunghafte Änderungen der Fluoreszenzintensität scheiden als Ursache aus, da bei der Auswahl der zu korrelierenden Intervalle in der Fluoreszenzintensitätszeitspur darauf geachtet wurde nur Bereiche ohne solche Intensitätssprünge zu berücksichtigen. In Abbildung 4.3 ist eine an die KKF nach Gleichung 4.9 angepasste Kurve eingezeichnet. Ihr *stretching*-Parameter beträgt 0,2. Zusätzlich wurde zur Auswertung das Signal-Rauschen-Verhältnis der Experimente berücksichtigt. Der eigentliche Kontrast C_m wurde durch den Faktor C_{exp} ersetzt, der die Intensität des Untergrundes I_b und die mittlere Intensität $\langle I(t) \rangle$ des korrelierten Bereiches in der Fluoreszenzintensitätszeitspur einbezieht:

$$C_{\text{exp}} = \left(1 - \frac{I_b}{\langle I(t) \rangle} \right)^2 \cdot C_m \quad (4.10)$$

Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter konnten zur Kalkulation der Raten zur Population des Triplettzustandes k_{23} und zur Depopulation des Triplettzustandes k_{31} verwendet werden. k_{31} wurde nach Gleichung 4.5 berechnet, k_{23} nach folgender Gleichung:

$$k_{23} = Y_{\text{ISC}} \cdot k_{\text{fl}} \quad (4.11)$$

k_{fl} ist die Rate der Fluoreszenz¹ und Y_{ISC} die Intersystemcrossingquantenausbeute. Diese kann aus der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und der mittleren Anzahl an emittierten Photonen im An-Zustand $\langle N_{\text{An}} \rangle^{\text{em}}$ ermittelt werden [127]:

$$Y_{\text{ISC}} = \frac{Y_{\text{fl}}}{\langle N_{\text{An}} \rangle^{\text{em}}} = \frac{\eta_{\text{Det}} Y_{\text{fl}}}{\langle N_{\text{An}} \rangle} \quad (4.12)$$

η_{Det} ist die Detektionseffizienz (vgl. Tabelle 3.4) und $\langle N_{\text{An}} \rangle$ kann mit der mittleren Fluoreszenzintensität $\langle I(t) \rangle$ und der Hintergrundzählrate I_b aus der Zeitspur abgeschätzt werden:

$$\langle N_{\text{An}} \rangle = (\langle I(t) \rangle - I_b) \cdot (\tau_{\text{An}} + \tau_{\text{Aus}}) \quad (4.13)$$

Die Ergebnisse zu diesen Auswertungen sind in den Abschnitten 5.2.2 und 6.2.2

¹Als Annäherung wurden die Raten aus den Ensemblemessungen verwendet (Vgl. Tabelle 5.6). Es gilt $k_{\text{fl}} = \tau_{\text{fl}}^{-1}$.

dargestellt.

4.3 Photoblinken

Für die Untersuchung des Photoblinkens wurden die Verteilungen der Zeiten in denen das Molekül Licht emittierte (An-Zeiten) beziehungsweise kein Licht emittierte (Aus-Zeiten) bestimmt. Diese Zeiten konnten direkt aus den Zeitspuren erhalten werden. In Abbildung 4.4 ist eine Zeitspur gezeigt, an deren Beispiel das Vorgehen zur Auswertung des Photoblinkens erklärt werden soll.

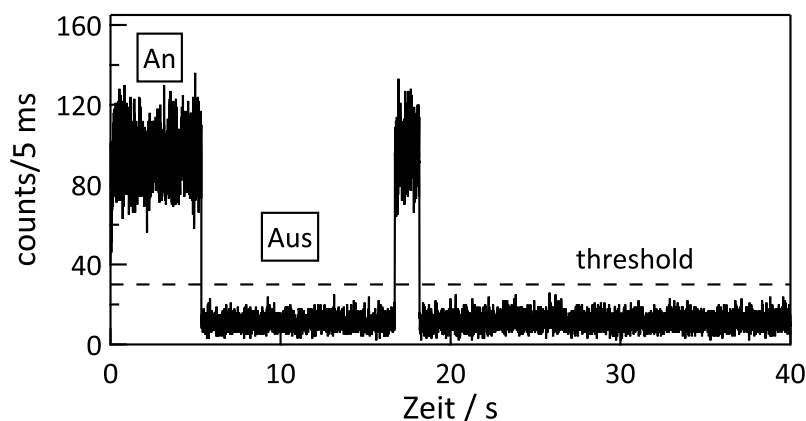


Abbildung 4.4: Beispielzeitspur zur Extraktion der An- und Aus-Zeiten. Es ist eine Zeitspur abgebildet, bei der auf eine `An`- eine `Aus`-Phase folgt, bevor das Molekül bleicht. Der Schwellenwert zur Unterscheidung zwischen An- und Aus-Zustand (*threshold*) ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

In der Zeitspur schwankt das Signal zunächst um etwa 90 counts/5ms. Das Molekül befindet sich im An-Zustand. Nach etwa 6 s geht es in einen Dunkelzustand über, das Signal fällt schlagartig auf etwa ein Zehntel seines ursprünglichen Wertes ab. Nach einer etwas mehr als 10 s dauernden Aus-Zeit kehrt das Molekül für etwa 1 s in den emittierenden Zustand zurück, bevor es irreversibel bleicht und kein Licht mehr emittiert wird. Die Zeitspur setzt sich also aus zwei An-Zeiten und einer Aus-Zeit zusammen. Um diese Zeiten mit einer in Igor geschriebenen Prozedur automatisiert extrahieren zu können, muss zunächst ein Schwellenwert (*threshold*) für die Fluoreszenzintensität I_{th} definiert werden, der die Intensitäten entweder dem An-Zustand oder dem Aus-Zustand zuweist. Dieser *threshold* ist in Abbildung 4.4 als gestrichelte Linie eingezeichnet und liegt bei einer Fluoreszenzintensität von 30 counts/5ms. Zur Berechnung dieses Wertes diene der folgende Zusammenhang [56, 128, 129]:

$$\frac{I_{\text{th}} - I_{\text{b}}}{\sigma_{I_{\text{b}}}} \approx \frac{\langle I(t) \rangle - I_{\text{th}}}{\sigma_{I(t)}} \quad (4.14)$$

Darin werden die Intensität des Untergrundsignals I_{b} und die mittlere Intensität im An-Zustand $\langle I(t) \rangle$ sowie deren Standardabweichungen $\sigma_{I_{\text{b}}}$ beziehungsweise $\sigma_{I(t)}$ berücksichtigt. Um sicherzugehen, dass in der Auswertung nur reversible Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand berücksichtigt werden, wird die letzte An-Zeit vor dem irreversiblen Photobleichen nach der Extraktion verworfen. In manchen Fällen lagen An- und Aus-Niveau so dicht zusammen, dass sie im Bereich ihrer Extremwerte überlappen und kein eindeutiger Schwellenwert definiert werden kann. Waren dennoch deutliche Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand zu erkennen, wurde die Zeitspur manuell ausgewertet. Zeitspuren, bei denen die beiden Niveaus so dicht beieinander lagen, dass es zu einer stärkeren Überlappung kam, wurden nicht ausgewertet.

Für die Stammverbindung PDI in PMMA wurde für diese Zeiten eine Verteilung gefunden, die sich mit einem Potenzgesetz (*power law*, Gleichung 2.26) beschreiben lässt [24, 63]. Auch für PDI-4bBr und PDI-4oBr in PMMA unter Argon wurde von potenzgesetzverteilten An- und Aus-Zeiten berichtet [64].

Im Gegensatz zu der Triplettkinetik, die mit einer Exponentialfunktion angenähert werden kann, lassen sich für Potenzgesetze keine charakteristischen Zeiten analog der Triplettlebensdauer definieren. Als charakterisierende Größe wird in diesen Fällen deshalb der Exponent $m_{\text{An/Aus}}$ verwendet. Zur Bestimmung dieses Exponenten werden zwei verschiedene Verfahren angewandt. Die erste Methode konstruiert ein Histogramm aus den zu analysierenden Zeiten gemäß Gleichung 4.15 [57].

$$P(t) = \frac{N(t)}{\langle \Delta t \rangle} \cdot \frac{1}{N^{\text{total}}} \quad \text{mit} \quad \langle \Delta t \rangle = \frac{(t_{i-1} + t_{i+1})}{2} \quad (4.15)$$

Darin sind $N(t)$ die Häufigkeit der Zeit t und N^{total} die Gesamtanzahl der analysierten Zeiten. Statt einer festen Bin-Breite Δt kommt eine variable Bin-Breite $\langle \Delta t \rangle$ zum Einsatz, in die der Abstand zum nächst kürzeren t_{i-1} bzw. nächst längeren Ereignis t_{i+1} eingeht. Es wird somit eine gewichtete Wahrscheinlichkeitsverteilung erhalten. Die erhaltene Verteilung wird in eine doppelt-logarithmische Darstellung überführt und durch Annähern einer Geraden gemäß Gleichung 4.16 der Koeffizient m_{LS} bestimmt. Diese Methode wird im folgenden als LS-Methode bezeichnet, da die Gerade nach der *Least-Squares*-Methode angepasst wird.

$$\log_{10}(P(t)) = -m_{\text{LS}} \log_{10}(t) + \log_{10}(C) \quad (4.16)$$

In der zweiten Methode, deren Anwendung das Vorliegen eines Potenzgesetzes voraussetzt, wird der Exponent $m_{\text{An/Aus}}$ und dessen Standardabweichung σ_m mit Hilfe einer *Maximum-Likelihood Schätzung* (MLE) direkt aus den extrahierten Zeiten berechnet [72], ohne dass diese vorher bearbeitet werden müssen:

$$m_{\text{MLE}} = 1 + N \left[\sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{t_i}{t_{\text{min}}} \right) \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \sigma_m = \frac{m_{\text{MLE}} - 1}{\sqrt{N}} \quad (4.17)$$

N ist die Gesamtzahl an extrahierten Zeiten und t_{min} die zeitliche Auflösung der Fluoreszenzintensitätszeitspur, die in den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit 5 ms betrug. In Simulationen konnte gezeigt werden, dass die mit der MLE-Methode bestimmten Koeffizienten näher an den wahren Werten liegen, als die Koeffizienten, die mit der LS-Methode erhalten wurden [72, 130]. In der Diskussion wird deshalb mit den MLE-Koeffizienten argumentiert werden. Die LS-Methode ist dennoch nützlich, um mit dem dabei erstellten Histogramm (vgl. Gleichung 4.15) die Wahrscheinlichkeitsverteilung anschaulich darzustellen und beurteilen zu können, ob sich die Verteilung mit Hilfe eines Potenzgesetzes beschreiben lässt.

Die Ergebnisse der Analyse des Photoblinkens werden in Abschnitt 5.2.3 und Abschnitt 6.2.3 vorgestellt und diskutiert.

4.4 Photobleichen

Zur Untersuchung des Photobleichens wurde zunächst bestimmt, wie viele Photonen ein Moleküle bis zum Bleichen emittierte. Die Anzahl an emittierten Photonen N_{Em} lässt sich aus der Anzahl der detektierten Photonen N_{Det} unter Berücksichtigung der Detektionseffizienz des Experimentes $\langle \eta_{\text{Det}} \rangle$ (siehe Tabelle 3.4) abschätzen nach:

$$N_{\text{Em}} = \frac{N_{\text{Det}}}{\langle \eta_{\text{Det}} \rangle} \quad (4.18)$$

Die Anzahl an bis zum Photobleichen detektierten Photonen N_{Det} kann aus den aufgenommenen Fluoreszenzintensitätszeitspuren bestimmt werden. Die Vorgehensweise dabei wird durch Abbildung 4.5 illustriert. Da die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Zeitspuren und Spektren einzelner Moleküle keine Unterscheidung

zwischen einem langlebigen Dunkelzustand D und dem irreversibel modifizierten Photoprodukt PP (siehe Abbildung 2.6) erlauben, wurde ein Molekül als irreversibel modifiziert (geblichen) angesehen, wenn es für mindestens 300 s kein Licht emittierte. Der Zeitpunkt, zu dem in der Zeitspur letztmals eine Intensität über dem Niveau des Untergrundes registriert wurde, wurde als Photobleichzeitpunkt t_{bl} definiert. Im abgebildeten Beispiel ist dies bei etwa 270 s der Fall. Bei einigen PDI-4bOPh- und VinPDI-4bOPh-Molekülen konnte während der gesamten Messdauer kein Photobleichen beobachtet werden. In diesen Fällen wurde die Anzahl an detektierten Photonen bis zum Abbruch der Messung bestimmt.

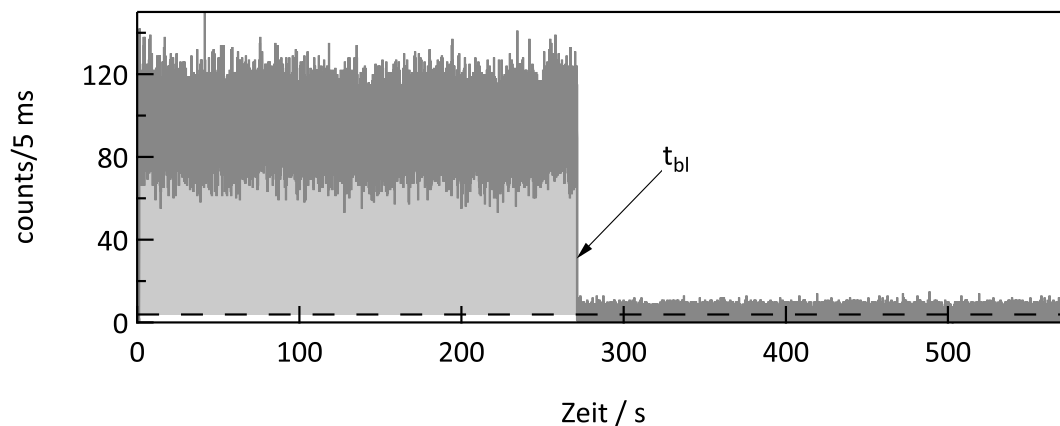


Abbildung 4.5: Bestimmung der Anzahl an detektierten Photonen N_{Det} . In der Beispiel-fluoreszenzintensitätszeitspur sind der Zeitpunkt des Photobleichens t_{bl} mit einem Pfeil und die mittlere Intensität des Untergrundes I_b durch eine gestrichelte Linie markiert. Die gesuchte Größe N_{Det} wird gemäß Gleichung 4.19 aus den experimentellen Daten erhalten. Der dabei berücksichtigte Bereich entspricht im abgebildeten Beispiel der hellgrauen Fläche zwischen Zeitspur und mittlerer Intensität des Untergrundes.

Die Anzahl an detektierten Photonen N_{Det} kann dann durch Aufsummieren der einzelnen Messwerte I_i aus der Fluoreszenzintensitätszeitspur vom Start der Messung t_0 bis zum Photobleichen t_{bl} erhalten werden. Zur Berücksichtigung der Dunkelzählereignisse wird die mittlere Intensität des Untergrundes I_b abgezogen.

$$N_{Det} = \sum_{i=t_0}^{t_{bl}} I_i - I_b \quad (4.19)$$

Im in Abbildung 4.5 gezeigten Beispiel ist der Bereich, über den aufsummiert wird, durch eine hellgraue Fläche unter der Zeitspur markiert. Die Anzahl an bis zum Photobleichen emittierten Photonen hängt neben der Photostabilität des Farbstoffes auch von seiner Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} ab. Zur besseren Vergleichbarkeit

der Farbstoffe untereinander wird deshalb die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} eingeführt:

$$Y_{bl} = \frac{Y_{fl}}{N_{Em}} \quad (4.20)$$

Darin wird die Fluoreszenzquantenausbeute des Moleküls angenähert durch die aus den Ensemblemessungen erhaltene Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} .

Die Resultate aus der Untersuchung des Photobleichens sowie die Diskussion der Werte befinden sich in Abschnitt 5.2.4 und Abschnitt 6.2.4.

5 Die vierfach substituierten Perylendiimidderivate

In diesem Kapitel sollen die erhaltenen Ergebnisse aus den Messungen an den vierfach substituierten PDI-Derivaten PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br, PDI-4*b*OPh, PDI-4*o*CN und PDI-4*o*Br vorgestellt und diskutiert werden. Zunächst werden im ersten Abschnitt 5.1 des Kapitels die Ergebnisse aus den spektroskopischen Messungen an Farbstofflösungen (vgl. Abschnitt 3.4.1) besprochen. Diese sind das Fundament für die Diskussion der Ergebnisse aus der Einzelmolekülspektroskopie (vgl. Abschnitt 3.4.2), die im zweiten Abschnitt 5.2 dieses Kapitels folgt.

5.1 Charakterisierung der Farbstoffe im Ensemble

An Hand der spektroskopischen Messungen an Farbstofflösungen (Präparation: siehe Abschnitt 3.2) können die charakteristischen Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren erhalten werden. Durch Vergleich mit geeigneten Referenzfarbstoffen ist die Fluoreszenzquantenausbeute zugänglich. Die TCSPC-Messungen liefern wertvolle Einblicke in den zeitlichen Verlauf der Relaxationsprozesse, die einer Anregung folgen. Mit Hilfe all dieser Daten ist schließlich eine Abschätzung der Ratekonstanten für strahlende Prozesse k_{rad} und nicht-strahlenden Prozesse k_{nr} , die an der Relaxation der angeregten Farbstoffmoleküle beteiligt sind, möglich. Die Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der Farbstoffe in Ensembleexperimenten liefern wertvolle Beiträge zur Planung der einzelmolekülspektroskopischen Experimente. Die erhaltenen Werte dienen des Weiteren als Ausgangs- und Bezugspunkt in der Auswertung und Diskussion der durch die Untersuchung einzelner Moleküle gewonnenen Daten.

5.1.1 Absorptions- und Emissionsspektren

Die Absorptions- und Emissionsspektren der fünf untersuchten PDI-Derivate PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br, PDI-4*b*OPh, PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN sind zusammen mit denen der Stammverbindung PDI in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Absorptionsspektren sind als molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ gegen die Wellenlänge aufgetragen. ϵ kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes aus der gemessenen Absorption A bei bekannter Farbstoffkonzentration $c_{\text{Farbstoff}}$ und Schichtdicke der verwendeten Küvette d berechnet werden [42]:

$$\epsilon = \frac{A}{c_{\text{Farbstoff}} \cdot d} \quad (5.1)$$

Der molare, dekadische Absorptionskoeffizient ϵ stellt also eine vom apparativen Aufbau unabhängige, charakteristische Größe dar, die die Fähigkeit eines Stoffes zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung beschreibt. Die gezeigten Fluoreszenz-emissionsspektren wurden unter Berücksichtigung der Beugungseffizienz des Monochromatorgitters und Detektors korrigiert. Außerdem wurde ein bei identischen Einstellungen aufgenommenes Spektrum des reinen Lösungsmittels Toluol abgezogen.

PDI weist im untersuchten Bereich bei Wellenlängen zwischen 420 nm und 550 nm Absorptionsübergänge auf. Im Absorptionsspektrum sind drei deutlich ausgeprägte Banden zu sehen, die sich dem selben elektronischen Übergang vom Grundzustand $S_{0,0}$ in verschiedene Schwingungsniveaus des ersten elektronisch angeregten Zustandes $S_{1,\nu}$ zuordnen lassen. Eine schwache vierte Bande lässt sich bei Wellenlängen kürzer als 450 nm erkennen. Die spektrale Lage der drei intensiven Banden sowie die zugehörigen Werte des molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die drei PDI-Derivate PDI-4*b*F, PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN zeigen ebenfalls Absorptionsspektren mit drei ausgeprägten Banden im untersuchten Spektralbereich und ähneln in ihrer Form stark dem Spektrum von PDI. Im Vergleich zum Spektrum von PDI sind sie jedoch zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Die beiden Derivate PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh zeigen dagegen Absorptionsspektren, die zu längeren Wellenlängen hin verschoben sind und eine weniger stark ausgeprägte Struktur aufweisen. In den Absorptionsspektren beider Derivate sind nur noch zwei Banden deutlich zu erkennen. Diese sind im Vergleich zu den übrigen Derivaten deutlich verbreitert. Das Absorptionsspektrum von PDI-4*b*OPh enthält die dritte Bande nur als leichte Schulter, im Spektrum von PDI-4*b*Br fehlt

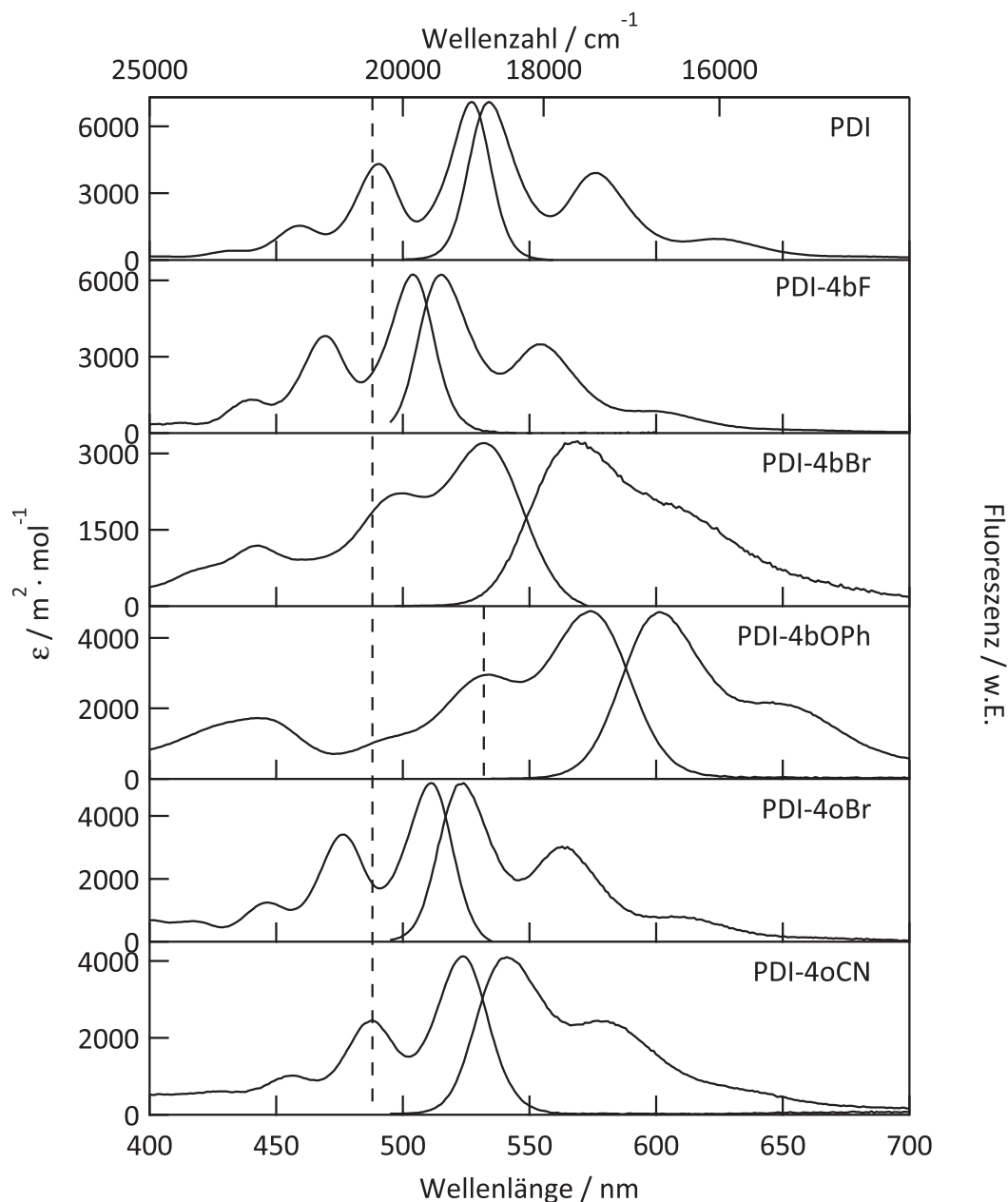


Abbildung 5.1: Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten PDI-Derivate in toluolischer Lösung. Zum Vergleich sind entsprechende Spektren von unsubstituiertem PDI (aus [24]) gezeigt. Die Absorption ist als molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ (linke Ordinate) gegen die Wellenlänge (untere Abszisse) aufgetragen. Die Fluoreszenzemission ist in willkürlichen Einheiten (rechte Ordinate) aufgetragen. Die obere Abszisse gibt die energieproportionale Wellenzahl an. Die Spektren der bromierten Derivate wurden von M. Haase zur Verfügung gestellt [64]. Die in den Einzelmolekülexperimenten verwendeten Anregungswellenlängen 488 nm und 532 nm sind durch gestrichelte Linien markiert.

diese Bande komplett. Als weiterer Unterschied fällt in den Absorptionsspektren von PDI-4bBr und PDI-4bOPh eine zusätzliche Bande im Bereich kurzer Wellenlängen

um 450 nm und kürzer auf, die in den Spektren der anderen Derivate und der Stammverbindung im untersuchten Spektralbereich nicht zu beobachten ist. Diese wird bei PDI-4bOPh Übergängen vom Grundzustand in den zweiten elektronisch angeregten Singulettzustand S_2 zugeordnet [119, 131, 132]. Derartige Übergänge in elektronisch höher angeregte Zustände sind wahrscheinlich auch im Fall von PDI-4bBr die Ursache dieser Bande. Die spektrale Lage der Bandenmaxima und zugehörigen Werte für ϵ sind zum Vergleich mit PDI ebenfalls in Tabelle 5.1 eingetragen. Die Reihenfolge der Farbstoffe wurde dabei so gewählt, dass die Wellenlänge im Maximum der intensivsten Bande $\lambda_{\text{Abs,Max1}}$ von links nach rechts ansteigt. Die sich ergebende Rangfolge korreliert grob mit der Rangfolge der Energiedifferenz der Grenzorbitale HOMO und LUMO ΔE_{12} (vgl. Abbildung 3.4), da diese ein Maß für den Abstand der beteiligten elektronischen Zustände S_0 und S_1 darstellt. Dabei gilt:

$$\Delta E_{12}^{-4bF} > \Delta E_{12}^{-4oBr} > \Delta E_{12}^{-4oCN} \approx \Delta E_{12}^{\text{PDI}} \approx \Delta E_{12}^{-4bBr} > \Delta E_{12}^{-4bOPh}. \quad (5.2)$$

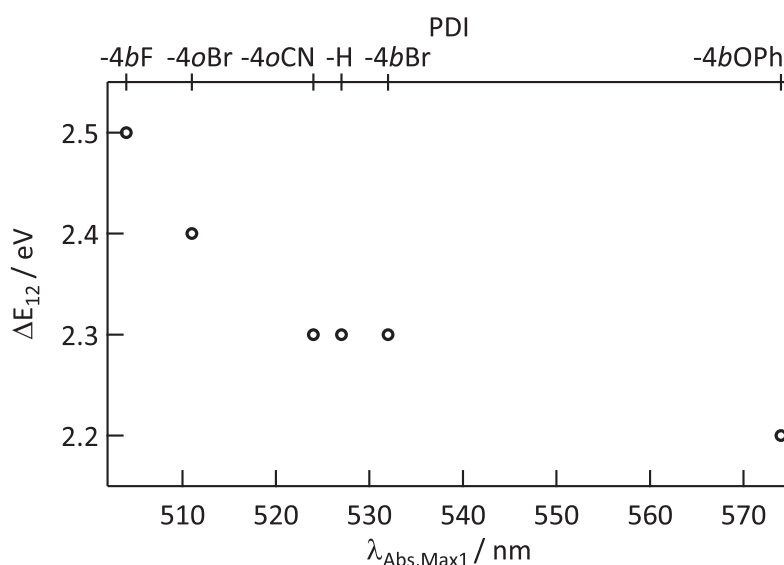


Abbildung 5.2: Auftragung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ΔE_{12} der untersuchten PDI-Derivate und der Stammverbindung aus Abbildung 3.4 gegen die Wellenlänge des Maximums der intensivsten Bande der Absorptionsspektren $\lambda_{\text{Abs,Max1}}$ aus Tabelle 5.1. Die erwartete Korrelation, dass $\lambda_{\text{Abs,Max1}}$ umso kleiner ist je größer ΔE_{12} ist, kann als Trend beobachtet werden.

Je größer die beim Übergang zu überwindende Energiedifferenz ist, umso kürzer sollte die Wellenlänge sein, bei der der Übergang im Spektrum beobachtet werden kann. In Abbildung 5.2 ist zur Illustration der gefundenen Korrelation eine Auftragung von ΔE_{12} gegen $\lambda_{\text{Abs,Max1}}$ gezeigt.

Unterschiede in der Energiedifferenz zwischen den Grenzorbitalen HOMO und LU-

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Absorptionsmessungen. Zu den drei intensivsten Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges sind die Wellenlänge im Bandenmaximum $\lambda_{\text{Abs,Max}}$ und der zugehörige Wert für den molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_{Max} angegeben. Die Banden wurden dabei nach abnehmender Intensität durchnummeriert. Die Farbstoffe sind so angeordnet, dass sich innerhalb der Tabelle von links nach rechts die intensivste Bande immer weiter in den roten Spektralbereich verschiebt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-4bF	-4oBr[64]	-4oCN	-H[24]	-4bBr[64]	-4bOPh
$\lambda_{\text{Abs,Max1}} / \text{nm}$	504	511	524	527	532	574
$\epsilon_{\text{Max1}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	6240	5050	4120	7100	3200	4750
$\lambda_{\text{Abs,Max2}} / \text{nm}$	469	476	488	490	500	534
$\epsilon_{\text{Max2}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	3810	3410	2450	4300	2200	2950
$\lambda_{\text{Abs,Max3}} / \text{nm}$	440	446	457	459	-	-
$\epsilon_{\text{Max3}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	1310	1250	1010	1540	-	-

MO sind geeignet, um die unterschiedlichen spektralen Lagen der Absorptionsspektren zu erklären. Die Ursache für die veränderte Form der Absorptionsspektren von PDI-4bBr und PDI-4bOPh im Vergleich mit den anderen Farbstoffen kann in der Verdrillung des chromophoren Gerüsts auf Grund der sterisch anspruchsvollen Substituenten in den *bay*-Positionen liegen (siehe Tabelle 3.2). Umgekehrt lässt sich aus der vergleichbaren Form der Absorptionsspektren von PDI und den Derivaten PDI-4oBr, PDI-4oCN und PDI-4bF vermuten, dass die planare Geometrie des PDI-Gerüsts bei diesen Derivaten erhalten bleibt. Für die beiden *ortho*-Derivate deckt sich dieses Ergebnis mit den Erwartungen, da den Substituenten ausreichend Platz zur Verfügung steht. Im Falle des fluorierten Derivates PDI-4bF wird jedoch eine Verdrillung des PDI-Gerüsts auf Grund von quantenchemischen Rechnungen [111] und kristallographischen Messungen [106] erwartet. Die Struktur des Absorptionsspektrums von PDI-4bF legt dagegen den Schluss nahe, dass die Moleküle in Lösung in planarer Geometrie vorliegen und andere Mechanismen als die Verdrillung des PDI-Gerüsts zur Kompensation der sterischen Hinderung greifen. Möglicherweise genügen im Bereich geringer apparenter Überlappung der Substituenten eine leichte Vergrößerung von Bindungswinkeln und -Längen um eine Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts zu vermeiden [111]. Die Wechselwirkung von PDI-4bF mit Lösungsmittelmolekülen trägt eventuell ebenfalls zu einer Abweichung von der im Festkörper beobachteten Molekülgeometrie des Farbstoffes bei. Beim Vergleich der Werte für den molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ fällt auf, dass ϵ bei allen Derivaten niedriger ist als bei der Stammverbindung PDI. Bei den *bay*-substituierten Derivaten ist die Verringerung umso größer je stärker das

PDI-Gerüst verdrillt ist. Die Erniedrigung des molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten im Fall der *ortho*-Derivate zeigt, dass neben der Geometrie auch andere Substituenteneffekte den Wert von ϵ verringern. Diese hängen wahrscheinlich von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten und deren Position am chromophoren Grundgerüst ab. Für vierfach chlorierte PDI-Derivate wird ein solcher Einfluss berichtet. Das *ortho*-substituierte Derivat zeigte eine deutliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums während das *bay*-substituierte Derivat lediglich eine geringe Verschiebung der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin zeigte [133]. Als Ursache wird eine unterschiedlich starke Absenkung des HOMO in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster genannt. Dieser Befund deckt sich qualitativ teilweise mit den Ergebnissen der beiden bromierten PDI-Derivate PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br. Das *ortho*-Derivat PDI-4*o*Br zeigt ebenfalls eine deutliche Blauverschiebung der Absorption im Vergleich zur Stammverbindung PDI, die allerdings etwas geringer als beim Chlorderivat ist. Das *bay*-Derivat PDI-4*b*Br weist dagegen ein bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum auf. Während die Blauverschiebung im Fall von PDI-4*o*Br durch die elektronischen Effekte der Substituenten (größere HOMO-LUMO-Energielücke als PDI, vgl. Abbildung 3.4) erklärt werden kann, ist die Rotverschiebung im Fall von PDI-4*b*Br wahrscheinlich durch die stark veränderte Molekülgeometrie in Folge der Vedrillung des PDI-Gerüsts bedingt. Sowohl für chlorierte als auch bromierte PDI-Derivate scheinen im *ortho*-Substitutionsmuster die elektronischen Effekte der Substituenten größere Auswirkungen zu zeigen als im *bay*-Substitutionsmuster.

Um die Effektivität der Absorptionsübergänge unter den PDI-Derivaten vergleichen zu können wird das Übergangsdipolmoment der Absorption in den S_1 -Zustand abgeschätzt. Dazu wird der Zusammenhang zwischen dem Übergangsdipolmoment μ_{10} und der integralen Absorption verwendet [41]:

$$\int_{\text{Abs.Bande } 1 \leftarrow 0} -\frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda = \frac{\pi \cdot N_A}{3\epsilon_0 c \hbar \ln 10} \cdot |\mu_{10}|^2 \quad (5.3)$$

Die integrale Absorption auf der linken Seite der Gleichung kann aus einer Auftragung von $\epsilon(\lambda)/\lambda$ gegen die Wellenlänge λ durch Integration über die komplette Absorptionsbande des elektronischen Überganges als Fläche zwischen der Kurve und der Abszisse erhalten werden. Der Einfluss des Lösungsmittels kann in Form des Brechungsindex' n berücksichtigt werden [134]:

$$|\mu_{10}|_n = \sqrt{n} \cdot |\mu_{10}| \quad (5.4)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Übergangsdipolmomente $|\mu_{10}|_n$ des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs der untersuchten PDI-Derivate, bestimmt nach Gleichung 5.3 und Gleichung 5.4. Zum Vergleich ist der Wert für PDI aus der Literatur angegeben. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-4bF	-4oBr	-4oCN	-H[24]	-4bBr	-4bOPh
$ \mu_{10} _n / 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$	2,9	2,9	2,5	3,0	3,0	3,0

Die erhaltenen Übergangsdipolmomente der PDI-Derivate PDI-4bF, PDI-4bBr, PDI-4bOPh und PDI-4oBr sind im Vergleich zur Stammverbindung nicht signifikant verändert. Lediglich beim Cyano-Derivat PDI-4oCN scheinen die Substituenten die Stärke des Absorptionsübergangs von S_0 nach S_1 merklich zu beeinflussen. Das Übergangsdipolmoment ist um fast 20% verringert.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Fluoreszenzemissionsmessungen. Angegeben sind die spektralen Lagen der Bandenmaxima $\lambda_{\text{Em,Max}}$. Die Banden wurden dabei nach abnehmender Intensität durchnummeriert. Außerdem ist die Stokes-Verschiebung, also der Abstand zwischen $\lambda_{\text{Em,Max1}}$ und $\lambda_{\text{Em,Max2}}$, angegeben. Die Farbstoffe sind so angeordnet, dass sich innerhalb der Tabelle von links nach rechts die intensivste Bande immer weiter in den roten Spektralbereich verschiebt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-4bF	-4oBr[64]	-H[24]	-4oCN	-4bBr[64]	-4bOPh
$\lambda_{\text{Em,Max1}} / \text{nm}$	515	524	534	541	568	601
$\lambda_{\text{Em,Max2}} / \text{nm}$	555	563	576	577	-	648
$\lambda_{\text{Em,Max3}} / \text{nm}$	597	606	627	-	-	-
Stokes / cm^{-1}	424	486	249	600	1191	783

Das Fluoreszenzemissionsspektrum von PDI in Abbildung 5.1 zeigt sich in guter Näherung als Spiegelbild zum Absorptionsspektrum. Es weist ebenfalls drei ausgeprägte Banden auf, allerdings wirken die beiden weniger intensiven Banden in Relation zur intensivsten Bande weniger stark ausgeprägt als im Absorptionsspektrum. Dadurch ist die vibronische Struktur des Emissionsspektrums etwas verringert. Die Fluoreszenzemissionsspektren der fünf Derivate verhalten sich zu den jeweiligen Absorptionsspektren in gleicher Weise. Eine Bild-Spiegelbild-Beziehung ist in allen Fällen zu erkennen. Die vibronische Struktur nimmt bei den Derivaten PDI-4oCN, PDI-4bOPh und insbesondere PDI-4bBr im Vergleich des Emissions- zum Absorptionsspektrum deutlich stärker ab als bei unsubstituiertem PDI, PDI-4bF und PDI-4oBr. Während dieser Befund für PDI-4bBr und PDI-4bOPh auf die Verdrillung

des PDI-Gerüsts zurückgeführt werden kann wurde im Fall von PDI-4oCN ein derartiges Verhalten nicht erwartet. Da bei Messungen der Spektren von PDI-4oCN in Dichlormethan [21] und Chloroform¹ das Emissionsspektrum eine klarer ausgeprägte Struktur aufwies, ist vermutlich in Wechselwirkungen von PDI-4oCN mit dem verwendeten Lösungsmittel Toluol das hier beobachtete Verhalten begründet. Im Emissionsspektrum von PDI-4bOPh sind noch zwei Banden zu erkennen, während das Emissionsspektrum von PDI-4bBr die weniger intensive Bande nur noch als Schulter im langwelligen Bereich einer stark unsymmetrischen Bande aufweist. Die spektralen Lagen der beobachteten Emissionsmaxima sowie die Stokes-Verschiebung sind in Tabelle 5.3 gesammelt. PDI-4bF und PDI-4oBr zeigen im Vergleich zu PDI Emissionsmaxima bei kürzeren Wellenlängen; PDI-4oCN, PDI-4bBr und PDI-4bOPh bei größeren Wellenlängen. Alle Derivate zeigen größere Stokes-Verschiebungen als PDI. Bei den *bay*-substituierten Derivaten steigt der Wert für die Stokes-Verschiebung mit größer werdender Verdrillung des PDI-Gerüsts von PDI-4bF über PDI-4bOPh zu PDI-4bBr hin an. PDI-4oBr zeigt eine Stokes-Verschiebung in der gleichen Größenordnung wie PDI-4bF. Im Fall von PDI-4oCN führt eine relativ große Stokes-Verschiebung von 600 cm^{-1} dazu, dass das Emissionsspektrum im Gegensatz zum Absorptionsspektrum im Vergleich zu PDI zu größeren Wellenlängen verschoben ist anstatt zu kleineren. Ein quantitatives Maß der Ausgeprägtheit der Struktur von Spektren bietet der Parameter S , der sich aus den Intensitäten der beiden intensivsten Maxima $I_{\text{Max1/Max2}}$ und der Minimalintensität des Spektrums zwischen diesen beiden Maxima I_{Min12} zusammensetzt [135]:

$$S = \frac{2 \cdot I_{\text{Min12}}}{I_{\text{Max1}} + I_{\text{Max2}}} \quad (5.5)$$

S nimmt also für vollständig separierte Banden den Wert 0 an. Je kleiner S ist umso deutlicher ist das Spektrum demnach strukturiert, je geringer ein zweites Maximum ausgeprägt ist umso größer wird S . Für die Absorptionsspektren und Fluoreszenz-emissionsspektren aus Abbildung 5.1 wurde dieser Strukturparameter S unter Berücksichtigung der jeweils beiden intensivsten Banden bestimmt und in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Sowohl in Absorptions- als auch in Emissionsspektren wird für PDI der kleinste Wert erhalten. Die Stammverbindung zeigt also die Spektren mit der am klarsten ausgeprägten Struktur. Die beiden Derivate mit verdrilltem PDI-Gerüst, PDI-4bOPh und PDI-4bBr, zeigen deutlich größere Werte. Dieser Befund steht im Einklang mit Er-

¹Ein Überblick über die Messungen an PDI-4oCN in Chloroform befindet sich im Anhang, Abschnitt A.1

Tabelle 5.4: Strukturparameter S zu den Ensemblespektren der untersuchten Farbstoffe. Die Werte für S wurden nach Gleichung 5.5 aus den Spektren in Abbildung 5.1 berechnet. Dabei wurden jeweils die beiden intensivsten Banden berücksichtigt. Die Farbstoffe sind so sortiert, dass der Parameter des Absorptionsspektrums von links nach rechts ansteigt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-H	-4bF	-4oBr	-4oCN	-4bOPh	-4bBr
Absorption	0,30	0,40	0,40	0,46	0,71	0,79
Emission	0,36	0,49	0,48	0,71	0,62	0,75

kenntnissen aus der Literatur, in der eine Korrelation zwischen dem Winkel der Verkippung und dem Parameter S für unterschiedlich substituierte PDI-Derivate gefunden wurde [110]. Die niedrigen Werte für PDI-4bF und PDI-4oBr unterstützen weiterhin die Annahme, dass diese Farbstoffe ein planares PDI-Gerüst aufweisen. Die Werte für PDI-4oCN bestätigen das bereits qualitativ beschriebene abweichende Verhalten. Für das Absorptionsspektrum liegt der S -Parameter ungefähr in der Größenordnung der anderen Derivate mit planarer Geometrie. Bei Betrachtung der Emissionsspektren wird jedoch ein S -Parameter in der Größenordnung der Derivate mit verdrilltem PDI-Gerüst erhalten. Bei vergleichbaren Messungen in Chloroform (vgl. Abschnitt A.1) wurden Spektren erhalten deren S -Parameter zu einer planaren Geometrie des PDI-Gerüsts passen. Daher ist davon auszugehen, dass das abweichende Verhalten durch Wechselwirkungen zwischen PDI-4oCN und dem hier verwendeten Lösungsmittel Toluol verursacht wird. Welcher Art diese Wechselwirkungen sind, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Möglicherweise kommt es zwischen dem relativ elektronenarmen Farbstoff und dem relativ elektronenreichen Lösungsmittel zu π - π -Wechselwirkungen oder Ladungstransfer. Für cyanosubstituierte Derivate anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Anthracen oder Naphthalin, sind Änderungen im Fluoreszenzverhalten in Gegenwart elektronenreicher, organischer Verbindungen schon länger bekannt [136, 137]. Diese werden auf die Bildung von Exciplexen durch Ladungstransfer zurückgeführt.

5.1.2 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute gibt an, welcher Anteil an angeregten Molekülen durch Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehrt. Mögliche Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz sind die strahlungslosen Übergänge Innere Konversion und Intersystemcrossing. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} der PDI-

Derivate wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstofflösungen verwendet. Mit Hilfe einer Referenzsubstanz mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute $Y_{\text{fl}}^{\text{Ref}}$ kann Y_{fl} nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$Y_{\text{fl}} = Y_{\text{fl}}^{\text{Ref}} \cdot \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Ref}}} \cdot \frac{A_{\text{Ref}}}{A_{\text{Probe}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Ref}}^2} \quad (5.6)$$

Darin gehen die integrale Fluoreszenzintensität der Probe I_{Probe} und des Referenzfarbstoffes I_{Ref} ein, die bei der gleichen Anregungswellenlänge bestimmt werden. Die Werte der Absorption der Probe und der Referenzsubstanz bei dieser Wellenlänge bezeichnen A_{Probe} bzw. A_{Ref} . Der unterschiedliche Einfluss verschiedener Lösungsmittel wird durch die Brechungsindizes n_{Probe} und n_{Ref} berücksichtigt. Als Referenzsubstanzen standen die beiden Farbstoffe Atto 520 und Rhodamin 6G zur Verfügung, deren chemische Strukturformeln in Abbildung 5.3 zu sehen sind.

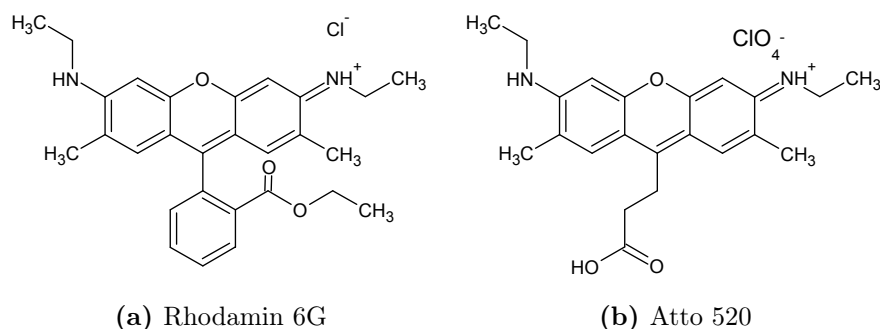


Abbildung 5.3: Strukturformeln der zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} verwendeten Referenzfarbstoffe.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Y_{fl} wird erhöht, indem Lösungen verschiedener Konzentration vermessen werden. Von den beiden Referenzfarbstoffen standen Lösungen in Ethanol mit vier verschiedenen Konzentrationen zur Verfügung, die von I. Schlegel angesetzt worden waren [138]. In Abbildung 5.4 sind als Beispiel die erhaltenen Spektren dieser beiden Referenzfarbstoffe und des fluorierten PDI-Derivates PDI-4bF gezeigt. Die Spektren der Referenzfarbstoffe wurden mit den gleichen Geräten bei identischen Einstellungen aufgenommen wie die Spektren des PDI-Derivates (vgl. Abschnitt 3.4.1 und Tabelle 3.5).

Der Wert der Absorption A_{Ref} bzw. A_{Probe} kann direkt aus den Absorptionsspektren bei der verwendeten Anregungswellenlänge abgelesen werden. Die integrale Fluoreszenzintensität der Probe I_{Probe} und des Referenzfarbstoffes I_{Ref} wird durch Integration als Fläche zwischen der Abszisse und den Fluoreszenzemissionsspektren bestimmt. Bei Auftragung der integralen Fluoreszenzintensität gegen die Absorpti-

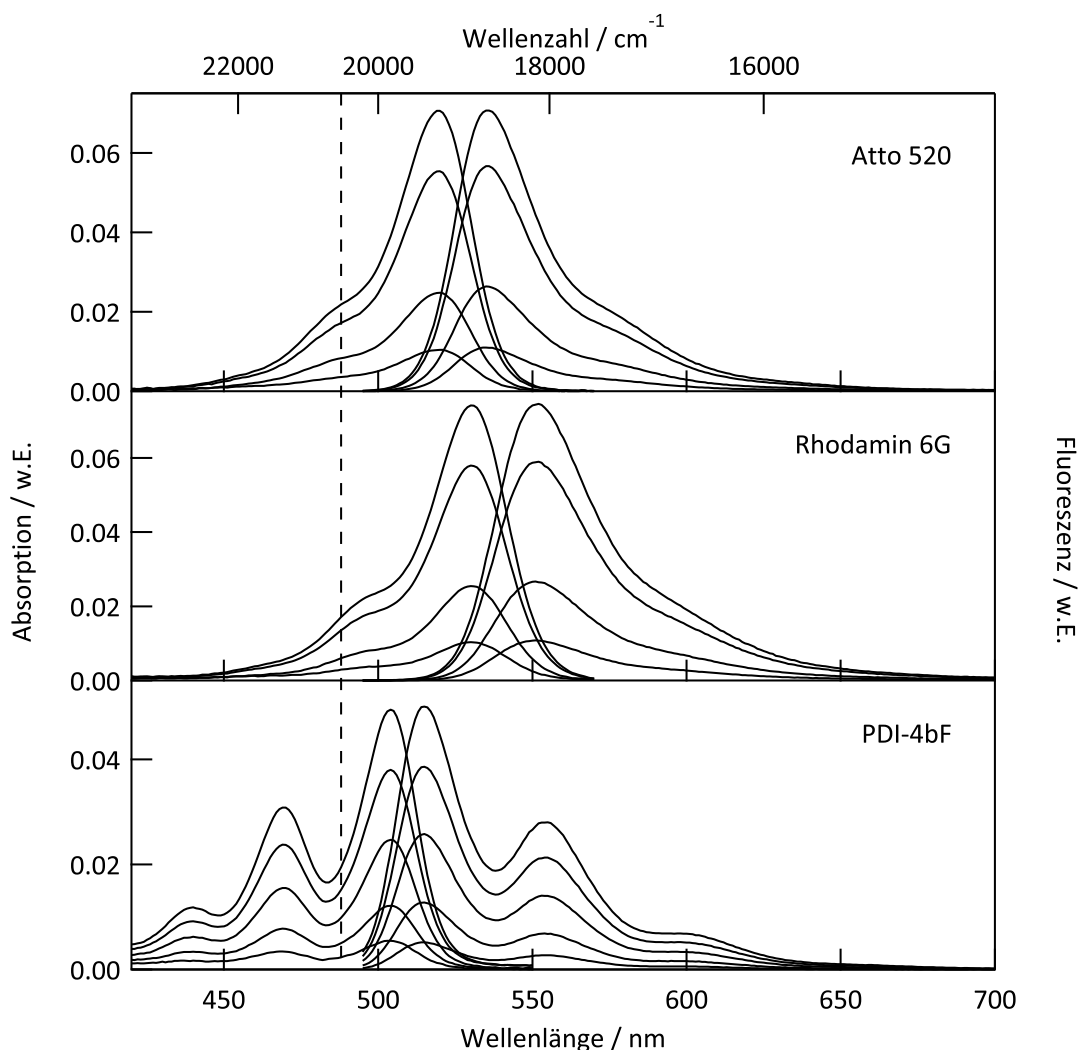


Abbildung 5.4: Spektren zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_f von PDI-4bF. Es sind Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren der beiden Referenzfarbstoffe Atto 520 und Rhodamin 6G in Ethanol und des zu untersuchenden Farbstoffes PDI-4bF in Toluol gezeigt. Die für die Aufnahme der Fluoreszenzemissionsspektren verwendete Anregungswellenlänge von 488 nm ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

on für die verschiedenen konzentrierten Lösungen soll sich dann ein linearer Verlauf ergeben. Die entsprechenden Auftragungen zu dem Beispiel aus Abbildung 5.4 sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Sowohl für PDI-4bF als auch für die beiden Referenzfarbstoffe lassen sich die erhaltenen Verläufe gut durch Geraden annähern.

Die Fluoreszenzquantenausbeute Y_f lässt sich so aus den Steigungen (m_{Probe} und m_{Ref}) dieser Geraden erhalten nach:

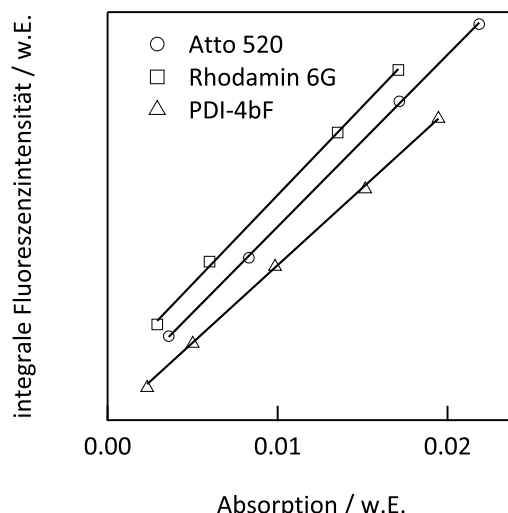


Abbildung 5.5: Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fi} am Beispiel von PDI-4bF. Zu den Spektren aus Abbildung 5.4 sind die integrale Fluoreszenzintensität gegen die Absorption bei einer Wellenlänge von 488 nm aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Werte der Referenzfarbstoffe Atto 520 und Rhodamin 6G vertikal nach oben verschoben. An die experimentell bestimmten Daten wurden Geraden angepasst.

$$Y_{fi} = Y_{fi}^{Ref} \cdot \frac{m_{Probe}}{m_{Ref}} \cdot \frac{n_{Probe}^2}{n_{Ref}^2} \quad (5.7)$$

Aus den beiden Werten für die Fluoreszenzquantenausbeute des PDI-Derivates, die unter Zuhilfenahme der beiden Referenzfarbstoffe berechnet werden, wird der Mittelwert gebildet. Dieser wird im Rahmen dieser Arbeit für weitere Berechnungen in den folgenden Kapiteln benötigt. Auf diese Art und Weise wurde Y_{fi} für PDI-4bF, PDI-4bOPh und PDI-4oCN bestimmt. Die Quantenausbeuten der bromierten Derivate PDI-4bBr und PDI-4oBr waren bereits zuvor von M. Haase bestimmt worden [64]. Die Nutzung von zwei Referenzfarbstoffen bietet zudem die Möglichkeit die Qualität der erhaltenen Werte für Y_{fi} abzuschätzen, indem die Quantenausbeute des einen unter Verwendung des jeweils anderen Referenzfarbstoffes bestimmt wird. Die Resultate sollten dann mit den bekannten Literaturwerten ($Y_{fi,Atto\ 520} = 0,93$ [139]; $Y_{fi,Rhodamin\ 6G} = 0,95$ [140]) übereinstimmen. In den Berechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden betragen Abweichungen von diesen Werten maximal 4%. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der untersuchten Farbstoffe und der Stammverbindung PDI sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Bei allen PDI-Derivaten ist die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich mit unsubstituiertem PDI erniedrigt, was auf eine Zunahme der nicht-strahlenden Prozesse bei

Tabelle 5.5: Übersicht über die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} der untersuchten PDI-Derivate und der Stammverbindung PDI. Zur Bestimmung wurden Atto 520 und Rhodamin 6G als Referenzen verwendet (siehe Abbildung 5.3). Die Farbstoffe sind so sortiert, dass Y_{fl} von links nach rechts abnimmt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-H[139]	-4bF	-4bOPh	-4bBr[64]	-4oBr[64]	-4oCN
Y_{fl}	0,93	0,92±0,03	0,88±0,02	0,57	0,40	0,15±0,01

der Relaxation des angeregten Zustandes schließen lässt. Bei PDI-4bF ist der Unterschied zu PDI mit 1% so gering, dass hier nicht von einer signifikanten Erniedrigung gesprochen werden kann. PDI-4bOPh zeigt eine stärker verminderte Fluoreszenzquantenausbeute, die mit 88% jedoch noch auf ein größeres Gewicht der Fluoreszenz zu Relaxation des angeregten Zustandes als der strahlungslosen Konkurrenzprozesse hinweist. Die bromierten Derivate PDI-4bBr und PDI-4oBr zeigen deutlich geringere Fluoreszenzquantenausbeuten um 50%. Dieser Befund deckt sich mit den Erwartungen, da durch das Vorhandensein der Bromatome und dem damit verbundenen Schweratomeffekt mit begünstigten nicht-strahlenden Übergängen, insbesondere des Intersystemcrossing, zu rechnen ist [141]. Dadurch steigt die Rate dieser Übergänge deutlich an, was im Umkehrschluss zur Erniedrigung von Y_{fl} führt. Durch die Untersuchung der Triplettkinetik einzelner Moleküle können Erkenntnisse dazu erhalten werden, in welchem Ausmaß die Rate der Intersystemcrossingübergänge bei den bromierten Derivaten gegenüber den übrigen untersuchten Farbstoffen erhöht ist (vgl. Abschnitt 5.2.2). Der gefundene Wert für PDI-4oCN weist auf einen Farbstoff hin, dessen angeregter Zustand bevorzugt durch nicht-strahlende Prozesse relaxiert. PDI-4oCN zeigt die geringste Fluoreszenzquantenausbeute aller untersuchten PDI-Derivate. Im Gegensatz zu den bromierten Derivaten ist die Ursache wohl aber nicht intrinsischer Natur, sondern wird durch die bereits angesprochenen Wechselwirkungen zwischen dem Farbstoff und dem verwendeten Lösungsmittel Toluol verursacht. Diese Vermutung wird untermauert durch vergleichbare Messungen an PDI-4oCN in Chloroform, wobei eine Fluoreszenzquantenausbeute von über 80% erhalten wurde (vgl. Abschnitt A.1). In der Literatur wird von einer Fluoreszenzquantenausbeute von über 50% bei Experimenten in Dichlormethan berichtet [21]. Für einzelmolekülspektroskopische Experimente ist eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von Vorteil, da dann auch bei relativ geringen Anregungsleistungen ein ausreichend starkes Fluoreszenzsignal erhalten wird. Niedrigere Anregungsleistungen wiederum verlängern die Beobachtungszeit, da die Moleküle weniger schnell bleichen.

5.1.3 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer

Die mit Hilfe der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung erhaltenen Histogramme (vgl. Abschnitt 3.4.1) stellen Fluoreszenzabklingkurven dar, aus denen die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der Farbstoffe bestimmt werden kann.

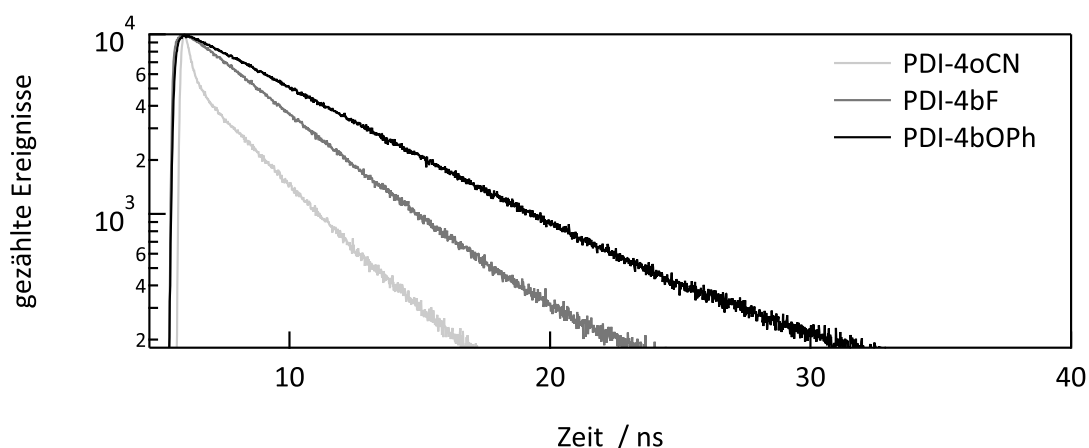


Abbildung 5.6: Gemessene Fluoreszenzabklingkurven von PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4bOPh in Toluol. Die Kurven wurden durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung erhalten (vgl. Abschnitt 3.4.1).

In Abbildung 5.6 sind die erhaltenen Fluoreszenzabklingkurven von PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4bOPh gezeigt. Die Kurve für PDI-4oCN fällt am schnellsten auf das Untergrundniveau ab, es folgen PDI-4bF und PDI-4bOPh. Der Theorie nach sollte die Fluoreszenz einer einfachen Exponentialfunktion folgend abklingen. In einer logarithmisch-linearen Auftragung wie in Abbildung 5.6 wird deshalb ein einfacher linear fallender Verlauf für die Abklingkurven erwartet. Von den gemessenen Proben zeigen nur die Histogramme von PDI-4bOPh und PDI-4bF dieses erwartete Verhalten. Im Histogramm von PDI-4oCN sind zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen zu erkennen. Bei kurzen Zeiten fällt die Kurve deutlich steiler ab als im weiteren Verlauf. Dieses Verhalten ist in der Literatur bereits beschrieben. Allerdings ist die Ursache unklar [133]. Da bei Untersuchung von PDI-4oCN in Chloroform eine Abklingkurve ohne diesen steiler abfallenden Bereich erhalten wurde [142], ist auch hier als Ursache eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und dem Lösungsmittel Toluol wahrscheinlich. Die gemessenen Kurven bestehen aus einer Faltung der Instrumentenfunktion mit dem Fluoreszenzsignal des Farbstoffes, was beim Analysieren der Daten berücksichtigt werden muss. Als Näherung für das Fluoreszenzsignal des Farbstoffes wird eine einfache Exponentialfunktion oder bei komplexerem Abklingverhalten eine Summe solcher Funktionen verwendet. Eine Beispielfunktion mit einer Summe von zwei Exponentialtermen ist in Gleichung 5.8 gezeigt.

$$I_{\text{fl}}(t) = \left[A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \otimes \text{IRF}(t + \Delta t) + B_{\text{ges}} \quad (5.8)$$

Diese Funktion in Gleichung 5.8 enthält neben der Instrumentenfunktion IRF und einem zeitunabhängigen Untergrund B_{ges} eine Summe aus zwei Exponentialtermen mit den Amplituden $A_{1/2}$ und charakteristischen Zeiten $\tau_{1/2}$. Die beiden Exponentialterme beschreiben das Abklingverhalten der Fluoreszenz. Die Histogramme von PDI-4bOPh, PDI-4bF und PDI-4oCN können gut durch eine Funktion mit zwei Exponentialtermen verwendet. Die bestimmten Fluoreszenzlebensdauern sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Für alle untersuchten Derivate wurde eine zweite charakteristische Zeit gefunden. Diese lag im Bereich von unter 300 ps und damit eine Größenordnung unter den Fluoreszenzlebensdauern. Im Fall von PDI-4bF und PDI-4bOPh ist die Amplitude zu dieser kurzen Zeit so gering, dass es dadurch kaum Auswirkungen auf die Form der Abklingkurve gibt. Änderungen in der Konformation der Farbstoffmoleküle stellen eine mögliche Ursache dar [115]. Dagegen ist im Fall von PDI-4oCN diese Komponente dominierend im Bereich für kurze Zeiten in dem die Abklingkurve sehr steil abfällt.

Tabelle 5.6: Übersicht über die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der untersuchten PDI-Derivate und der Stammverbindung PDI in Toluol, die durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung bestimmt wurden. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet. Im Abklingverhalten der Fluoreszenz von PDI-4oCN wurden zwei charakteristische Zeiten τ_1 und τ_2 gefunden.

Farbstoff	PDI					
	-H[24]	-4bF	-4bOPh	-4bBr[64]	-4oBr[64]	-4oCN
$\tau_{\text{fl}} / \text{ns}$	3,68	3,66±0,01	5,50±0,01	4,02	2,18	$\tau_1: 2,93 \pm 0,01 \text{ ns}$ $\tau_2: 172 \pm 3 \text{ ps}$

Die Fluoreszenzlebensdauer von PDI beträgt 3,68 ns. PDI-4bF zeigt einen nur unwesentlich geringeren Wert. Die beiden übrigen *bay*-substituierten PDI-Derivate PDI-4bOPh und PDI-4bBr weisen höhere Werte auf. Bei den *ortho*-substituierten Derivaten PDI-4oBr und PDI-4oCN sind die Fluoreszenzlebensdauern verringert. Das verdrehte PDI-Gerüst der *bay*-substituierten Derivate PDI-4bOPh und PDI-4bBr scheint die Relaxation des angeregten Zustandes im Vergleich zu unsubstituiertem PDI zu verlangsamen. Durch den Schweratomeffekt der Bromsubstituenten sollte bei PDI-4bBr gleichzeitig Intersystemcrossing in den Triplettzustand beschleunigt werden, was möglicherweise die Ursache für die geringere Lebensdauer von PDI-4bBr im Vergleich zu PDI-4bOPh ist. Eine analoge durch den Schweratomeffekt ausgelöste

Beschleunigung der Übergänge in den Triplettzustand ist auch eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zu PDI erniedrigte Fluoreszenzlebensdauer von PDI-4oBr. Die beiden Abklingzeiten, die in der Untersuchung von PDI-4oCN gefunden wurden, weisen auf das Vorhandensein von zwei Spezies hin, bei denen die Effektivität der Relaxation des angeregten Zustandes deutliche Unterschiede zeigt. Als Ursache erscheinen die bereits erwähnten Wechselwirkungen von PDI-4oCN mit dem Lösungsmittel Toluol als wahrscheinlich, da bei vergleichbaren Messungen von PDI-4oCN in Chloroform einfaches Abklingverhalten mit einer charakteristischen Fluoreszenzlebensdauer in vergleichbarer Größenordnung zu den übrigen untersuchten Farbstoffen gefunden wurde (vgl. Abschnitt A.1). Welcher Form diese Wechselwirkungen sind und weshalb es zur Bildung von zwei verschiedenen Spezies kommt kann hier nicht geklärt werden. Möglich sind π - π -Wechselwirkungen oder Ladungstransfer zwischen dem angeregten Farbstoffmolekül und dem Lösungsmittel Toluol. Um die Relaxation des angeregten Zustandes weiter zu untersuchen ist es von Interesse aus den bisher bestimmten Größen Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und -lebensdauer τ_{fl} die Werte für die Ratekonstanten der strahlenden und der nicht-strahlenden Prozesse, k_{rad} und k_{nr} , abzuschätzen. Dazu werden die folgenden Beziehungen benötigt, die sich aus Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9 ergeben:

$$k_{\text{rad}} = \frac{Y_{\text{fl}}}{\tau_{\text{fl}}} \quad (5.9)$$

$$k_{\text{nr}} = \frac{1 - Y_{\text{fl}}}{\tau_{\text{fl}}} \quad (5.10)$$

Die mit Hilfe dieser Gleichungen und den Werten aus den Tabellen 5.5 und 5.6 abgeschätzten Ratekonstanten sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt. Für das Cyano-derivat PDI-4oCN wurde eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer² von $\langle \tau_{\text{fl}} \rangle = 2,57$ ns verwendet. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da davon ausgegangen wird, dass die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} der Spezies mit den unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern τ_1 und τ_2 nicht gleich ist und der Wert aus Tabelle 5.5 ebenfalls einen mittleren Wert darstellt.

Es fällt auf, dass die Ratekonstante für die nicht-strahlenden Übergänge bei allen Derivaten höher ist als bei PDI. Während die Steigerung bei PDI-4bF und PDI-4bOPF noch recht gering (Faktor 1,1) und damit nicht signifikant ist, zeigen PDI-4bBr, PDI-4oBr und PDI-4oCN deutlich erhöhte Werte. Für die bromierten Derivate ist

²Nach [42]: $\langle \tau_{\text{fl}} \rangle = \frac{A_1/(A_1+A_2) \cdot \tau_1^2 + A_2/(A_1+A_2) \cdot \tau_2^2}{A_1/(A_1+A_2) \cdot \tau_1 + A_2/(A_1+A_2) \cdot \tau_2}$

Tabelle 5.7: Übersicht über die abgeschätzten Ratekonstanten der strahlenden Prozesse k_{rad} und der nicht-strahlenden Prozesse k_{nr} für die untersuchten Farbstoffe und die Stammverbindung PDI. Zur Berechnung wurden die Gleichungen 5.9 und 5.10 verwendet. Die Farbstoffe sind derart sortiert, dass der Wert für k_{nr} von links nach rechts zunimmt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet. Außerdem ist die Rate $k_{\text{fl}} = (\tau_{\text{fl}})^{-1}$ angegeben. Zur Berechnung der Werte für PDI-4oCN wurde eine mittlere Lebensdauer $\langle \tau_{\text{fl}} \rangle$ von 2,57 ns verwendet.

Farbstoff	PDI					
	-H	-4bF	-4bOPh	-4bBr	-4oBr	-4oCN
$k_{\text{fl}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	2,72	2,73	1,82	2,49	4,59	3,89
$k_{\text{rad}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	2,50	2,51	1,60	1,39	1,83	0,58
$k_{\text{nr}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	0,20	0,22	0,22	1,05	2,75	3,31

eine Ursache wahrscheinlich der Schweratomeffekt. Dieser bewirkt eine Begünstigung von strahlungslosen Singulett-Triplett-Übergängen, deren Rate in k_{nr} eingeht. Dass PDI-4oBr im Vergleich zu PDI-4bBr einen um einen Faktor von etwa 2,5 höheren Wert aufweist, ist möglicherweise auf die Verdrehung des PDI-Gerüsts bei dem bay-substituierten Derivat zurückzuführen. Zudem können die unterschiedlichen Positionen der Bromatome am PDI-Gerüst zu Unterschieden in den Orbitalen, die an diesen Übergängen beteiligt sind, führen. Durch die niedrigen Werte für τ_{fl} und Y_{fl} ergibt sich für PDI-4oCN ebenfalls ein stark erhöhter Wert für die Ratekonstante der nicht-strahlenden Übergänge. Die Ratekonstante der strahlenden Übergänge ist für alle Derivate, außer PDI-4bF, im Vergleich zu PDI erniedrigt. Insgesamt herrscht in Bezug auf die optischen Eigenschaften im Ensemble eine große Ähnlichkeit zwischen PDI und PDI-4bF. Dadurch wird die Annahme, dass PDI-4bF eine ähnliche Geometrie des chromophoren PDI-Gerüsts wie die Stammverbindung aufweist, gestützt. Das phenoxylierte Derivat PDI-4bOPh weist ein verdrehtes PDI-Gerüst auf, was die Hauptursache für die erniedrigte Rate für die strahlenden Übergänge darstellt. Der Vergleich der bromierten Derivate PDI-4bBr und PDI-4oBr zeigt, dass die Molekülgeometrie nicht der einzige Faktor ist. Zwar ist k_{rad} für das Derivat PDI-4bBr mit verdrehtem PDI-Gerüst stärker erniedrigt als für PDI-4oBr, jedoch ist auch dessen Ratekonstante k_{rad} deutlich gegenüber PDI verringert. Die chemische Natur der Substituenten und deren Position am PDI-Gerüst sind Parameter, die sehr wahrscheinlich ebenfalls die Raten der möglichen Übergänge des angeregten Zustandes beeinflussen. Über die Größenordnung und Richtung dieser Einflüsse kann anhand der vorliegenden Daten jedoch keine Aussage getroffen werden. Das unerwartete Verhalten von PDI-4oCN wird auf einen speziellen Einfluss des Lösungsmittels Toluol zurückgeführt, da bei vergleichbaren Messungen an PDI-4oCN in Chloroform

Ergebnisse erhalten wurden, die den Erwartungen gut entsprachen (vgl. Abschnitt A.1). In Toluol scheinen zwei verschiedene Spezies von PDI-4oCN zu existieren, die deutlich unterschiedliche Lebensdauern τ_1 und τ_2 aufweisen; τ_1 liegt in der selben Größenordnung wie die Lebensdauern der übrigen Derivate, τ_2 ist jedoch eine Größenordnung geringer. Bei Molekülen mit einer verkürzten Lebensdauer τ_2 muss daher mindestens eine der Rate k_{rad} und k_{nr} deutlich erhöht sein. Die gefundenen Resultate aus den Messungen an PDI-4oCN in Toluol legen den Schluss nahe, dass für einen Teil der angeregten PDI-4oCN-Moleküle ein effektiver strahlungsloser Kanal zur Relaxation existiert, bei dem das Lösungsmittel entscheidend involviert ist. Die Messungen in Chloroform werden deshalb im Vergleich zu den Messungen in Toluol als bessere Näherung zum Beschreiben des Verhaltens von PDI-4oCN-Molekülen in einer PMMA-Matrix angesehen. Aus diesem Grund wurden bei PDI-4oCN die Werte aus den Messungen in Chloroform in der Auswertung der einzelmolekülspektroskopischen Messungen verwendet.

5.2 Untersuchung der Farbstoffe auf Einzelmolekülebene

Nach der Charakterisierung der optischen Eigenschaften der untersuchten Perylendiimidderivate im Ensemble im vorangegangenen Abschnitt 5.1 sollen in diesem Teil der Arbeit die Ergebnisse der Einzelmolekülexperimente vorgestellt und diskutiert werden. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf der Analyse der aufgenommenen Fluoreszenzintensitätszeitspuren liegen, aus denen Rückschlüsse auf die Kinetik der Singulett-Triplett-Übergänge (Abschnitt 5.2.2), die reversiblen Übergänge in einen nicht emittierenden Zustand auf der Millisekunden- bis Sekundenskala (Photoblinken, Abschnitt 5.2.3) und die irreversible Modifizierung des Farbstoffes zu einer nicht emittierenden Spezies (Photobleichen, Abschnitt 5.2.4) gewonnen werden können. Zunächst sollen aber kurz die Fluoreszenzemissionsspektren der einzelnen Farbstoffmoleküle besprochen werden.

5.2.1 Fluoreszenzemissionsspektren

Aus den Fluoreszenzemissionsspektren, die zeitgleich zu den Fluoreszenzintensitätszeitspuren aufgenommen worden waren, wurde ein für jedes Molekül typisches Emissionsspektrum erstellt (vgl. Abschnitt 4.1). Beispiele für solche typischen Emissions-

spektren einzelner Moleküle der untersuchten Farbstoffe und der Stammverbindung PDI sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Von diesen korrigierten, typischen Spektren wurde die Wellenlänge des Emissionsmaximums durch Anpassen einer Gaußfunktion bestimmt. Die Verteilungen der dadurch erhaltenen Werte sind als Histogramme ebenfalls in Abbildung 5.7 zu sehen. Darin sind Werte aller in den Auswertungen berücksichtigten Moleküle enthalten, da weder die verwendeten Anregungswellenlängen noch die Umgebungsatmosphäre der Probe (Luft oder Argonstrom) einen Einfluss auf diese Verteilungen zeigen. Das Maximum dieser Verteilungen $\lambda_{\text{Max}}^{\text{SMS}}$ und ihre Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Max}}^{\text{SMS}}$ wurde durch Anpassen einer Gaußfunktion ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

Beim Vergleich der Einzelmolekülspektren mit den Ensemblespektren ist erkennbar, dass beide sehr ähnliche Strukturen aufweisen. So stimmen Anzahl und Form der Banden gut überein. Eine Ausnahme stellt PDI-4oCN dar, dessen Einzelmolekülspektrum eine deutlicher ausgeprägte Struktur erkennen lässt als das Ensemblespektrum. Es sind drei Banden zu erkennen, während im Ensemblespektrum nur zwei Banden sichtbar sind. Die dritte Bande bei großen Wellenlängen ist allenfalls als Schulter vorhanden. Zudem sind die Banden im Ensemblespektrum deutlich breiter. Dieser Befund ist nicht unerwartet, da bei der Diskussion der Ensemblesmessungen in Abschnitt 5.1 bereits durch Lösungsmittelleffekte verursachtes ungewöhnliches Verhalten von PDI-4oCN im Vergleich zu den anderen untersuchten Farbstoffen festgestellt wurde. In der Polymermatrix scheint es zu keinen besonderen Wechselwirkungen mit PDI-4oCN im Vergleich zu den übrigen Farbstoffen zu kommen, sodass ein klarer strukturiertes Spektrum erhalten wird, dass eine größere Ähnlichkeit mit dem Ensemblespektrum von PDI-4oCN in Chloroform aufweist (vgl. Abschnitt A.1). Außerdem ist auffällig, dass sich das Intensitätsverhältnis der beiden intensivsten Banden beim Vergleich der Ensemble- mit den Einzelmolekülspektren zu Gunsten der intensiveren Bande ändert. Die Einzelmolekülspektren werden bezüglich ihrer Intensität noch stärker von der Bande bei der niedrigsten Wellenlänge dominiert als die Ensemblespektren. Dieser Effekt ist bei PDI und PDI-4bBr nur schwach zu erkennen; bei den anderen Derivaten ist er deutlich sichtbar.

Die Verteilungen der Emissionsmaxima der Einzelmolekülspektren von PDI-4bF und PDI-4oBr sind im Vergleich zu PDI zu kürzeren Wellenlängen verschoben, die von PDI-4bBr und PDI-4bOPh zu längeren. Die Verteilung von PDI-4oCN liegt bei einem sehr ähnlichen Wert. Insgesamt ergibt sich dieselbe Reihenfolge, wie beim Vergleich der Emissionsmaxima der Ensemblespektren. Im Vergleich dazu tendieren die Maxima der Verteilungen der Einzelmolekülemissionsmaxima jedoch zu kürze-

5 Die vierfach substituierten Perylendiimidderivate

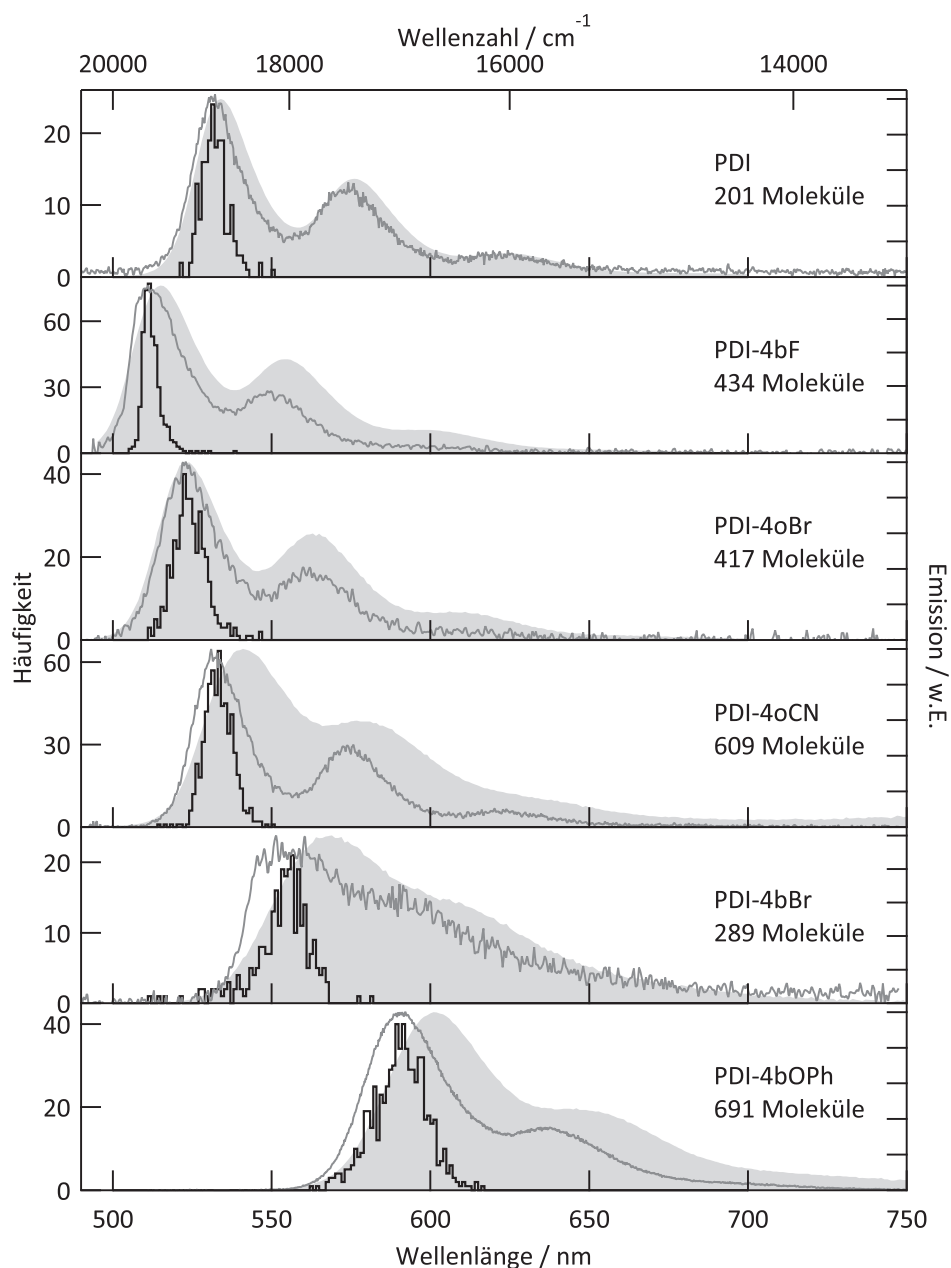


Abbildung 5.7: Fluoreszenzemission einzelner Farbstoffmoleküle in einer PMMA-Matrix. Es sind die Verteilungen der Emissionsmaxima der typischen Einzelmolekülspektren der untersuchten PDI-Derivate als Histogramme gezeigt. Die Anzahl der darin berücksichtigten Moleküle ist direkt in der Abbildung angegeben. Beispiele für typische Einzelmolekülfluoreszenzemissionsspektren sind mit dunkelgrauen Linien eingezeichnet. Die Spektren sind so platziert, dass die Lage ihres Maximums mit der Lage des Maximums des zugehörigen Histogrammes übereinstimmt. Zum Vergleich sind die Ensembleemissionsspektren in Toluol aus Abbildung 5.1 als hellgraue Flächen eingezeichnet. Die Daten für einzelne Moleküle der Stammverbindung PDI wurden aus [63] entnommen.

Tabelle 5.8: Übersicht über die Maxima $\lambda_{\text{Max}}^{\text{SMS}}$ und Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Max}}^{\text{SMS}}$ der Verteilungen der Emissionsmaxima der Einzelmolekülspektren der untersuchten Farbstoffe aus Abbildung 5.7. Die Farbstoffe sind so sortiert, dass $\lambda_{\text{Max},\text{SMS}}$ sich von links nach rechts zu größeren Werten verschiebt. Für die unsubstituierte Stammverbindung wird die Abkürzung PDI-H verwendet. Zum Vergleich sind nochmals die Wellenlängen der Emissionsmaxima der Ensemblespektren $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Ens}}$ aufgeführt.

Farbstoff	PDI					
	-4 <i>b</i> F	-4 <i>o</i> Br	-H[63]	-4 <i>o</i> CN	-4 <i>b</i> Br	-4 <i>b</i> OPh
$\lambda_{\text{Max}}^{\text{SMS}} / \text{nm}$	511	524	532	533	555	591
$\text{FWHM}_{\text{Max}}^{\text{SMS}} / \text{cm}^{-1}$	194	395	315	360	454	542
$\lambda_{\text{Max}}^{\text{Ens}} / \text{nm}$	515	524	534	541	568	601

ren Wellenlängen. Für PDI-4*o*Br und die Stammverbindung ist diese Verschiebung vernachlässigbar klein; für PDI-4*b*F eher gering. Für die drei anderen Derivate jedoch deutlich. Daraus lässt sich als Tendenz ablesen, dass die Farbstoffe durch das Lösungsmittel besser stabilisiert werden und so niedrigere Übergangsenergien aufweisen. Dieser Effekt ist bei Derivaten mit verdrehtem PDI-Gerüst, wie PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh, deutlicher ausgeprägt als bei Derivaten mit planarer Geometrie, wie PDI-4*b*F und PDI-4*o*Br. Diese Tendenz lässt sich bei PDI-4*o*CN auch beobachten. Weitere Erkenntnisse lassen sich aus den Halbwertsbreiten der Verteilungen gewinnen. Die breitesten Verteilungen zeigen die beiden Derivate PDI-4*b*OPh und PDI-4*b*Br. Durch die großen Substituenten und der Tendenz das Grundgerüst zu verdrillen, existiert eine Vielzahl an möglichen Zuständen mit leicht unterschiedlichen Übergangsenergien. Durch Kombination mit unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix kann der energetische Abstand der an der Fluoreszenz beteiligten Zustände über einen großen Bereich verschoben werden. Bei PDI-4*b*OPh wird die Verteilung durch die größere Zahl an möglichen Konformationen der Substituenten (siehe Abbildung 3.7) zusätzlich verbreitert. Die in *ortho*-Position modifizierten Derivate PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN weisen Verteilungen mit geringerer FWHM, ähnlich wie die Stammverbindung PDI, auf. Da die planare Geometrie bei diesen Derivaten erhalten bleibt existieren vergleichsweise wenige Konformationen und die Breite der Verteilung ist vor allem durch die Unterschiede in den Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle mit ihrer Umgebung verursacht. Die Verteilung mit der geringsten Breite zeigt für die untersuchten Farbstoffe das fluorierte Derivat PDI-4*b*F. Die Halbwertsbreite ist deutlich geringer als die der Stammverbindung PDI. Durch die kleinen Fluorsubstituenten bleibt die planare Geometrie des Moleküls erhalten, die Anzahl der möglichen Konformationen ist daher geringer als bei den anderen *bay*-Derivaten. Die Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer in-

dividuellen Umgebung scheint im Fall von PDI-4*b*F weniger stark zu variieren als bei unsubstituiertem PDI und den *ortho*-Derivaten, da die Verteilung der Emissionsmaxima deutlich schmaler ist. Möglicherweise wird das PDI-Gerüst durch die peripheren Fluoratome stärker von der Umgebung abgeschirmt, als bei den übrigen Derivaten.

5.2.2 Triplettkinetik

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse zur Triplettkinetik der fünf PDI-Derivate PDI-4*b*OPh, PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br, PDI-4*o*CN und PDI-4*o*Br beschrieben werden. Das Vorgehen zum Generieren dieser Daten ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Auf diese Art und Weise konnten Ratekonstanten zur Triplettkinetik von PDI-4*b*F, PDI-4*b*OPh, PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN erhalten werden. Bedingt durch kurze Beobachtungszeiten auf Grund der niedrigen Photostabilität (vgl. Abschnitt 5.2.4) konnten für PDI-4*o*CN nur relativ wenige Korrelationsfunktionen berechnet werden. In Kombination mit der Tatsache, dass die erhaltenen Korrelationsfunktionen zum Teil wegen zu geringem Kontrast nicht ausgewertet werden konnten, hatte dies zur Folge, dass die zur Untersuchung der Triplettkinetik von PDI-4*o*CN berücksichtigte Anzahl an Korrelationsfunktionen deutlich geringer war als bei den Derivaten PDI-4*b*F, PDI-4*b*OPh und PDI-4*o*Br. Für das in *bay*-Position bromierte Derivat PDI-4*b*Br war es insgesamt nicht möglich, die errechneten Korrelationsfunktionen auszuwerten. Die Korrelationen von PDI-4*b*Br wiesen keine analysierbaren Zerfallscharakteristika auf. Möglicherweise war der Kontrast in der Korrelationen zu gering, so dass das Rauschen die Zerfallscharakteristika überdeckt.

Ergebnisse zur Populationsrate des Tripletzustandes

Für die vier Derivate, deren Daten analysierbar waren, wurden die Verteilungen der Ratekonstante zur Besetzung des Tripletzustandes k_{23}^3 untersucht. Die erhaltenen Histogramme sind in Abbildung 5.8 zu sehen. Im Fall von PDI-4*b*OPh zeigen die gefundenen Verteilungen keine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Aus diesem Grund wurden die Daten zu beiden Anregungswellenlängen zusammengefasst und gemeinsam ausgewertet. Um den Einfluss von Sauerstoff beurteilen zu können, wurde jeweils für beide verwendeten Messumgebungen ein eigenes Histogramm er-

³Für PDI-4*o*CN wurden die Werte der Raten auf Grundlage der Ensemblemessungen in Chloroform berechnet.

stellt. Zur Bestimmung der Maxima der Histogramme wurden Gaußfunktionen an diese angenähert. Die Annäherungen sind ebenfalls in Abbildung 5.8 enthalten.

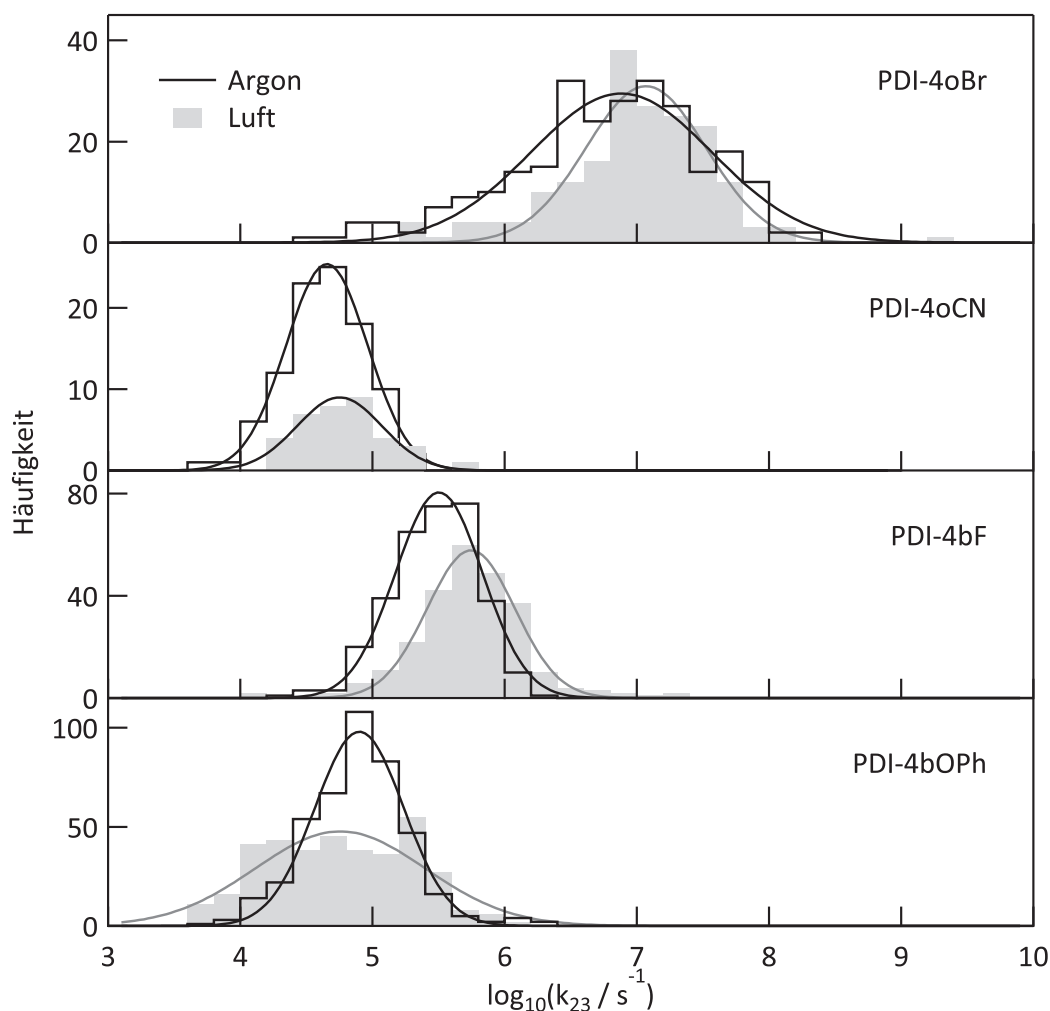


Abbildung 5.8: Ratekonstante zur Besetzung des Triplettzustandes k_{23} . Es sind die Verteilungen der bestimmten Ratekonstanten für die Derivate PDI-4oBr, PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4bOPh gezeigt. An die Histogramme wurden Gaußfunktionen angepasst. Die mit Hilfe dieser Anpassungen bestimmten Werte sind in Tabelle 5.9 gesammelt. Für PDI-4bBr konnten keine Werte bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen unter dem Argonstrom sind in schwarz eingezeichnet, die Ergebnisse der Messungen unter Luft in grau.

Für die Messungen unter Argon lassen sich alle Histogramme gut durch die angenäherten Gaußfunktionen beschreiben. Die Verteilung der Werte zu PDI-4oBr zeigt jedoch eine deutlich größere Breite als die der übrigen Derivate sowie eine leichte Asymmetrie. Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung ist bei PDI-4oBr, PDI-4oCN und PDI-4bF eine Verschiebung der Histogramme zu höheren Raten und damit effektiveren Übergängen zu sehen, die auf den Einfluss des Luft-

sauerstoffes zurückgeführt wird. Erneut ist im Falle von PDI-4oBr eine Verteilung mit größerer Breite und leichter Asymmetrie zu beobachten. Die Annäherung dieser Verteilungen zu den Messungen unter Luft durch Gaußfunktionen ist ebenfalls gut möglich. Die Verteilung der Werte aus den Messungen unter Luft für das phenoxylierte Derivat PDI-4bOPh zeigt ein anderes Verhalten. Während sich die Breite der Histogramme für die übrigen Derivate beim Übergang von Argon zu Luft nicht wesentlich verändert verbreitert sich für PDI-4bOPh die Verteilung im Vergleich zu den Messungen unter Argon deutlich. Es ist kein Maximum mehr zu erkennen. Dementsprechend ist es fraglich, ob die angepasste Gaußfunktion in diesem Falle eine passende Beschreibung darstellt. Die mit Hilfe der angepassten Gaußfunktionen bestimmten Maxima der Histogramme aus Abbildung 5.8 und in gleicher Weise bestimmte Werte für die Intersystemcrossingquantenausbeute Y_{ISC} sind in Tabelle 5.9 gesammelt. Als Maß für die Breite der Verteilungen wird der Parameter σ^* eingeführt. Dieser berechnet sich aus der Standardabweichung der angepassten Gaußfunktionen σ_N nach $\sigma^* = 10^{\sigma_N}$. Demnach liegen auf einer linearen Skala 68,27% der Werte der Verteilung im Intervall $[\mu^*/\sigma^*; \mu^* \cdot \sigma^*]$ um das Maximum an der Stelle μ^* [143].

Die Stammverbindung PDI weist unter Argon die kleinste Ratekonstante auf. Für ihre Derivate werden erhöhte Werte festgestellt. Das Ausmaß dieser Erhöhung fällt stark unterschiedlich aus. Während die Rate bei PDI-4oCN lediglich um einen Faktor neun erhöht ist steigt sie bei PDI-4bOPh und PDI-4bF um das etwa das 20-fache bzw. 60-fache. Die größte Steigerung ergibt sich für das bromierte Derivat PDI-4oBr, dessen Wert um mehr als das 1500-fache erhöht ist. Die bereits qualitativ an Hand von Abbildung 5.8 festgestellte Verhaltensweise beim Übergang von Argon zu Luft lässt sich mit den Werten aus Tabelle 5.9 auch quantitativ abbilden. Für PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4oBr erhöht sich der Wert von $k_{23,Max}$. Der Sauerstoff aus der Luft scheint die Übergänge von S_1 nach T_1 zu begünstigen. Im Fall von PDI-4bOPh unter Luft wird ein Wert erhalten, der geringer ist als der Vergleichswert unter Argon. Da jedoch nicht klar ist, ob die Beschreibung dieser Verteilung durch eine Gaußfunktion möglich ist, sind die daraus erhaltenen Werte in Tabelle 5.9 eingeklammert und werden nicht für die Diskussion verwendet. In allen Fällen ist die Änderung von $k_{23,Max}$ deutlich geringer als bei der Stammverbindung PDI. Hier steigt $k_{23,Max}$ beim Übergang von Argon zu Luft auf das achtfache an. Im Gegensatz dazu ändert sich der Wert bei den Derivaten nur um einen Faktor zwischen 1,2 und 1,8. Die Wechselwirkung des angeregten Farbstoffmoleküles im S_1 -Zustand mit Sauerstoff aus der Luft ist für PDI demnach deutlich effektiver als für die Derivate.

Tabelle 5.9: Übersicht über die Ergebnisse für die Populationsrate des Triplettzustandes k_{23} . Für die Derivate PDI-4oCN, PDI-4bOPh, PDI-4bF und PDI-4oBr sind die Maxima $k_{23,Max}$ der gefundenen Verteilungen aus Abbildung 5.8 und aus entsprechenden Verteilungen in gleicher Weise bestimmte Werte für die Intersystemcrossingquantenausbeute $Y_{ISC,Max}$ aufgelistet. σ^* steht als Maß für die Breite der Verteilungen. Außerdem ist die Anzahl an verwendeten Korrelationsfunktionen (AKFs oder KKFs) angegeben. Zum Vergleich sind für die Stammverbindung PDI entsprechende Werte aus der Dissertation von M. Haase angegeben. Die Farbstoffe sind so sortiert, dass $k_{23,Max}$ unter Argon von links nach rechts ansteigt. Die Stammverbindung wird mit PDI-H abgekürzt. Die Werte für PDI-4bOPh unter Luft sind in runden Klammern angegeben, da die zur Bestimmung verwendete Funktion möglicherweise keine passende Beschreibung der Verteilung darstellt. Die erhobenen Daten zum Derivat PDI-4bBr konnten nicht analysiert werden.

	Atmosphäre	PDI				
		-H [24] ⁴	-4oCN	-4bOPh	-4bF	-4oBr
$k_{23,Max}$ / 10^4 s^{-1}	Argon	0,5	4,5	9,1	32	764
	Luft	4,0	5,6	(6,6)	56	1170
$\sigma_{k_{23,Max}}^*$	Argon		2,04	1,89	2,14	4,83
	Luft		2,10	(3,96)	2,15	2,84
$Y_{ISC,Max}$ / 10^{-5}	Argon	1,8	17	44	116	1632
	Luft	16	21	(31)	205	2661
$\sigma_{Y_{ISC,Max}}^*$	Argon		2,09	2,16	2,13	5,00
	Luft		2,09	(4,35)	2,12	2,69
Anzahl AKF/KKF	Argon		99	428	331	258
	Luft		35	369	254	187

Ergebnisse zur Depopulationsrate des Triplettzustandes

Analog zu den Verteilungen der Populationsrate des Triplettzustandes k_{23} wurden auch Verteilungen der Depopulationsrate k_{31} für die vier PDI-Derivate PDI-4bF, PDI-4bOPh, PDI-4oBr und PDI-4oCN aufgestellt und durch Annäherung von Gaußfunktionen beschrieben. Bei PDI-4bOPh wurden die Daten zu beiden verwendeten Anregungswellenlängen zusammengefasst betrachtet. Die Histogramme dazu sind zusammen mit den Annäherungen in Abbildung 5.9 gezeigt.

Die Verteilungen zu den Messungen unter Argon liegen für die drei Derivate PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4bOPh in einem sehr ähnlichen Bereich zwischen 10^3 s^{-1} und 10^4 s^{-1} . Die angenäherten Gaußfunktionen beschreiben die Histogramme gut. Ihre Breite wird von PDI-4bF über PDI-4oCN zu PDI-4bOPh hin leicht größer. Die entsprechende Verteilung für PDI-4oBr ist deutlich zu größeren Werten für k_{31} ver-

⁴Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus Daten von 31 Molekülen unter Argon und 67 Molekülen unter Luft.

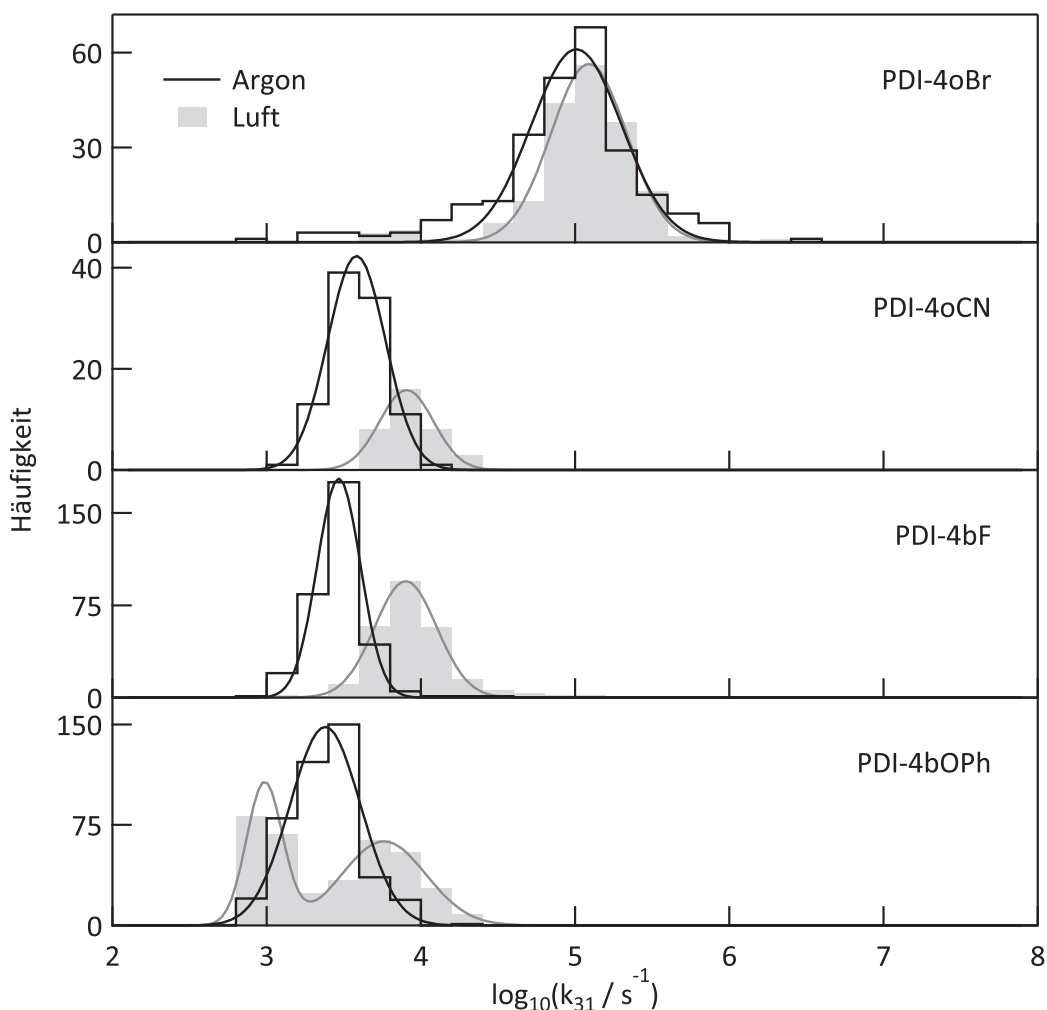


Abbildung 5.9: Ratekonstante zur Depopulation des Triplettzustandes k_{31} . Es sind die Verteilungen der bestimmten Ratekonstanten für die Derivate PDI-4oBr, PDI-4oCN, PDI-4bF und PDI-4bOPh gezeigt. An die Histogramme wurden Gaußfunktionen angepasst. Die mit Hilfe dieser Anpassungen bestimmten Werte sind in Tabelle 5.10 gesammelt. Für PDI-4bBr konnten keine Werte bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messungen unter dem Argonstrom sind in schwarz eingezeichnet, die Ergebnisse der Messungen unter Luft in grau.

schoben und deutlich breiter als bei den übrigen Derivaten. Auch diese Verteilung lässt sich durch eine Gaußfunktion beschreiben. Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung zeigt sich bei drei Derivaten eine Verschiebung der Verteilungen in Richtung größerer Raten. Bei PDI-4oBr ist diese Verschiebung relativ gering, so dass nicht klar ist, ob es sich um eine signifikante Änderung handelt. Es ist jedoch auffällig, dass sich die Verteilung im Bereich niedrigerer Raten stärker zu verschieben scheint, als im Bereich höherer Raten. Insgesamt wird die Verteilung dadurch etwas schmaler. Bei PDI-4oCN und PDI-4bF ist die Verschiebung deutlich zu erken-

nen. Die Verteilungsbreite ändert sich nicht signifikant. In diesen Fällen wirkt die Anwesenheit von Sauerstoff aus der Luft sich klar beschleunigend auf die Übergänge vom Triplettzustand T_1 in den Grundzustand S_0 aus. Für PDI-4bOPh wird, wie schon bei der Untersuchung der Populationsrate des Triplettzustandes, ein unerwartetes, abweichendes Verhalten beobachtet. Die Verteilung der Rate k_{31} verbreitert sich beim Übergang von Argon zu Luft, wie zuvor auch bei der Verteilung von k_{23} beobachtet. Im Fall von k_{31} sind jedoch zwei Maxima zu erkennen. Die Verteilung der Depopulationsrate des Triplettzustandes für den Farbstoff PDI-4bOPh ist unter Luft also bimodal. Aus diesem Grund wurde zur Annäherung auch eine Summe aus zwei Gaußfunktionen statt einer einfachen Gaußfunktion verwendet. Die mit Hilfe der Gaußfunktionen bestimmten Maxima und Breiten der Verteilungen $k_{31,Max}$ sowie auf gleiche Weise bestimmte Werte für die Triplettlebensdauer $\tau_{T,Max}$ sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Übersicht über die Ergebnisse für die Depopulationsrate des Triplettzustandes k_{31} . Für die Derivate PDI-4oCN, PDI-4bOPh, PDI-4bF und PDI-4oBr sind die Maxima $k_{31,Max}$ der gefundenen Verteilungen aus Abbildung 5.9 und aus entsprechenden Verteilungen in gleicher Weise bestimmte Werte für die Triplettlebensdauer $\tau_{T,Max}$ aufgelistet. σ^* steht als Maß für die Breite der Verteilungen. Außerdem ist die Anzahl an verwendeten Korrelationsfunktionen (AKFs bzw. KKF) angegeben. Die Verteilung zu PDI-4bOPh unter Luft ist bimodal; entsprechend sind Werte zu beiden Maxima angegeben. Zum Vergleich sind für die Stammverbindung PDI entsprechende Werte aus der Literatur angegeben. Die Farbstoffe sind so sortiert, dass $k_{31,Max}$ unter Argon von links nach rechts ansteigt. Die Stammverbindung wird mit PDI-H abgekürzt. Die erhobenen Daten zum Derivat PDI-4bBr konnten nicht analysiert werden.

	Atmosphäre	PDI				
		-4bOPh	-4bF	-H [24] ⁵	-4oCN	-4oBr
$k_{31,Max}$ / 10^4 s^{-1}	Argon	0,2	0,3	0,4	0,4	10
	Luft	(0,1;0,6)	0,8	0,7	0,9	12
$\sigma_{k_{31,Max}}^*$	Argon	1,69	1,38		1,54	1,96
	Luft	(1,31;1,88)	1,59		1,50	1,77
$\tau_{T,Max}$ / 10^{-6} s	Argon	416	331	281	266	10
	Luft	(1024;167)	124	154	126	8
$\sigma_{\tau_{T,Max}}^*$	Argon	1,68	1,39		1,53	1,95
	Luft	(1,35;1,78)	1,60		1,49	1,74
Anzahl	Argon	428	331		99	258
AKF/KKF	Luft	369	254		35	187

Die Messungen unter Argon liefern Verteilungen deren Maxima im Falle von PDI-

⁵Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus Daten von 31 Molekülen unter Argon und 67 Molekülen unter Luft.

4bOPh und PDI-4bF zu niedrigeren Werten im Vergleich mit der Stammverbindung PDI verschoben sind. PDI-4oCN zeigt keinen signifikanten Unterschied. Die Verteilung des bromierten Derivates PDI-4oBr ist deutlich zu höheren Raten hin verschoben. Die Steigerung beträgt gegenüber PDI das 25-fache, während sich die Raten der anderen Derivate um einen Faktor zwischen 0,5 und 1 vom Wert des PDI unterscheiden. Die Triplettlebensdauer sinkt entsprechend in der Reihe PDI-4bOPh > PDI-4bF > PDI \approx PDI-4oCN \gg PDI-4oBr. Beim Übergang von Argon zu Luft zeigen die Derivate PDI-4bF, PDI-4oCN und PDI-4oBr einen ähnlichen Trend, wie in der Analyse der Populationsrate k_{23} . Der Wert für $k_{31, \text{Max}}$ steigt im Fall von PDI-4bF und PDI-4oCN auf etwa das doppelte, ähnlich wie bei PDI. Bei PDI-4oBr steigt der Wert nur um einen Faktor von 1,2. Für die bimodale Verteilung der Werte von PDI-4bOPh unter Luft werden zwei Maxima bestimmt. Eines liegt bei geringeren Werten im Vergleich zur Verteilung der Werte von PDI-4bOPh unter Argon, das andere liegt bei höheren Werten. Der Wert des Maximums bei höheren Raten passt in den Trend den auch PDI-4bF und PDI-4oCN erkennen lassen. Die Steigerung der Rate k_{31} durch den Einfluss des Luftsauerstoffs ist von vergleichbarem Ausmaß wie bei PDI.

Diskussion der Ergebnisse

Die bisher in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse belegen eindeutig, dass die Substituenten die Triplettkinetik stark beeinflussen können. Ebenso wird ein Einfluss von Sauerstoff, der für PDI bereits bekannt ist [24], auch für die vierfach substituierten PDI-Derivate gefunden.

Zunächst soll der Einfluss der Substituenten in Abwesenheit von Sauerstoff an Hand der Messergebnisse unter Argon erörtert werden. Das bromierte Derivat PDI-4oBr zeigt deutlich höhere Werte sowohl für die Populationsrate k_{23} als auch die Depopulationsrate k_{31} gegenüber PDI und den übrigen Derivaten. Dieses Verhalten bestätigt die Vermutung, dass die Anwesenheit der Bromatome durch den Schwereatomeffekt zu einer deutlichen Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen Triplett- und Singulettzuständen führt. Weitere Substituenteneinflüsse, wie sterischer Anspruch oder elektronische Effekte, treten gegenüber dem starken Schwereatomeffekt wohl in den Hintergrund. Der Einfluss der Position der Bromsubstituenten am PDI-Gerüst kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden, da die Daten des in *bay*-Position mit Bromatomen versehenen Derivates PDI-4bBr nicht analysierbar waren. Vermutet werden kann für PDI-4bBr eine Verlangsamung der Triplettkinetik. Dies stünde im Einklang mit den Ergebnissen aus den Ensem-

bleexperimenten, die für die Raten zur Depopulation des angeregten S_1 -Zustandes für PDI-4*b*Br sowohl für die strahlenden als auch die nicht-strahlenden Übergänge niedrigere Werte im Vergleich mit PDI-4*o*Br erwarten lassen (siehe Tabelle 5.7). An dieser Stelle sei auch angemerkt, dass die in den Einzelmolekülmessungen bestimmte Rate k_{23} für PDI-4*o*Br um Größenordnungen kleiner ist als die Rate der nichtstrahlenden Übergänge k_{rad} , die aus den Ensemblemessungen abgeschätzt wurde (siehe Tabelle 5.7). Daraus kann geschlossen werden, dass der stark erhöhte Werte für k_{rad} im Vergleich von PDI-4*o*Br mit PDI wahrscheinlich nicht ausschließlich auf beschleunigtes Intersystemcrossing zurückgeführt werden kann. Es müssen dazu weitere strahlungslose Übergänge existieren, die bei PDI-4*o*Br im Vergleich zu PDI begünstigt sind. Das phenoxylierte Derivat PDI-4*b*OPh zeigt im Vergleich mit PDI eine um den Faktor 18 deutlich erhöhte Triplettpopulationsrate k_{23} während die Depopulationsrate k_{31} um die Hälfte erniedrigt ist. Zur Erklärung dieses Befundes gilt es zwei Substituenteneffekte zu berücksichtigen. Zum einen die elektronischen Effekte der elektronenschiebenden Phenoxygruppen, die die energetische Lage der beteiligten Zustände verändern; zum anderen das durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten verdrehte PDI-Gerüst des Farbstoffs. Für PDI und seine höheren Homologe konnte gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit, und damit die Rate, für Intersystemcrossing mit kleiner werdender Energiedifferenz der beteiligten Zustände steigt [24]. Ein solcher Zusammenhang ist für weitere aromatische Kohlenwasserstoffe ebenfalls bekannt [144]. Es wird angenommen, dass dieser Zusammenhang auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffen gilt. In Abbildung 5.10a sind die zur Beschreibung der Triplettkinetik benötigten Zustände und ihre energetischen Abstände in einem vereinfachten Energieniveauschema veranschaulicht definiert.

Der Abstand der beiden Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ Δ_{12} kann aus der Lage des Absorptionsmaximums der Ensemblespektren in Abbildung 5.1 abgeschätzt werden. Die sich daraus ergebenden Werte sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

Tabelle 5.11: Energetischer Abstand Δ_{12} zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ der untersuchten PDI-Derivate und Stammverbindung PDI. Die Werte wurden aus der Lage des Absorptionsmaximums der Ensemblespektren (vgl. Tabelle 5.1) abgeschätzt.

	PDI					
	-4 <i>b</i> OPh	-4 <i>b</i> Br	-H	-4 <i>o</i> CN	-4 <i>o</i> Br	-4 <i>b</i> F
Δ_{12}/ eV	2,16	2,33	2,35	2,37	2,43	2,46

Demnach gilt

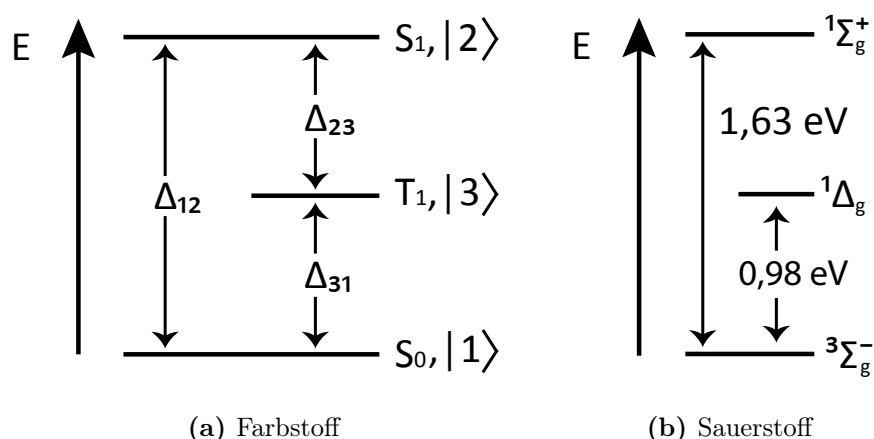


Abbildung 5.10: Vereinfachte Energieniveauschemata. (a) Farbstoffmolekül. Gezeigt sind Singulettgrundzustand S_0 , erster angeregter Singulettzustand S_1 und erster angeregter Triplettzustand T_1 . Die Zustände werden in der Dirac'schen Bra-Ket-Schreibweise mit $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ bezeichnet. Die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen sind mit Pfeilen markiert und als Δ_{12} , Δ_{23} und Δ_{31} benannt. Für unsubstituiertes PDI wird angenommen: $\Delta_{12}=2,3$ eV, $\Delta_{23}=1,14$ eV und $\Delta_{31}=1,16$ eV (Erläuterung: siehe Text). (b) Sauerstoffmolekül. Gezeigt sind der Triplettgrundzustand ${}^3\Sigma_g^-$ und die beiden angeregten Singulettzustände ${}^1\Delta_g$ und ${}^1\Sigma_g^+$. Die energetischen Abstände der Zustände sind direkt in der Abbildung angegeben.

$$\Delta_{12}^{\text{PDI-4bOPh}} < \Delta_{12}^{\text{PDI}}. \quad (5.11)$$

Wäre die relative energetische Lage von $|3\rangle$ zu $|1\rangle$ und $|2\rangle$ in PDI-4bOPh genauso wie in PDI, müsste $\Delta_{23}^{\text{PDI-4bOPh}} < \Delta_{23}^{\text{PDI}}$ und $\Delta_{31}^{\text{PDI-4bOPh}} < \Delta_{31}^{\text{PDI}}$ gelten und PDI-4bOPh würde sowohl eine erhöhte Triplettpopulationsrate als auch eine erhöhte Triplettdepopulationsrate zeigen. Dass dieses Verhalten nicht beobachtet wird, spricht dafür, dass sich die relative energetische Lage des Triplettzustandes $|3\rangle$ zu den beiden Singulettzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ verändert. Eine erhöhte Rate k_{23} und eine erniedrigte Rate k_{31} im Vergleich mit PDI ist konsistent mit folgenden Relationen:

$$\Delta_{23}^{\text{PDI-4bOPh}} < \Delta_{23}^{\text{PDI}} \quad \text{und} \quad \Delta_{31}^{\text{PDI}} < \Delta_{31}^{\text{PDI-4bOPh}} \quad (5.12)$$

Gleichzeitig muss die Relation in Gleichung 5.11 erfüllt sein. Der Triplettzustand ist bei PDI-4bOPh im Vergleich mit PDI relativ zu höheren Energien verschoben. Des Weiteren kann die veränderte Geometrie von PDI-4bOPh im Vergleich mit PDI eine Rolle spielen. In der Literatur weisen Studien an einzelnen PDI-4bOPh-Molekülen darauf hin, dass ein stärker verdrehtes PDI-Gerüst die Lebensdauer des angeregten

Zustandes S_1 erhöht [110]. Damit muss die Summe der Raten für strahlende und nicht strahlende Übergänge kleiner werden. Die Geometrie kann also einen Einfluss auf Raten optischer Übergänge ausüben, der in dem beschriebenen Fall eine Tendenz zu langsameren Übergängen bewirkt. Es ist jedoch nicht klar, ob diese Tendenz auch für Intersystemcrossing gilt. Der Einfluss der Molekülgeometrie auf die Triplettkinetik ist an Hand der vorliegenden Daten nicht beurteilbar.

Im Fall der beiden Derivate PDI-4bF und PDI-4oCN spielen Unterschiede in Geometrie und Schweratomeffekt beim Vergleich mit der Stammverbindung PDI keine Rolle. Daher sollten die elektronischen Effekte der maßgebliche Einfluss der Substituenten auf die Triplettkinetik sein. Für die Energiedifferenz der Grenzorbitale gilt nach Tabelle 5.11:

$$\Delta_{12}^{\text{PDI-4oCN}} \approx \Delta_{12}^{\text{PDI}} < \Delta_{12}^{\text{PDI-4bF}} \quad (5.13)$$

Der Vergleich der Raten von PDI-4oCN mit PDI ergibt für das Derivat mit den Cyanogruppen eine leicht erhöhte Triplettpopulationsrate. Bei der Depopulationsrate ist kein Unterschied festzustellen. Werden die Raten von PDI-4bF und PDI miteinander verglichen zeigt die fluorierte Verbindung eine deutlich erhöhte Triplettpopulationsrate während die Triplettdepopulationsrate leicht erniedrigt ist. Daraus lässt sich in Bezug auf die Energiedifferenzen der beteiligten Zustände ableiten:

$$\Delta_{23}^{\text{PDI-4bF}} < \Delta_{23}^{\text{PDI-4oCN}} < \Delta_{23}^{\text{PDI}} \quad \text{und} \quad \Delta_{31}^{\text{PDI-4oCN}} \leq \Delta_{31}^{\text{PDI}} < \Delta_{31}^{\text{PDI-4bF}} \quad (5.14)$$

Beim Vergleich von PDI-4oCN und PDI legen die relativ geringen Unterschiede bei den Raten der Triplettkinetik zusammen mit der ähnlichen Energiedifferenz der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ den Schluss nahe, dass die energetische Lage des Triplettzustandes $|3\rangle$ relativ zu $|1\rangle$ und $|2\rangle$ vergleichbar sein muss. Im Fall von PDI-4bF im Vergleich mit PDI muss sich die energetische Lage von $|3\rangle$ relativ zu $|1\rangle$ und $|2\rangle$ jedoch verändern, da sonst beide Raten der Triplettkinetik erniedrigt sein müssten.

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Triplettkinetik kann dazu möglicherweise weitere Rückschlüsse erlauben. M. Haase beobachtete in Experimenten an der Stammverbindung PDI in PMMA eine deutliche Beschleunigung sowohl in der Besetzung als auch der Entvölkerung des Triplettzustandes unter Luft[24]. Dieses Phänomen wird auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückgeführt. Trifft ein durch den Polymerfilm diffundierendes Sauerstoffmolekül auf ein Farbstoffmolekül kann es zu einer Wech-

selwirkung zwischen beiden Molekülen kommen. Einer einfachen Abschätzung nach liegt die Zahl solcher Aufeinandertreffen in der Größenordnung von 10^4 pro Sekunde (vgl. Abschnitt A.2). Die Raten der Intersystemcrossingübergänge liegen bei den meisten betrachteten Derivaten im Bereich von 10^3 s^{-1} bis 10^5 s^{-1} und damit in ähnlichen Größenordnungen wie die Anzahl der Sauerstoff-Farbstoff-Kollisionen. Im Falle einer effektiven Wechselwirkung mit Sauerstoff kann diese daher mit dem Intersystemcrossing in Konkurrenz treten. Abbildung 5.10b illustriert die energetische Lage der beteiligten Zustände des Sauerstoffs. Dieser wechselwirkt in seinem Triplettgrundzustand $^3\Sigma_g^-$ mit den angeregten Farbstoffmolekülen im S_1 - oder T_1 -Zustand. Das Farbstoffmolekül vollzieht dabei einen Intersystemcrossingübergang in den T_1 - beziehungsweise den S_0 -Zustand. Das Sauerstoffmolekül kann durch die Wechselwirkung in einen angeregten Singulettzustand gelangen oder im Grundzustand verbleiben. Insgesamt existieren also vier denkbare Wege zur Wechselwirkung zwischen Farb- und Sauerstoff:



Aus der Literatur ist $\Delta_{31}^{\text{PDI}} = 1,16 \text{ eV}$ bekannt [6]. Mit $\Delta_{12}^{\text{PDI}} = 2,3 \text{ eV}$ (siehe Abbildung 3.4) ergibt sich $\Delta_{23}^{\text{PDI}} = 1,14 \text{ eV}$. Bei beiden Singulett-Triplett-Übergängen des PDI wird also genug Energie frei, um Sauerstoff von $^3\Sigma_g^-$ nach $^1\Delta_g$ anzuregen (siehe Abbildung 5.10b). Die Fähigkeit als Photosensibilisator Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, ist für Perylen schon länger bekannt [145]. PDI-Derivate sind vor allem im Kontext der Photodynamischen Therapie von Tumoren zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff interessant. Erfolgreiche Generierung von Singulett-Sauerstoff ist für PDI-Derivate bekannt, die in *bay*-Position zum Beispiel mit Morpholin- [146], Hydrochinon- [147] oder Maleinsäureimidgruppen [148] substituiert wurden. Eine photosensibilisierende Wirkung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten PDI-Derivate und der unsubstituierten Stammverbindung PDI ist theoretisch möglich,

bisher aber nicht nachgewiesen worden. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist bei allen Derivaten ein Einfluss des Sauerstoffes auf die Triplettkinetik zu erkennen. Die Derivate PDI-4*b*F, PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN zeigen wie die Stammverbindung erhöhte Raten in Anwesenheit von Sauerstoff. Da die Grenzorbitalenergiedifferenz Δ_{12} bei diesen drei Derivaten mit 2,3 eV bis 2,5 eV mindestens genauso groß ist wie bei PDI (vgl. Abbildung 3.4) können die Werte für Δ_{23} und Δ_{31} groß genug sein, damit sie die energetischen Voraussetzungen für eine Wechselwirkung mit Sauerstoff erfüllen. Der experimentelle Befund deckt sich hierin mit den Erwartungen. Unterschiede zwischen PDI und diesen drei Derivaten zeigen sich jedoch bei der Stärke des Sauerstoffeinflusses. Bei PDI wird die Populationsrate des Triplettzustandes k_{23} mit einem Faktor von 8 deutlich stärker erhöht als die Depopulationsrate k_{31} , die lediglich um einen Faktor von 1,8 steigt. Bei den Derivaten ist das Ausmaß der Steigerung der Rate k_{23} mit einem Faktor zwischen 1,2 und 1,8 deutlich geringer. Diese Zahlen bestätigen auch den Eindruck, dass die Histogramme der Raten in Abbildung 5.8 nur gering gegeneinander verschoben sind. Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem angeregten Farbstoffmolekül im S_1 -Zustand scheint bei den Derivaten weniger effektiv zu sein als bei PDI. Die Depopulationsrate k_{31} erfährt bei PDI-4*b*F und PDI-4*o*CN mit einem Faktor von 2,7 beziehungsweise 2,3 eine größer Steigerung als bei PDI, bei PDI-4*o*Br ist sie mit einem Faktor von 1,2 geringer als bei der Stammverbindung. Damit zeigt das bromierte Derivat PDI-4*o*Br bei beiden Raten der Triplettkinetik nur sehr geringen Einfluss von Sauerstoff. Die Verschiebungen der Histogramme in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 ist so klein, dass es fraglich ist, ob sie als signifikant angesehen werden kann. Möglicherweise ist die intrinsisch durch den Schweratomeffekt beschleunigte Relaxation dominierend gegenüber der Wechselwirkung mit Sauerstoff aus der Umgebung, da entweder die Zahl an Farbstoff-Sauerstoff-Aufeinandertreffen nicht ausreicht oder die Effektivität der Farbstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung zu gering ist. Die Anwesenheit von Sauerstoff macht sich dadurch weniger deutlich bemerkbar als bei unsubstituiertem PDI und den übrigen PDI-Derivaten. Bei den beiden Derivaten PDI-4*b*F und PDI-4*o*CN scheint die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Farbstoffmolekül im T_1 -Zustand und Sauerstoff effektiver zu sein als bei unsubstituiertem PDI.

Falls die Relationen in Gleichung 5.14 zutreffen, lässt sich folgern, dass eine Verringerung der Energielücken Δ_{23} und Δ_{31} mit der Tendenz zu weniger effektiven Wechselwirkungen mit Sauerstoff einhergehen. Demnach sollten sich im Fall von PDI-4*b*OPh nach Gleichung 5.12 beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung die Rate k_{23} weniger stark und die Rate k_{31} stärker erhöhen als bei PDI. Die experimentell erhaltenen Daten zeigen jedoch ein deutlich von dieser Erwartung ab-

weichendes, komplexes Verhalten. Sowohl für k_{23} als auch für k_{31} verbreitert sich die Verteilung der Werte beim Übergang von Luft zu Argon. Während in der Verteilung der Rate k_{23} kein Maximum ausgeprägt ist, zeigt die Verteilung der Rate k_{31} deutlich einen bimodalen Charakter mit zwei getrennten Maxima. Dieses unerwartete Verhalten soll im nächsten Abschnitt eingehender betrachtet werden.

Triplettkinetik von PDI-4bOPh unter Luft

Die Verteilung der Rate k_{31} für PDI-4bOPh unter Luft kann gut mit einer Summe aus zwei Gaußfunktionen angenähert werden (siehe Abbildung 5.9), was auf eine bimodale Verteilung bestehend aus zwei sich verschieden verhaltenden Untergruppen innerhalb der Gesamtheit der untersuchten PDI-4bOPh-Moleküle hinweist. Diese beiden Subpopulationen erzeugen eine Verteilung mit zwei Maxima, die im Vergleich zur Verteilung für PDI-4bOPh unter Argon zu höheren beziehungsweise niedrigeren Raten verschoben sind. Um diese Subpopulationen genauer zu betrachten wurde die Lage des Minimums der angepassten Funktion aus Abbildung 5.9, das zwischen beiden Maxima existiert, als Grenzwert definiert. Da dieser Wert identisch zur Lage des Maximums der Verteilung der Werte unter Argon $k_{31} = 2000 \text{ s}^{-1}$ ist, wird durch Sauerstoff die Triplettdepopulation entweder beschleunigt oder verzögert. Die Werte der Rate k_{31} konnten so einer Subpopulation mit beschleunigter ($k_{31} > 2000 \text{ s}^{-1}$) und einer Subpopulation mit verzögerter ($k_{31} < 2000 \text{ s}^{-1}$) Triplettdepopulation zugewiesen werden. Für beide Subpopulationen wurden Verteilungen in Form von Histogrammen aufgestellt. Die erhaltenen Histogramme sind in Abbildung 5.11 dargestellt und können gut durch Gaußfunktionen beschrieben werden. Beide Verteilungen sind klar gegenüber der Verteilung der Werte unter Argon verschoben. Die Verteilung der beschleunigten Raten ist von vergleichbarer Breite wie die Verteilung unter Argon, die Verteilung der verzögerten Raten ist schmaler. Zur näheren Untersuchung der Triplettpopulationsraten wurden die Werte für k_{23} ebenfalls in zwei Subpopulationen aufgeteilt. Maßgeblich für die Einordnung war dabei nicht der Wert von k_{23} selbst, sondern die Zugehörigkeit des aus derselben Korrelation bestimmten Wertes von k_{31} zur Subpopulation der beschleunigten oder verzögerten Triplettdepopulationsraten. Die erhaltenen Subpopulationen der Triplettpopulationsrate k_{23} wurden ebenfalls auf ihre Verteilung hin untersucht. Die resultierenden Histogramme und daran angenäherte Gaußfunktionen sind in Abbildung 5.11 zu sehen.

Aus der vormals breiten Verteilung ohne Maximum sind durch die Aufteilung nach den zugehörigen Werten für k_{31} zwei klar gegeneinander verschobene Verteilungen geworden. Diese sind gegenüber der Verteilung der Werte unter Argon zu höheren

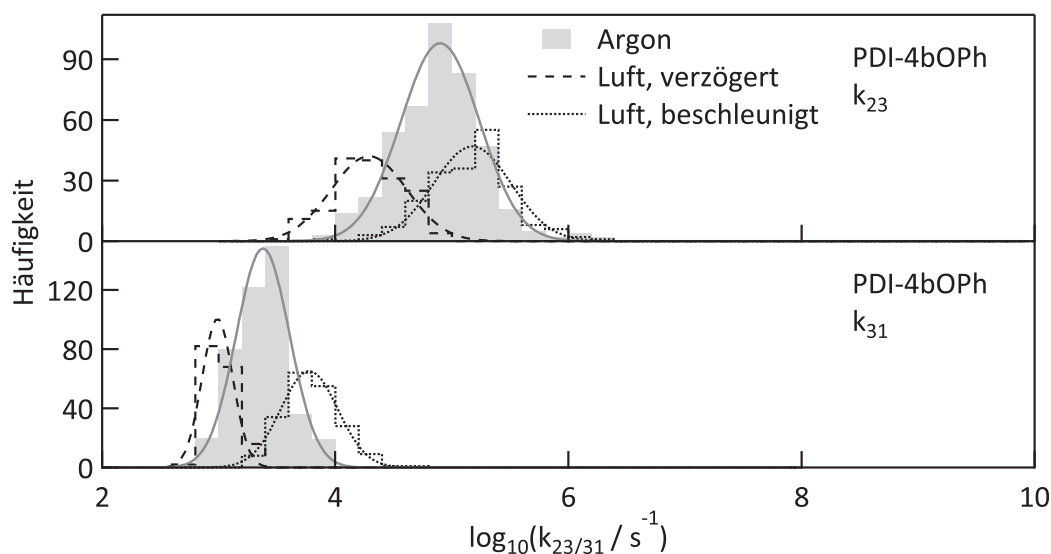


Abbildung 5.11: Verteilungen der Raten zu Population k_{23} und Depopulation k_{31} des Triplettzustandes von PDI-4bOPh. Für die Messungen unter Luft wurden die Werte in Subpopulationen mit beschleunigter (gepunktete Linien) und verzögerter (gestrichelte Linien) Triplettkinetik eingeteilt. Die Verteilungen der Werte unter Argon sind zum Vergleich als graue Flächen eingezeichnet. An sämtliche Histogramme wurden Gaußfunktionen angepasst. Diese sind ebenfalls abgebildet.

und niedrigeren Werten verschoben, analog zu den Verteilungen der Subpopulationen der Triplettdepopulationsrate k_{31} . Die angenäherten Gaußfunktionen sind in der Lage die Verteilungen gut zu beschreiben. Ihre Breite ist jeweils vergleichbar mit der Breite der Verteilung der Werte unter Argon. Die beiden Verteilungen überlappen deutlich im Bereich um $10^{4,5} \text{ s}^{-1}$, weshalb im Histogramm aller Werte keine Maxima ausgeprägt sind (siehe Abbildung 5.8). Die aus den angepassten Gaußfunktionen bestimmten Lagen der Maxima und die Breiten der Verteilungen aus Abbildung 5.11 sind in Tabelle 5.12 gesammelt.

Das Ergebnis, dass nach der Sortierung der k_{23} -Werte nach den bimodal verteilten k_{31} -Werten die k_{23} -Werte ebenfalls als bimodal verteilt beschrieben werden können, lässt einen Zusammenhang zwischen den beiden Parametern vermuten. Um zu prüfen, ob ein solcher Zusammenhang der Raten besteht, wird die Korrelation der Werte von k_{23} und k_{31} untersucht. In Abbildung 5.12 ist jeweils der dekadische Logarithmus beider Werte, die aus der selben Fluoreszenzintensitätskorrelationsfunktion bestimmt wurden, als Streudiagramm gegeneinander aufgetragen. Als quantitatives Maß für die Stärke der Korrelation zweier Größen x und y kann der Korrelationskoeffizient r nach Pearson herangezogen werden. Dieser ist allgemein definiert gemäß:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.19)$$

Mit den Mittelwerten

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{und} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (5.20)$$

r kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Wobei $r = 1$ eine perfekt positive, $r = -1$ eine perfekt negative Korrelation bedeuten. Für vollkommen unkorrelierte Werte resultiert $r = 0$.

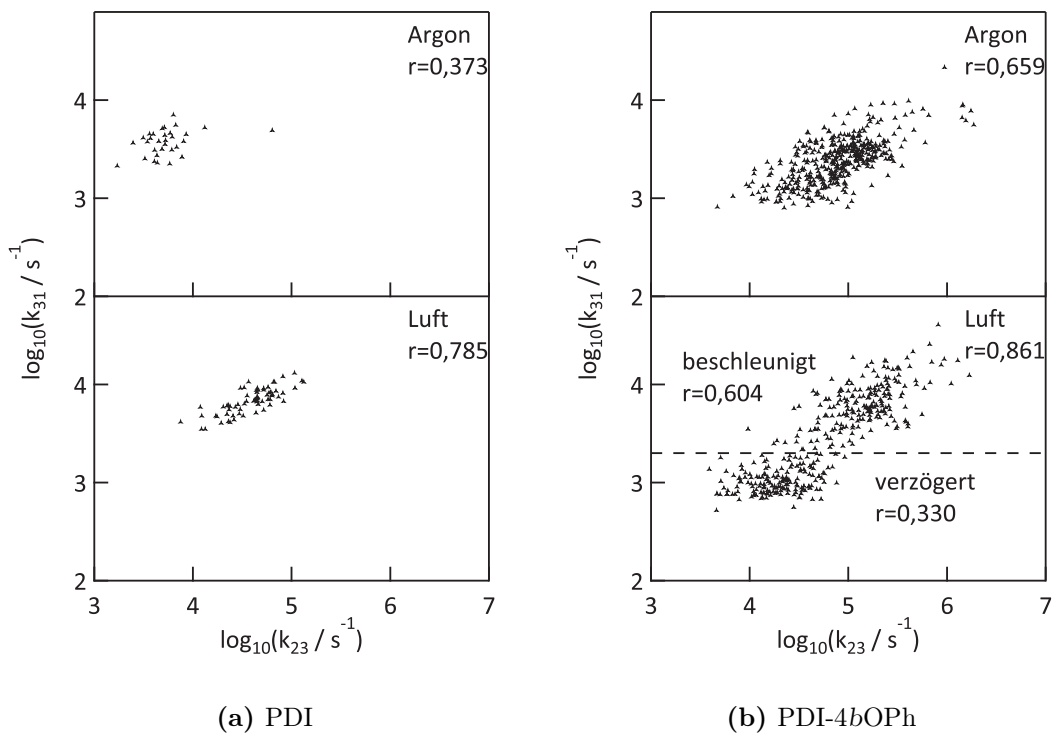


Abbildung 5.12: Streudiagramme zur Untersuchung der Korrelation der Raten der Triplettkinetik von (a) PDI (Daten zur Verfügung gestellt von M. Haase [24]) und (b) PDI-4bOPh. Die dekadischen Logarithmen von k_{31} und k_{23} sind gegeneinander aufgetragen. Die gestrichelte Linie in der Auftragung der Werte aus den Messungen von PDI-4bOPh unter Luft markiert die Grenze ($k_{31} = 2000 s^{-1}$) zwischen den beiden Subpopulationen mit verzögerter beziehungsweise beschleunigter Triplettkinetik. In der Abbildung ist der Korrelationskoeffizient r sowohl für alle Werte unter Luft als auch für die beiden Subpopulationen von PDI-4bOPh unter Luft sowie für alle Werte unter Argon angegeben.

Im Streudiagramm in Abbildung 5.12b zeigen die Raten von PDI-4bOPh sowohl für Argon als auch für Luft positive Korrelationen: Je höher die Triplettpopulationsrate k_{23} ist desto höher ist auch die Triplettdepopulationsrate k_{31} . Für die Werte unter Luft scheint die Korrelation stärker zu sein als für die Werte unter Argon. Die Werte für den Korrelationskoeffizienten r stützen diesen Befund mit $r = 0,659$ für die Werte unter Argon und $r = 0,861$ für die Werte unter Luft. Zum Vergleich wurde zur Stammverbindung PDI unter Verwendung der Werte aus der Arbeit von M. Haase [24] ebenfalls ein Streudiagramm erstellt (siehe Abbildung 5.12a). Dieses zeigt für die Werte unter Luft ebenfalls eine positive Korrelation mit $r=0,785$. Für die Werte unter Argon ist dagegen keine klare Korrelation sichtbar. Der Korrelationskoeffizient liegt bei $r=0,373$ und deutet damit lediglich auf eine schwach positive Korrelation hin. Allerdings ist die statistische Unsicherheit hierin bedingt durch die geringe Anzahl an verwendeten Werten ($n=31$) relativ hoch. Hinweise auf bimodale Verteilungen lassen sich in der Auftragung für PDI weder unter Argon noch unter Luft beobachten. Im Streudiagramm von PDI-4bOPh in Abbildung 5.12b dagegen wird das unterschiedliche Verhalten in Abhängigkeit der Probenumgebung abgebildet. Die Auftragung der Raten, die unter Luft ermittelt wurden, zeigt klar zwei Bereiche mit einer erhöhten Dichte an Einträgen bei Werten von k_{31} , die größer oder kleiner als 2000 s^{-1} sind. Im Bereich von $k_{31} \approx 2000 \text{ s}^{-1}$ (gestrichelte Linie in Abbildung 5.12b) ist die Dichte an Einträgen deutlich geringer. Die Subpopulation mit beschleunigter Triplettkinetik unter Luft zeigt im Streudiagramm eine Punktwolke, deren Korrelationskoeffizient mit $r = 0,604$ ähnlich ist wie im Streudiagramm der Werte unter Argon. Bei der Subpopulation mit verzögerter Triplettkinetik unter Luft scheint die Korrelation der Raten deutlich schwächer zu sein ($r = 0,330$). Zudem ist die zugehörige Punktwolke am Rand zu niedrigen Triplettdepopulationsraten k_{31} im Vergleich zu dem Streudiagramm der Subpopulation mit beschleunigter Triplettkinetik deutlich schärfer begrenzt. Insgesamt stützt diese Auftragung die These, dass die beiden Subpopulationen der beschleunigten beziehungsweise verzögerten Triplettkinetik auf unterschiedliches Verhalten der PDI-4bOPh-Moleküle zurückzuführen ist.

Die beiden Subpopulationen haben mit 46% zu 54% (vgl. Tabelle 5.12) annähernd gleichen Anteil an den berücksichtigten Korrelationen unter Luft. Die Subpopulation der beschleunigten Triplettkinetik weist im Vergleich mit den Werten unter Argon eine um einen Faktor 1,6 erhöhte Triplettpopulationsrate k_{23} auf; die Triplettdepopulationsrate k_{31} ist um einen Faktor 3 erhöht. Damit zeigt die Subpopulation der beschleunigten Triplettkinetik ein Verhalten, das mit dem der beiden Derivate PDI-4bF und PDI-4oCN vergleichbar und mit Hilfe der Energiedifferenzrelationen in den Gleichungen 5.11 und 5.12 erklärbar ist. Die Subpopulation mit verzögerter

Tabelle 5.12: Triplettkinetik von PDI-4bOPh. Aufgeführt sind die aus den angepassten Gaußfunktionen (siehe Abbildung 5.11) bestimmten Raten zur Population k_{23} und Depopulation k_{31} des Triplettzustandes sowie aus entsprechenden Verteilungen in gleicher Weise bestimmte Werte der Intersystemcrossing-quantenausbeute Y_{ISC} und Triplettlebensdauer τ_T . σ^* steht als Maß für die Breite der Verteilungen. Unter Luft wurden die Werte zwei Subpopulationen mit verzögerter oder beschleunigter Triplettkinetik (siehe Text) zugeteilt. Die Anzahl der berücksichtigten Korrelationsfunktionen ist ebenfalls angegeben.

	Argon	Luft	
		verzögert	beschleunigt
$k_{23,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$	9,1	2,0	15
$\sigma_{k_{23,Max}}^*$	1,89	2,11	2,15
$Y_{ISC,Max} / 10^{-5}$	44	11	82
$\sigma_{Y_{ISC,Max}}^*$	2,06	2,10	2,16
$k_{31,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$	0,2	0,1	0,6
$\sigma_{k_{31,Max}}^*$	1,69	1,35	1,76
$\tau_{T,Max} / 10^{-6} \text{ s}$	416	1011	165
$\sigma_{\tau_{T,Max}}^*$	1,68	1,37	1,74
Anzahl Korrelationen	428	169	200

Triplettkinetik zeigt eine um den Faktor 4,6 erniedrigte Rate k_{23} und eine um einen Faktor 2 erniedrigte Rate k_{31} . Der Einfluss des Sauerstoffes scheint in diesem Fall im Gegensatz zu den übrigen Derivaten auf die Triplettpopulationsrate stärker zu sein als auf die Triplettdepopulationsrate. Eine Verzögerung der Triplettkinetik durch Sauerstoff wurde nicht erwartet und kann bisher auch nicht erklärt werden.

In der Literatur wird von einer bimodalen Verteilung der Emissionsmaxima bei Messungen an einzelnen PDI-4bOPh-Molekülen in Zeonex (Polynorbonen) unter Luft mit Maxima bei 574 nm und 598 nm berichtet, die auf unterschiedliche Konformationen der PDI-4bOPh-Moleküle zurückgeführt werden [110]. Aus der Untersuchung der Verteilung der Emissionsmaxima aus den Messungen im Rahmen dieser Arbeit gibt es keinen Hinweis auf eine bimodale Verteilung (vgl. Abschnitt 5.2.1). Da es sich bei den dabei betrachteten Spektren um Mittelungen über möglichst viele Einzelspektren handelt, die in den meisten Fällen längere Beobachtungszeiten abdecken als die berechneten Korrelationen, könnte dabei eine schwach ausgeprägte Bimodalität mit sehr dicht liegenden Maxima übersehen worden sein. Um auszuschließen, dass eine solche bimodale Verteilung in Korrelation mit der Triplettkinetik existiert, wurden die Emissionsspektren bestimmt, die zur gleichen Zeit aufgenommen worden waren, wie die korrelierten Bereiche der Fluoreszenzintensitätszeitspuren. Die Lage des Emissionsmaximums dieser Spektren wird zum einen auf ihre Verteilung

hin untersucht und zum anderen auf eine mögliche Korrelation mit der Triplettdepopulationsrate k_{31} . Die resultierenden Graphen sind in Abbildung 5.13 zu sehen.

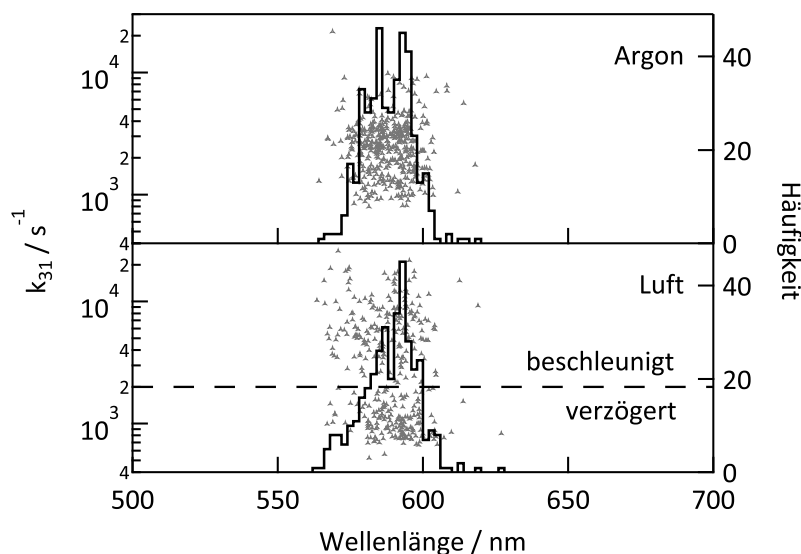


Abbildung 5.13: Untersuchung der Lage der Emissionsmaxima einzelner PDI-4bOPh-Moleküle im Zusammenhang mit ihrer Triplettkinetik. Zu sehen ist die Verteilung der Emissionsmaxima der Spektren der korrelierten Bereiche aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren unter Luft und Argon in Form von Histogrammen (schwarzen Linien, rechte Ordinate). Zusätzlich ist der dekadische Logarithmus der Triplettdepopulationsrate k_{31} als Streudiagramm gegen die Lage des Emissionsmaximums im korrelierten Zeitbereich aufgetragen (graue Dreiecke, linke Ordinate). Der Grenzwert zwischen den beiden Subpopulationen mit verzögerter bzw. beschleunigter Triplettkinetik unter Luft ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

Da die separate Analyse der Emissionsmaxima der beiden Subpopulationen keine signifikant verschiedenen Verteilungen ergibt, wird hier nur die Verteilung der Emissionsmaxima aller berücksichtigten Korrelationsfunktionen betrachtet. Das Histogramm für die Werte unter Luft ist zwar etwas breiter als das entsprechende Histogramm unter Argon und weist eine geringere Symmetrie auf, aber die Histogramme der Emissionsmaxima der korrelierten Zeitbereiche zeigen beide keine bimodalen Tendenzen. Außerdem entsprechen beide Histogramme hinsichtlich ihrer spektralen Lage der Verteilung der Lage der Maxima der mittleren Emissionsspektren aus Abbildung 5.7. Das Vorliegen einer bimodalen Verteilung ähnlich, wie in der Literatur kann daher ausgeschlossen werden. Dort wurde das Vorhandensein zweier Maxima auf die unterschiedlichen Übergangsenergien von PDI-4bOPh in zwei verschiedenen Konformationen (gestreckt/ gefaltet, vgl. Abbildung 3.7) zurückgeführt. Entweder liegen die Moleküle in den Messungen im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich mit den Experimenten aus der Literatur auf Grund des anderen Matrixpolymers alle in sehr

ähnlicher Konformation vor oder die Matrix-Farbstoff-Wechselwirkungen gleichen die Unterschiede zwischen den einzelnen Konformationen stärker aus. Außerdem müsste ein solcher Effekt auch bei den Messungen unter Argon auftreten, da sich die Übergangsenergie nicht durch die Anwesenheit von Sauerstoff verändern sollte. Anhand des Streudiagramms lässt sich zudem kein Zusammenhang zwischen der Lage des Emissionsmaximums und der Triplettdepopulationsrate k_{31} erkennen. Sowohl die Werte unter Argon als auch die Werte der beiden Subpopulationen unter Luft ergeben unkorrelierte, breit gestreute Punktwolken. Eine analoge Abbildung unter Verwendung der Triplettpopulationsrate k_{23} , die im Anhang (vgl. Abbildung A.3) zu finden ist, weist die gleichen Charakteristika auf. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten S_1 -Zustand und dem Grundzustand S_0 scheint keine Rolle dafür zu spielen, ob sich die Triplettkinetik unter Luft beschleunigt oder verzögert.

Eine Korrelation des Strukturparameters S (vgl. Gleichung 5.5) der Emissionsspektren mit der Triplettdepopulationsrate offenbart ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen den Größen und die Verteilung von S ist zudem nicht bimodal und unabhängig von der Probenumgebung (vgl. Abbildung A.4). Unter der Annahme, dass der Parameter S auch für einzelne Moleküle ein Maß für die Verdrillung des PDI-Gerüsts ist [110], lässt sich aus den erhobenen Daten kein bestimmter Einfluss der Geometrie des Farbstoffgerüsts auf die Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit Sauerstoff extrahieren. Über die beiden Arten der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und angeregten PDI-4bOPh-Molekülen, die ursächlich für die beiden Subpopulationen in der Triplettkinetik sind, lässt sich aus den Resultaten bis hierher zusammenfassen und schließen:

- Beide Ausprägungen wurden mit nahezu gleicher Häufigkeit gefunden (siehe Tabelle 5.12). Die Wahrscheinlichkeit für Beschleunigung oder Verzögerung ist also ähnlich.
- Das Zustandekommen der Subpopulation mit beschleunigter Triplettkinetik ist analog zu dem Verhalten der übrigen PDI-Derivate erklärbar und kann damit auf die in Gleichung 5.15 bis Gleichung 5.18 beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Farb- und Sauerstoff zurückgeführt werden.
- Moleküle mit verzögerter Triplettkinetik zeigen keine Unterschiede zu Molekülen mit beschleunigter Triplettkinetik bezüglich Lage und Form der Emissionsspektren. Daher muss die emittierende Spezies in beiden Fällen gleich sein, ein Einfluss des Ausmaßes der Verdrillung des PDI-Gerüsts und der Konformation der Phenoxy-Gruppen ist nicht erkennbar.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Daten lässt sich kein eindeutiger

Hinweis auf die Ursache für die verzögerte Triplettkinetik mancher PDI-4bOPh-Moleküle gewinnen. Ein Zusammenhang mit den verschiedenen möglichen Konformationen liegt jedoch nahe, da PDI-4bOPh das einzige betrachtete Derivat ist bei dem die Substituenten derart unterschiedliche Orientierungen einnehmen können. Nach quantenchemischen Rechnung unterscheiden sich diese Konformere in ihren Übergangsenergien [115], was einen Einfluss auf die Lage des Emissionsspektrums haben muss. Dieser Einfluss konnte in den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Das legt den Schluss nahe, dass die konformationsbedingten Energieunterschiede von der Verbreiterung der Verteilung durch von Molekül zu Molekül stark variierenden Wechselwirkungen mit der umgebenden Polymermatrix überdeckt werden. Die Veränderung, die der Sauerstoff bewirkt und in deren Folge die Raten k_{23} und k_{31} kleiner werden, muss also vor allem die Peripherie des Moleküles betreffen ohne das PDI-Gerüst stark zu beeinflussen. Möglicherweise können die aromatischen Phenoxy-Substituenten von Sauerstoff alle oder teilweise oxidiert werden, so dass das entstehende Photoprodukt sich anhand von Spektren kaum von der nicht oxidierten Spezies unterscheiden lässt aber Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen erschwert sind. Wahrscheinlicher ist aber, dass Korrelationsfunktionen zu Zeitspuren von Molekülen mit erniedrigten Raten unter Argon nicht auswertbar waren und diese Subpopulation im Histogramm der Werte unter Argon deshalb nicht zu sehen ist. Die Vorgehensweise bei der Auswahl der Zeitbereiche in den Fluoreszenzintensitätszeitspuren, in denen Korrelationsfunktionen berechnet wurden, spielt möglicherweise ebenfalls eine Rolle. Es wurden nur Zeitbereiche ausgewählt, in denen es zu keinen abrupten Änderungen der Fluoreszenzintensität kam (vgl. Abschnitt 4.2). Für Moleküle mit stark erniedrigten Raten, deren Triplettlebensdauer sich der zur Aufnahme der Fluoreszenzintensitätszeitspur verwendeten Binzeit von 5 ms annähert, könnte der Aufenthalt im Triplettzustand eine solche Intensitätsänderung bewirkt haben, die eine Nichtberücksichtigung in der Untersuchung der Triplettkinetik zur Folge hatte. Dies könnte auch eine Erklärung dafür sein, dass die Punktwolke der Werte der Subpopulation mit verzögerter Triplettkinetik unter Luft am Rand zu niedrigen Werten für die Triplettdepopulationsrate k_{31} schärfer begrenzt wirkt als an ihren anderen Rändern, an denen sie diffus begrenzt ist.

5.2.3 Photoblinken

Die in Abschnitt 5.2.2 behandelten Singulett-Triplett-Übergänge rufen Unterbrechungen der Emission von Fluoreszenzlicht im Mikrosekundenbereich hervor. Diese

Phasen ohne Emission sind damit zu kurz um direkt in den Fluoreszenzintensitätszeitspuren beobachtet zu werden. Das Phänomen, das in diesem Abschnitt betrachtet werden soll, verursacht deutlich längere Unterbrechungen in der Fluoreszenzemission bis in den Bereich mehrerer Sekunden. In den Fluoreszenzintensitätszeitspuren fällt das Signal beim Übergang vom emittierenden in den nicht emittierenden Zustand sprunghaft auf das Niveau des Untergrundes ab. Kehrt das Molekül in den emittierenden Zustand zurück, ist ein entsprechend sprunghaftes Ansteigen des Signals zu sehen. Dadurch ist die Extraktion der Zeiten in denen das Molekül Licht emittiert (An-Zeiten) oder kein Licht emittiert (Aus-Zeiten) direkt aus den Zeitspuren möglich. Die Vorgehensweise dabei und die Analyse der erhaltenen Daten ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. Die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt und besprochen.

Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen und Potenzgesetzkoeffizienten der An- und Aus-Zeiten

Es wurden alle Zeitspuren in der Auswertung berücksichtigt, die mindestens einen reversiblen Übergang in den nicht emittierenden Aus-Zustand zeigten. In Tabelle 5.13 sind die Anzahl dieser Moleküle und ihr Anteil an allen untersuchten Molekülen zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Übersicht über die Anzahl an blinkenden Molekülen und deren Anteil in Bezug auf alle aus den Experimenten an den vierfach substituierten PDI-Derivaten analysierten Moleküle. Die verwendete Anregungswellenlänge λ_{exc} sowie die durchschnittliche Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand pro blinkendem Molekül (*times per molecule*) $\langle \text{TpM} \rangle$ und die an einem einzelnen Molekül maximal beobachtete Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand TpM_{Max} ist ebenfalls angegeben.

	Atmosphäre	PDI					
		-4bOPh	-4bF	-4bBr	-4oBr	-4oCN	
$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$		488	532	488	488	488	488
Anzahl	Argon	124	64	109	96	112	122
	Luft	141	60	83	93	125	81
Anteil / %	Argon	77	60	60	55	63	35
	Luft	60	33	53	59	52	23
$\langle \text{TpM} \rangle$	Argon	6,9	4,8	3,6	4,5	4,6	1,9
	Luft	3,4	3,5	2,3	2,4	2,1	2,0
TpM_{Max}	Argon	104	35	24	42	18	10
	Luft	21	23	19	10	7	9

Unter Argon zeigten PDI-4bOPh-Moleküle bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm am häufigsten Photoblinken mit der höchsten durchschnittlichen Anzahl

an An- und Aus-Zeiten pro Molekül (*times per molecule*) $\langle \text{TpM} \rangle$ und dem höchsten Wert von an einem einzelnen Molekül beobachteten reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand TpM_{Max} . Unter Anregung mit energieärmeren Licht der Wellenlänge 532 nm verringern sich sowohl Anteil an blinkenden Molekülen als auch die mittlere und maximale Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten. Das fluoriierte Derivat PDI-4bF und die beiden bromierten Derivate PDI-4bBr und PDI-4oBr zeigen ähnlich große Anteile an blinkenden Molekülen, wie PDI-4bOPh bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm. Die mittlere Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten ist bei den bromierten Derivaten im Mittel identisch und größer als bei PDI-4bF ohne allerdings die Werte von PDI-4bOPh zu erreichen. Bei dem Derivat mit den Cyanogruppen PDI-4oCN trat Photoblinken am wenigsten oft mit der geringsten mittleren Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten pro Molekül auf. Die maximale Anzahl an beobachteten Übergängen bewegt sich für die vier Derivate in einem Bereich zwischen 10 und 42. Für die genauen Verteilungen von TpM sei an dieser Stelle auf den Anhang A.4 verwiesen. Unter Luft ist der Anteil an blinkenden Molekülen in allen Fällen geringer als unter Argon und auch sowohl die mittlere als auch die maximale Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten pro Molekül nimmt von Argon zu Luft hin ab. Ausnahmen von diesem Verhalten zeigen PDI-4bBr mit einem leicht steigendem Anteil an blinkenden Molekülen und PDI-4oCN mit einer leicht erhöhten Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten pro Molekül beim Übergang von Argon zu Luft. Bei beiden Ausnahmen kann jedoch nicht von signifikanten Unterschieden der Werte unter Luft und Argon gesprochen werden. Der Anteil an blinkenden Molekülen sowie die mittlere Anzahl an beobachteten An- und Aus-Zeiten pro Molekül liegt unter Luft für PDI-4bF, PDI-4bBr und PDI-4oBr bei vergleichbaren Werten. PDI-4oCN zeigt, wie unter Argon, deutlich seltener Photoblinken als die übrigen Derivate. Das Verhalten von PDI-4bOPh unter Luft ist erneut abhängig von der Anregungswellenlänge. Die energiereichere Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm führt auch unter Luft zu einem höheren Anteil an blinkenden Molekülen als die Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm. Die mittlere Anzahl der beobachteten Zeiten pro Molekül ist allerdings bei beiden Wellenlängen vergleichbar. Die maximale Anzahl an beobachteten Übergängen in den Aus-Zustand bewegt sich unter Luft in einem Bereich zwischen 7 und 23. Sie unterscheidet sich damit von Derivat zu Derivat weniger stark als unter Argon. Die Abnahme von $\langle \text{TpM} \rangle$ und TpM_{Max} beim Übergang von Argon zu Luft wird möglicherweise durch schnelleres Photobleichen der Farbstoffe unter Luft (vgl. Abschnitt 5.2.4) verursacht.

Da die große Mehrheit der Moleküle für eine statistische Auswertung nicht genug

reversible Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand zeigten, wurden die An- und Aus-Zeiten aller Moleküle, die unter den selben Bedingungen untersucht worden waren, zu einem Ensemble zusammengefasst und in ihrer Gesamtheit analysiert. Die erhaltenen Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(t_{\text{An/Aus}})$ sind in den Abbildungen 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 und 5.18 zusammen mit den nach Gleichung 4.16 angepassten Geraden gezeigt. Die aus den extrahierten An- und Aus-Zeiten nach der MLE-Methode (Gleichung 4.17) bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der An- und Aus-Zeiten der PDI-4bOPh-Moleküle in Abbildung 5.14 erstrecken sich in allen Fällen über mehr als fünf Größenordnungen mit Zeiten zwischen der zeitlichen Auflösung von 5 ms bis hin zu mehr als 100 s. Bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm konnten An-Zeiten sogar im Bereich um 1000 s beobachtet werden. Die Verteilungen der Aus-Zeiten lassen sich unter beiden Probenumgebungen für beide verwendeten Anregungswellenlängen gut durch die angenäherten Geraden beschreiben. Für die Verteilungen der An-Zeiten bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm (Abbildung 5.14c und 5.14d) gilt dies ebenfalls uneingeschränkt. In den Verteilungen der An-Zeiten bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm zeigen sich Abweichungen von einem linearen Verlauf. Die unter Argon erhaltenen Zeiten (Abbildung 5.14a) weisen im Bereich von Zeiten um 10 s geringfügig höhere Werte in der Wahrscheinlichkeitsdichte als nach Gleichung 4.16 beschrieben auf. Die unter Luft erhaltenen Zeiten (Abbildung 5.14d) zeigen in demselben Bereich ebenfalls Abweichungen von der angepassten Gerade hin zu höheren Werten. Dazu kommt ein schnelleres Absinken der Wahrscheinlichkeitsdichte als durch die Gerade beschrieben im Bereich langer Zeiten von mehr als 100 s. In allen vier dargestellten Graphen besitzt die an die Verteilung der Aus-Zeiten angenäherte Gerade eine größere Steigung als die an die Verteilung der An-Zeiten angenäherte Gerade. Die bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm bestimmten Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen weisen im Vergleich mit den entsprechenden Verteilungen, die bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm bestimmt wurden, eine etwas größere Streuung der Werte auf. Dieser Befund ist wahrscheinlich auf die deutlich geringere Anzahl an verwendeten Zeiten zurückzuführen und hat keine physikalische Ursache.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der Aus-Zeiten einzelner PDI-4bF-Moleküle in Abbildung 5.15 erstrecken sich über etwa 5 Größenordnungen im Zeitbereich zwischen 5 ms und 100 s. Die zugehörigen Verteilungen der An-Zeiten erreichen auch Zeiten über 100 s. Die Verteilung der An-Zeiten unter Luft ist dabei nur über vier

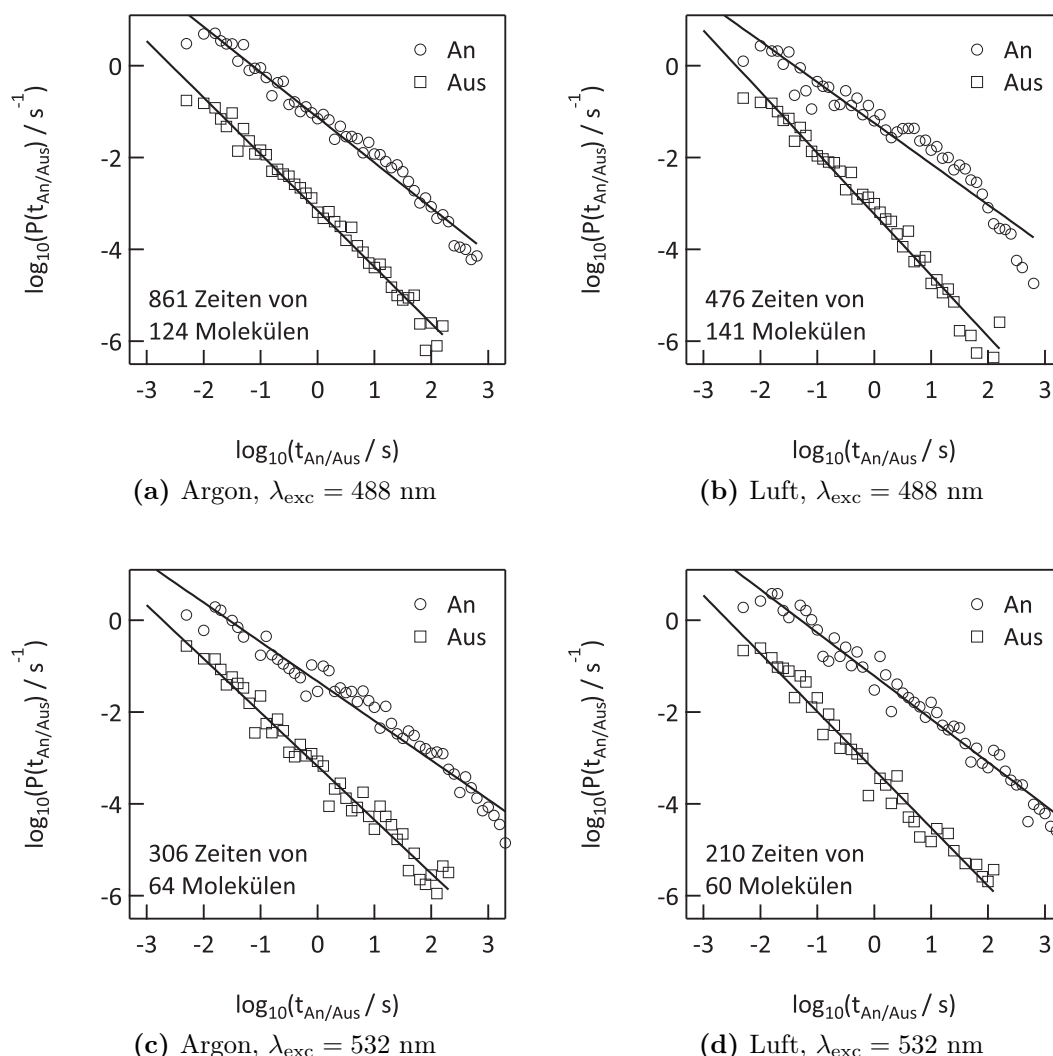


Abbildung 5.14: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von PDI-4bOPh-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) und Anregungswellenlängen λ_{exc} (488 nm, 532 nm). Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

Größenordnungen in der Wahrscheinlichkeitsdichte gestreckt. Eine Beschreibung der Verteilungen durch die angenäherten Geraden ist in allen vier Fällen gut möglich, lediglich die Verteilung der An-Zeiten unter Argon zeigt im Bereich langer Zeiten eine Abweichung hin zu niedrigeren Werten. In der Verteilung der An-Zeiten unter Luft ist eine entsprechende Abweichung möglicherweise durch die stärkere Streuung der Werte verdeckt. Sowohl unter Argon als auch unter Luft fallen die Verteilungen

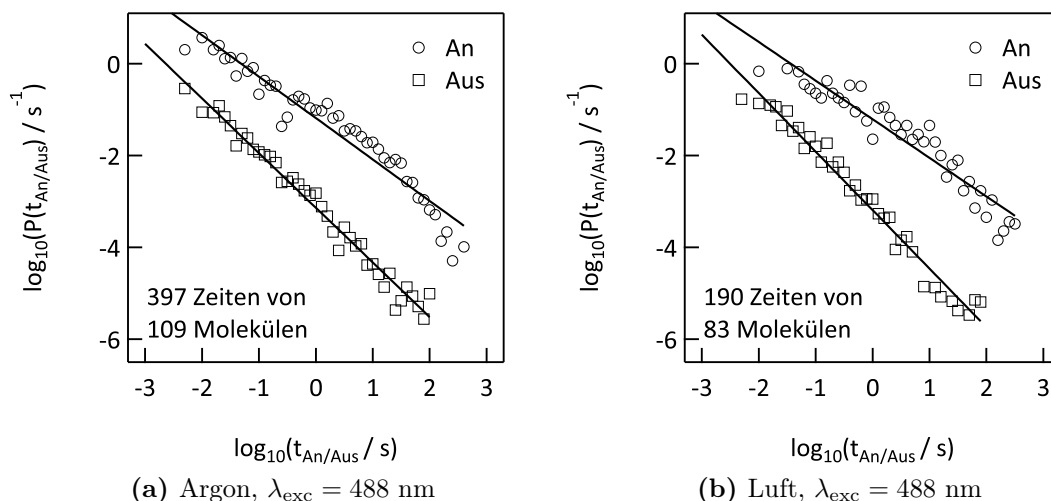


Abbildung 5.15: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{An/Aus}$ von PDI-4bF-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 488 nm. Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

der Aus-Zeiten schneller ab als die Verteilungen der An-Zeiten.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der An- und Aus-Zeiten einzelner PDI-4bBr-Moleküle in Abbildung 5.16 erstrecken sich über etwa vier Größenordnungen in einem Zeitbereich von 5 ms bis etwa 100 s. Unter Luft ließen sich auch An-Zeiten von mehreren Hundert Sekunden beobachten. Die Verteilungen der Aus-Zeiten bei der Probenumgebungen lassen sich gut durch die angenäherten Geraden beschreiben. Die Verteilungen der An-Zeiten zeigen Abweichungen. Während die Verteilung der An-Zeiten unter Argon (Abbildung 5.16a) nur eine leichte Abweichung zu kleineren Werten im Bereich langer Zeiten, wie bereits bei PDI-4bOPh und PDI-4bF beobachtet, erkennen lässt, zeigt die Verteilung der An-Zeiten unter Luft (Abbildung 5.16b) einen deutlich gekrümmten Verlauf im Bereich von 1 s bis 100 s. Durch diese Krümmung ist es fraglich, ob die Verteilung der An-Zeiten unter Luft durch eine Gerade zutreffend beschrieben werden kann. Für die Verteilung der An-Zeiten unter Argon ist diese Beschreibung möglich, da die Abweichungen als gering betrachtet werden können. Auch im Fall von PDI-4bBr fallen die Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten der Aus-Zeiten steiler ab als die Verteilungen der entsprechenden An-Zeiten.

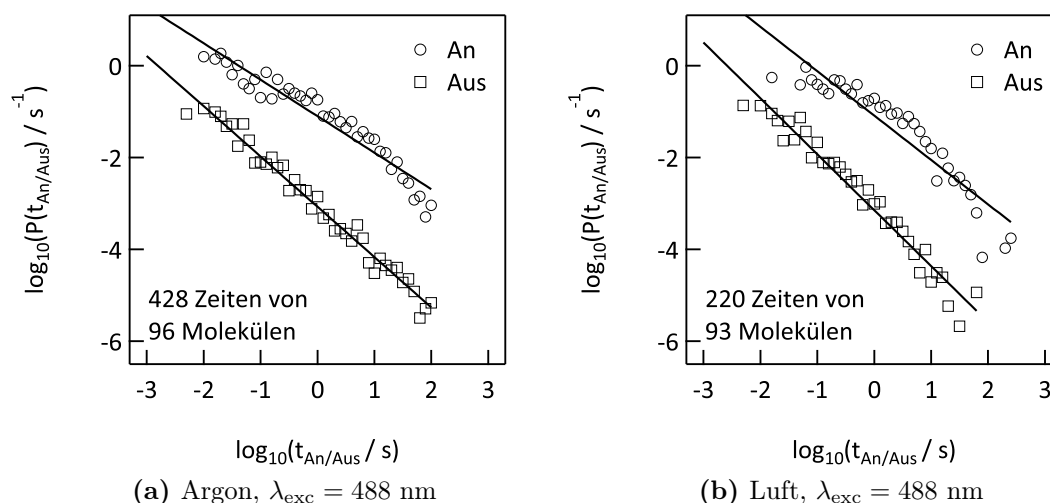


Abbildung 5.16: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von PDI-4bBr-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 488 nm. Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der An- und Aus-Zeiten der Ensembles an PDI-4oBr-Molekülen in Abbildung 5.17 erstrecken sich alle über mehr als vier Größenordnungen. Die Verteilung der Aus-Zeiten unter Argon über etwas mehr als fünf Größenordnungen. Unter Argon wurden sowohl An- als auch Aus-Zeiten von einer Dauer über 100 s beobachtet (siehe Abbildung 5.17a), unter Luft waren alle beobachteten An- und Aus-Zeiten kürzer als 100 s (siehe Abbildung 5.17b). Die Beschreibung der Verteilungen durch die angepassten Geraden gelingt für die Werte der Aus-Zeiten und die der An-Zeiten unter Argon. Die Verteilung der An-Zeiten unter Luft weist einen gekrümmten Verlauf für Zeiten über 1 s auf und kann daher nur unzureichend durch eine Gerade beschrieben werden. Die Verteilung der An-Zeiten unter Argon zeigt dagegen nur die bereits bekannten leichten Abweichungen im Bereich langer Zeiten. Damit ähnelt der Befund für PDI-4oBr dem für das anderen bromierte Derivat PDI-4bBr. Wie bei allen bisher beschriebenen Fällen fallen auch für PDI-4oBr die Verteilungen der Aus-Zeiten steiler ab als die der An-Zeiten.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Aus-Zeiten der PDI-4oCN-Moleküle unter Argon in Abbildung 5.18a erstreckt sich über 5 Größenordnungen und einen Zeitbereich von 5 ms bis über 100 s. Die Verteilung der zugehörigen An-Zeiten erstreckt

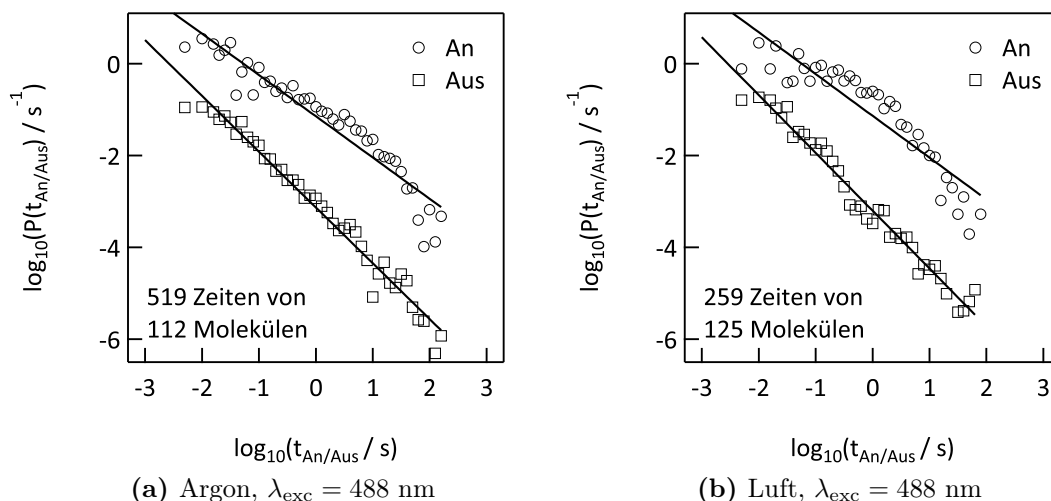


Abbildung 5.17: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von PDI-4oBr-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 488 nm. Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

sich dagegen nur über weniger als vier Größenordnungen und Zeiten unter 100 s. Die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten unter Luft in Abbildung 5.18b erstrecken sich beide über etwas mehr als vier Größenordnungen und einen Zeitbereich von 5 ms bis unter 100 s. Während die Beschreibung der Verteilungen der Aus-Zeiten mittels der angepassten Geraden in beiden Fällen gelingt, zeigen die Verteilungen der An-Zeiten sowohl unter Luft als auch unter Argon einen gekrümmten Verlauf. Eine Beschreibung dieser Verteilungen durch Geraden ist dadurch nicht möglich.

Für die Aus-Zeiten unter Argon werden Werte für m_{Aus} zwischen 1,23 und 1,26 erhalten. Dieser Bereich liegt leicht über dem Wert für unsubstituiertes PDI mit 1,20. Die Verteilungen der Aus-Zeiten der Derivate fallen also schneller ab als die Verteilung der Aus-Zeiten von PDI. Das bedeutet, dass längere Aus-Zeiten bei Messungen an den Derivaten eine geringere Wahrscheinlichkeit besitzen als bei Messungen an PDI. Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung erhöhen sich die m_{Aus} -Werte der PDI-Derivate und liegen in einem Bereich von 1,26 bis 1,31. Der Wert für PDI steigt auf 1,32 an. Die Verhältnisse kehren sich also um, lange Aus-Zeiten sind unter Luft bei den Derivaten mit etwas höherer Wahrscheinlichkeit zu beobachten als bei PDI. Die Anwesenheit von Sauerstoff scheint sich bei PDI stärker auszuwirken

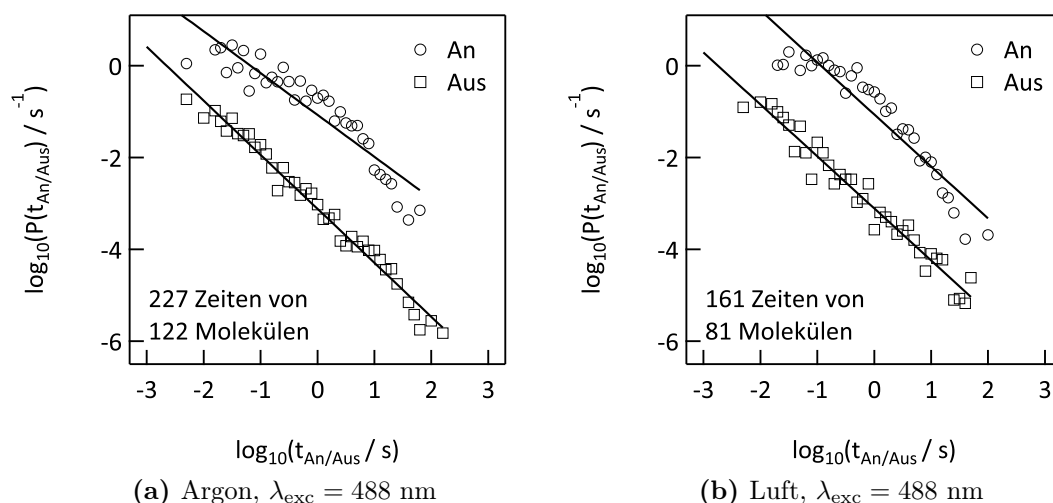


Abbildung 5.18: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von PDI-4oCN-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 488 nm. Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 5.14 gesammelt.

als bei seinen Derivaten. Für alle Farbstoffe fällt die Wahrscheinlichkeitsdichte der Aus-Zeiten unter Luft schneller ab, womit lange Aus-Zeiten seltener zu beobachten sind. Sauerstoff scheint demnach die Depopulation des Aus-Zustandes zu unterstützen. Die Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten der An-Zeiten weisen in vier Fällen einen gekrümmten Verlauf auf und können nicht durch eine Gerade gemäß eines Potenzgesetzes beschrieben werden. Die Bestimmung der Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} nach Gleichung 4.17 ist zwar mathematisch möglich, aber da unsicher ist, ob ein Potenzgesetz eine zutreffende Beschreibung der Verteilungen darstellt, wird in der Diskussion nicht auf die m_{An} -Werte dieser Zeiten zurückgegriffen. Konkret sind die Verteilungen der An-Zeiten von PDI-4bBr, PDI-4oBr und PDI-4oCN unter Luft sowie die Verteilung der An-Zeiten von PDI-4oCN unter Argon betroffen. In Tabelle 5.14 sind diese Werte deshalb in runden Klammern angegeben. Die übrigen Werte für m_{An} unter Argon liegen in einem Bereich von 1,12 bis 1,18 und streuen damit um den Wert für unsubstituiertes PDI mit 1,17. Beim Übergang von Argon zu Luft ändern sich die Werte für m_{An} mit höchstens $\pm 0,02$ ähnlich gering wie bei PDI mit $+0,01$. Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Umgebung der Moleküle scheint keine signifikante Auswirkung auf die Verteilung der An-Zeiten auszuüben. Ein Einfluss von Sauerstoff auf den Übergang vom An- in den Aus-Zustand ist in den hier be-

Tabelle 5.14: Übersicht über die mittels MLE-Methode nach Gleichung 4.17 aus den Ensembles aller An- und Aus-Zeiten bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} für die untersuchten PDI-Derivate und deren Fehler σ_m . Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für die Stammverbindung PDI aus der Dissertation von M. Haase angegeben [24]. Die Werte, die aus Zeiten bestimmt wurden, deren Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung einen gekrümmten Verlauf aufweist, stehen in runden Klammern. Die verwendete Anregungswellenlänge λ_{exc} sowie die Anzahl an berücksichtigten Zeiten ist ebenfalls angegeben. Die Stammverbindung wird mit PDI-H bezeichnet.

	Atmosphäre	PDI						
		-H [24]	-4bOPh	-4bF	-4bBr	-4oBr	-4oCN	
$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$		488	488	532	488	488	488	488
m_{An}	Argon	1,17	1,16	1,12	1,15	1,18	1,16	(1,19)
	Luft	1,18	1,14	1,14	1,16	(1,19)	(1,19)	(1,28)
$\sigma_{m_{\text{An}}}$	Argon		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Luft		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
m_{Aus}	Argon	1,20	1,26	1,26	1,25	1,23	1,25	1,24
	Luft	1,32	1,30	1,30	1,30	1,27	1,31	1,26
$\sigma_{m_{\text{Aus}}}$	Argon		0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
	Luft		0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Anzahl	Argon		861	306	397	428	519	227
Zeiten	Luft		476	210	190	220	259	161

schriebenen Experimenten nicht zu erkennen. Der Vergleich von m_{An} mit m_{Aus} liefert in allen Fällen sowohl unter Argon als auch unter Luft einen größeren Wert für den Koeffizienten der Aus-Zeiten. Die An-Zeiten sind im Mittel länger als die Aus-Zeiten. Die Moleküle verbringen mehr Zeit im An- als im Aus-Zustand. Dieser Trend konnte bereits in Studien an einem Tetraphenoxy-PDI auf Glas und einem Trimer des selben Farbstoffes in PMMA unter Luft [59] sowie bei Untersuchungen von unsubstituiertem PDI in PMMA sowohl unter Argon und Luft bei Raumtemperatur [24] als auch bei kryogenen Temperaturen [63] beobachtet werden. Das ähnliche Verhalten der untersuchten PDI-Derivate untereinander und im Vergleich mit PDI sowie die sehr ähnlichen Werte für m_{An} und m_{Aus} sind Hinweise auf einen gemeinsamen fundamentalen Mechanismus, dem die Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand unabhängig von Art der Substituenten und Substitutionsmuster folgen.

Diskussion der Ergebnisse

Photoblinken tritt bei allen untersuchten Derivaten unabhängig von Probenumgebung und Anregungswellenlänge auf. Die An- und Aus-Zeiten verteilen sich über

einen weiten Zeitbereich beginnend bei 5 ms bis hin zu mehreren Hundert Sekunden. Damit stehen die hier vorgestellten Experimente in einer Reihe mit zahlreichen Studien zum Photoblinken von Perylendiimid und seinen Derivaten [23, 24, 58, 59, 61–64] in denen von ähnlichem Photoblinken berichtet wird. Die Natur und der Weg zur Besetzung des Dunkelzustandes ist bis dato nicht aufgeklärt. Es wird jedoch übereinstimmend angenommen, dass das angeregte PDI-Molekül einen Ladungsträger emittiert und danach in einer radikalionischen Spezies vorliegt. Der emittierte Ladungsträger, entweder ein Elektron e^- oder ein Loch h^+ , wird in der Umgebung durch die Matrix stabilisiert. Für den Farbstoff Rhodamin-6G in Polyvinylalkohol konnte die Bildung eines Radikales in Folge von optischer Anregung durch Elektronenspinresonanzmessungen nachgewiesen werden [55]. Es wird davon ausgegangen, dass das Farbstoffmolekül im Triplettzustand unter Bildung eines Radikalanions ein Elektron aus der Umgebung aufnimmt. Die Situation der Perylendiimidderivate in PMMA ist als Energieniveauschema in Abbildung 5.19 skizziert.

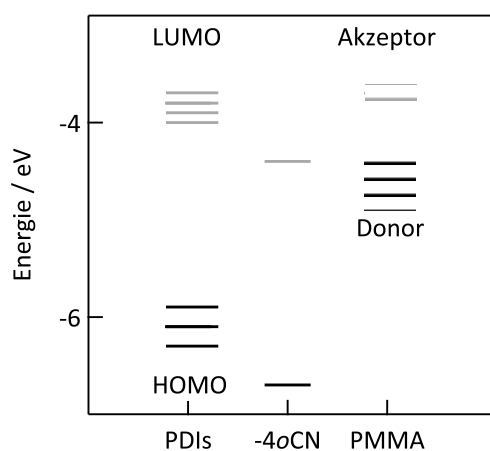


Abbildung 5.19: Energieniveauschema zur Erklärung des Photoblinkens (nach [23]). Die Grenzorbinaleenergien von HOMO (schwarze Linien) und LUMO (graue Linien) der untersuchten PDI-Derivate sind dargestellt (vgl. Abbildung 3.4). Die Werte von PDI-4*b*F, PDI-4*b*O*Ph*, PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br wurden dabei gegen die selbe Position der Abszisse (PDIs) aufgetragen, da sie sehr ähnlich sind. PDI-4*o*CN zeigt deutlich niedrigere Grenzorbinaleenergien und wurde zur besseren Abgrenzung daneben eingezeichnet (-4*o*CN). Der Energiebereich in dem durch Kontaktladungsexperimente [149] Fallenzuständen des Matrixpolymers PMMA, die Elektronen abgeben (Donor, schwarze Linien) oder aufnehmen (Akzeptor, graue Linien) können, festgestellt wurden ist durch einige exemplarische Energieniveaus angedeutet.

In dem Matrixpolymer PMMA wurden durch Kontaktladungsexperimente sowohl Elektronenakzeptor- als auch Elektronendonorzustände (Lochakzeptorzustände) nachgewiesen [149], die als Fallenzustände für den vom Farbstoff ausgesendeten Ladungs-

träger dienen können. Die energetische Lage der Elektronenakzeptorzustände ist mit den Energien der LUMOs der untersuchten PDI-Derivate mit Ausnahme von PDI-4oCN, das energetisch tiefer liegende Grenzorbitale aufweist, vergleichbar. Die Elektronendonorzustände liegen energetisch zwischen den Grenzorbitalen der Farbstoffe. Befindet sich ein Farbstoffmolekül im angeregten Zustand ist die Bildung eines negativ geladenen Radikalanions durch Aufnahme eines Elektrons (Abgabe eines Loches) aus einem Donorzustand der Matrix in das HOMO theoretisch möglich. Die Abgabe des Elektrons aus dem LUMO des angeregten Moleküls an einen Akzeptorzustand des Polymers würde zu einem positiv geladenen Radikalkation führen. Hoogenboom *et al.* schlossen aus Experimenten an einem PDI-4bOPh-Trimer in PMMA auf die Bildung der kationischen Spezies [58] als Dunkelzustand. Ergebnisse aus Messungen am nächst höheren Homologen des PDI Terrylendiimid in PMMA, die eine Abhängigkeit des Photoblinkens von der gewählten Anregungswellenlänge offenbarten, wurden von Haase *et al.* ebenfalls auf die Bildung des Radikalkations zurückgeführt [23, 24]. Da in diesen Studien für TDI und PDI ähnliche Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen für die An-Zeiten mit vergleichbaren Werte für m_{An} gefunden wurden, wird auch für PDI die Bildung des Radikalkations beim Übergang in den Aus-Zustand angenommen. Die energetisch ebenfalls mögliche Bildung des Radikalanions (vgl. Abbildung 5.19) kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden [23]. Zur Besetzung des Aus-Zustandes wird das in Abschnitt 2.1.5 (siehe Abbildung 2.6) vorgestellte Modell vorgeschlagen.

Der Besetzung des Dunkelzustandes geht darin ein Übergang des Moleküles in einen höher angeregten Triplettzustand voraus. Voraussetzungen für einen $T_N \leftarrow T_1$ -Übergang sind zum einen eine Übergangsenergie, die durch das verwendete Laserlicht aufgebracht werden kann und zum anderen eine ausreichend lange Lebensdauer τ_T des T_1 -Zustandes im Vergleich zur Rate der Triplett-Triplett-Absorption k_N . Außerdem ist es günstig, wenn das Verhältnis der Raten zu Population und Depopulation des T_1 -Zustandes k_{23}/k_{31} möglichst groß ist, was bedeutet, dass eine effektive Besetzung eines relativ langlebigen T_1 -Zustandes stattfindet. In Folge dessen wäre die Wahrscheinlichkeit für einen $T_N \leftarrow T_1$ -Übergang und damit auch die Wahrscheinlichkeit zum Erreichen eines Dunkelzustandes größer als bei einem kleinen Verhältnis der Raten k_{23} zu k_{31} . Da für das Ensemble von PDI in Lösung das Triplett-Absorptionsspektrum [150] in Bezug auf die spektrale Lage nahezu vollständig mit dem Singulettabsorptionsspektrum überlappt [23] kann die erste Voraussetzung für alle Wellenlängen, die Fluoreszenz von PDI anregen, als erfüllt angesehen werden. Der Absorptionskoeffizient der Triplett-Triplett-Übergänge ϵ_T liegt im gesamten Bereich des Spektrums bei Werten in der gleichen Größenordnung, wie der Absorpti-

onskoeffizient der Singulett-Singulett-Übergänge (siehe Abbildung 5.1). Die resultierende Anregungsrate für die Triplett-Triplett-Absorption k_N sollte also mit der Anregungsrate der Singulett-Singulett-Absorption nach Gleichung 2.10 vergleichbar sein und damit im Bereich von 10^6 s^{-1} liegen. Die Rate zur Depopulation des Triplettzustandes T_1 von PDI k_{31}^{PDI} liegt im Bereich von 10^3 s^{-1} , was zu einer Triplettlebensdauer im Bereich von Hunderten Mikrosekunden führt (siehe Tabelle 5.10). Damit kann auch die zweite Voraussetzung zur Besetzung höher angeregter Triplettzustände T_N als erfüllt angesehen werden. Das Verhältnis der Triplettraten k_{23} zu k_{31} beträgt 1,3 unter Argon und 5,7 unter Luft. Zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten PDI-Derivaten sind bisher keine Triplett-Triplett-Absorptionsspektren bekannt. Auf Grund der ähnlichen Geometrie des PDI-Gerüsts und der vergleichbaren Form der Ensembleabsorptionsspektren in Abbildung 5.1 wird für die Derivate PDI-4bF, PDI-4oBr und PDI-4oCN ein Triplettabsorptionsspektrum erwartet, dass in seiner vibronischen Struktur dem Triplettabsorptionsspektrum von PDI ähnelt. Diese Erwartung lässt sich nicht zwingend auf die Derivate PDI-4bBr und PDI-4bOPh ausweiten, da deren Geometrie auf Grund des verdrillten PDI-Gerüsts eine andere ist. Für ein in *bay*-Position chloriertes PDI-Derivat, das ebenfalls ein verdrilltes PDI-Gerüst besitzt, wurde in Chlorbenzol ein Triplettabsorptionsspektrum mit einer anderen Struktur gefunden [151]. Des Weiteren lässt sich nicht sagen, ob und in welchem Bereich die Spektren für Singulett- und Triplettabsorption überlappen. Auf Grund der Verhältnisse bei PDI [150] und den chlorierten PDI-Derivaten [151] wird aber von einer wenigstens teilweisen Überlappung beider Absorptionsspektren ausgegangen. Die Anregungsrate der Triplettabsorption k_N hängt dabei maßgeblich vom Wert des Absorptionskoeffizienten ϵ_T bei der verwendeten Anregungswellenlänge ab und kann damit von Derivat zu Derivat variieren. Die Triplettlebensdauern der Derivate PDI-4bF, PDI-4bOPh und PDI-4oCN liegen sowohl unter Argon als auch unter Luft in der gleichen Größenordnung, wie bei der Stammverbindung PDI (siehe Tabelle 5.10). Die Triplettlebensdauer von PDI-4oBr ist zwar deutlich kürzer, kann bei effektiver Triplettabsorption jedoch ausreichend sein. Das Verhältnis der Raten zu Population und Depopulation des T_1 -Zustandes berechnet aus den Werten in den Tabellen 5.9, 5.10 und 5.12 ist in Tabelle 5.15 aufgelistet.

Die Derivate zeigen stets ein größeres k_{23}/k_{31} -Verhältnis als unsubstituiertes PDI. Demnach sind die Voraussetzungen zur Besetzung höher angeregter Triplettzustände T_N durch Triplettabsorption auch bei den PDI-Derivaten gegeben. Die teilweise deutlichen Unterschiede in Triplettlebensdauer und Verhältnis der Raten k_{23}/k_{31} scheinen sich allerdings nicht stark auf die Verteilungen der An-Zeiten auszuwirken, da die erhaltenen Werte für m_{An} sich nicht signifikant unterscheiden (siehe Tabelle

Tabelle 5.15: Übersicht über das Verhältnis der Triplettpopulationsrate k_{23} zur Triplettdepopulationsrate k_{31} der untersuchten PDI-Derivate und Stammverbindung PDI. Die Werte wurden aus den Daten der Tabellen 5.9, 5.10 und 5.12 berechnet.

	Atmosphäre	PDI				
		-H	-4oCN	-4bOPh	-4oBr	-4bF
k_{23}/k_{31}	Argon	1,3	11	46	76	107
	Luft	5,7	6,2	23 ⁶	98	70

5.14). Die Verteilung der An-Zeiten im System PDI-Derivate in PMMA muss daher stärker von der Umgebung der einzelnen Moleküle und dem Übergang vom höher angeregten Triplettzustand T_N zum Dunkelzustand D dominiert werden als von den Eigenschaften der einzelnen PDI-Derivate. Die Verteilungen der Aus-Zeiten scheinen auch keinem merklichen Einfluss der Substituenten zu unterliegen. Die Werte von m_{Aus} hängen nur von der Probenumgebung ab, sie zeigen keine signifikanten Unterschiede unter den einzelnen Farbstoffen.

Es existieren allerdings deutliche Unterschiede in Bezug auf die Häufigkeit mit der Photoblinken bei den verschiedenen Derivaten beobachtet werden kann, wie aus Tabelle 5.13 ersichtlich ist. Eine mögliche Erklärung kann die Tendenz der einzelnen Derivate zu irreversiblen Photobleichen sein. Je anfälliger ein Derivat gegenüber Photobleichen ist desto größer ist die Konkurrenz zwischen reversiblen und irreversiblen Übergängen in einen nicht fluoreszierenden Zustand. Ein effektiver werdendes Photobleichen müsste also sowohl den Anteil an blinkenden Molekülen als auch die Anzahl an beobachteten Zeiten (TpM) verringern, da die Moleküle früher nach Beginn der Messung irreversibel modifiziert würden. Dadurch ließe sich auch der Einfluss des Sauerstoffs auf den Anteil der blinkenden Moleküle und die Anzahl an beobachteten Zeiten pro Molekül erklären, da bekannt ist, dass Photobleichen durch die Anwesenheit von Sauerstoff begünstigt wird. Weiteren Aufschluss dazu kann die Analyse des Photobleichens geben, die in Abschnitt 5.2.4 behandelt wird. Die Unterschiede in der Häufigkeit des Photoblinkens von PDI-4bOPh in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge können möglicherweise auf eine stark unterschiedlich effektive Triplettabsorption bei den beiden verwendeten Anregungswellenlängen zurückgeführt werden. Falls Singulett- und Triplettabsorption nicht in ihrem kompletten Spektralbereich überlappen ist es möglich, dass trotz effektiver Absorption im Singulettgrundzustand S_0 keine Absorption im Triplettzustand T_1 stattfindet. Eine solche Situation ist von M. Haase für Terrylendiimid (TDI) beschrieben worden

⁶Es ist ein Mittelwert aus den Verhältnissen von verzögerter und beschleunigter Triplettkinetik angegeben, da sich beide Werte nicht signifikant unterscheiden.

[23, 24]. Während TDI unter Anregung mit Licht der Wellenlänge 520 nm Photoblinken ähnlich wie bei PDI zeigt, tritt dieses Phänomen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 647 nm nicht mehr auf, obwohl Fluoreszenz effektiv angeregt wird. Bei PDI-4bOPh wird Photoblinken durch die Änderung der Anregungswellenlänge von 488 nm zu 532 nm zwar anteilig bei signifikant weniger Molekülen beobachtet, aber nicht vollständig unterdrückt. In Abbildung 5.20 wird die Situation an Hand des Ensembleabsorptionsspektrums von PDI-4bOPh zusammen mit dem Triplettabsorptionsspektrum von PDI⁷ aus der Literatur [150] illustriert.

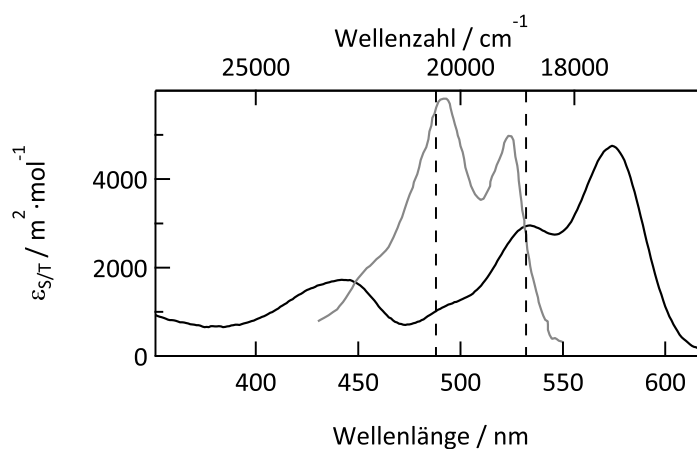


Abbildung 5.20: Singulettabsorptionsspektrum von PDI-4bOPh in Toluol (schwarz, vgl. Abbildung 5.1) und Triplettabsorptionsspektrum von PDI in Acetonitril (grau, aus [150]). Es ist der molare, dekadische Absorptionskoeffizient ϵ gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die in den einzelmolekülspektroskopischen Experimenten an PDI-4bOPh verwendeten Anregungswellenlängen von 488 nm und 532 nm sind durch gestrichelte Linien markiert.

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass durch Änderungen der spektralen Lage der Spektren leicht eine Situation entstehen kann, in der bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm keine Absorption aus dem T_1 -Zustand mehr stattfindet. An dieser Stelle sei betont, dass das dargestellte Triplettabsorptionsspektrum von PDI nur eine grobe Annahme darstellt, die das entsprechende Spektrum von PDI-4bOPh möglicherweise sowohl in Bezug auf die spektrale Lage als auch die vibronische Struktur falsch beschreibt und lediglich zur Veranschaulichung der Argumentation dient. In weiteren Untersuchungen des Photoblinkens am System PDI-4bOPh in PMMA könnte diese Annahme gestützt oder widerlegt werden. Bei Verwendung einer Anregungswellenlänge größer als 532 nm sollte Photoblinken noch seltener oder im Extremfall gar nicht mehr zu beobachten sein. Besonders interessant wäre die Untersuchung desselben Moleküls mit verschiedenen Wellenlängen, da bei Zutreffen des

⁷Das Triplettabsorptionsspektrum von PDI-4bOPh ist zur Zeit nicht bekannt.

vorgestellten Modells sich das Photoblinken in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ändern sollte.

Neben dem erhöhten Anteil an blinkenden Molekülen bei PDI-4*b*OPh, angeregt mit Licht der Wellenlänge 488 nm, fällt in Tabelle 5.13 auf, dass bei PDI-4*o*CN im Vergleich zu den übrigen Derivaten deutlich seltener Photoblinken beobachtet werden konnte. Dieser Befund ist möglicherweise auf die sehr niedrige Energie der Grenzorbitale (siehe Abbildung 3.4) zurückzuführen. Dadurch muss beim Übergang in den Dunkelzustand zur Bildung eines Radikalkations eine höhere Energiebarriere überwunden werden, was diese Übergänge weniger wahrscheinlich machen würde. Im Gegensatz zu den übrigen Derivaten befindet sich das LUMO von PDI-4*o*CN dagegen energetisch in einem Bereich, der auch die Bildung eines Radikalanions durch Aufnahme eines Elektrons von den Donorzuständen des Matrixpolymers theoretisch ermöglicht. Ebenso könnte das Photoblinken in Konkurrenz mit im Vergleich zu den übrigen untersuchten Farbstoffen sehr effektivem Photobleichen stehen und dadurch seltener zu beobachten sein. Der Austausch des Matrixpolymers PMMA gegen ein anderes Polymer mit energetisch niedriger liegenden Donor/Akzeptor-Zuständen, wie zum Beispiel Polystyrol [149], könnte einen Ansatzpunkt für zukünftige Experimente zur Aufklärung des Photoblinkens von PDI-4*o*CN darstellen.

5.2.4 Photobleichen

Im Gegensatz zur Triplettkinetik und dem Photoblinken (vgl. Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.2.3) stellt das Photobleichen einen irreversiblen Übergang in einen nicht emittierenden Zustand dar. Das Farbstoffmolekül wird dabei so modifiziert, dass es entweder keine Strahlung mehr absorbiert oder die aufgenommene Energie effektiv durch strahlungslose Prozesse wieder abgibt ohne zu fluoreszieren. Photobleichen limitiert damit die Zeitspanne, in der ein Farbstoffmolekül als Emitter von Licht in Anwendungen zur Verfügung steht. Als Kenngröße zur Quantifizierung der Stabilität eines Fluoreszenzfarbstoffes unter optischer Anregung wird die Anzahl an bis zum Photobleichen emittierten Photonen N_{Em} und die daraus abgeleitete Größe der Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} (vgl. Gleichung 4.20) verwendet. Je größer N_{Em} ist umso stabiler ist der Farbstoff.

Die Quantenausbeute des Photobleichens ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon das letzte ist, das vor dem Photobleichen emittiert wird. Ein Farbstoff ist umso stabiler, je geringer diese Wahrscheinlichkeit ist. Während ein guter Fluoreszenzfarbstoff eine möglichst hohe Fluoreszenzquantenausbeute Y_f zeigen soll-

te ist für die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} also ein möglichst niedriger Wert wünschenswert.

Die Bestimmung von N_{Em} und Y_{bl} aus den Messdaten ist in Abschnitt 4.4 beschrieben.

Ergebnisse zur Quantenausbeute des Photobleichens

In den durchgeführten Messungen wurden einzelne Moleküle so lange beobachtet bis das Photobleichen eintrat⁸. Für sämtliche untersuchten Moleküle der PDI-Derivate PDI-4bOPh, PDI-4bF, PDI-4bBr, PDI-4oBr und PDI-4oCN werden N_{Em} und Y_{bl} ⁹ bestimmt und auf ihre Verteilung hin untersucht. Die erhaltenen Histogramme der Quantenausbeute des Photobleichens sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Zur Bestimmung der Maxima dieser Histogramme werden Gaußfunktionen verwendet, die ebenfalls in der Abbildung zu sehen sind. Die Werte der PDI-4bOPh-Moleküle, die kein Bleichen zeigten, werden in der Abbildung zwar dargestellt, jedoch nicht in der Bestimmung des Maximums der Verteilung berücksichtigt. Diese Werte stellen nur eine obere Grenze für Y_{bl} dar und spiegeln so nicht die tatsächliche Stabilität der nicht geblichenen Moleküle wider.

Die Histogramme der Quantenausbeute des Photobleichens erstrecken sich in den meisten Fällen über etwa drei Größenordnungen. Das Histogramm von Y_{bl} für PDI-4oBr unter Argon ist deutlich breiter und deckt vier Größenordnungen ab, das für PDI-4bOPh unter Argon bei $\lambda_{exc} = 532$ nm ist mit etwa zwei Größenordnungen weniger breit. Alle Histogramme sind monomodal und lassen sich gut durch die angepassten Gaußkurven beschreiben. Die Histogramme von PDI-4bOPh zeigen bei beiden verwendeten Anregungswellenlängen eine leichte Asymmetrie. Diese wird durch die begrenzte Messzeit verursacht, da die stabilsten Moleküle nicht bis zum Bleichen beobachtet wurden. Während der Anteil an nicht geblichenen Molekülen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm sehr gering ist und sich die Histogramme unter Berücksichtigung dieser Moleküle nicht signifikant verändern, ergibt sich für die Ergebnisse aus den Messungen unter Verwendung der längerwelligen Lichtquelle ein zusätzlicher Beitrag im Bereich niedriger Quantenausbeuten des Photobleichens. Die aus den Histogrammen bestimmten Werte (vgl. Tabelle 5.16) dürften daher im Fall der Anregungswellenlänge 532 nm stärker vom wahren Wert abweichen, als bei den

⁸Bei einigen sehr stabilen PDI-4bOPh-Molekülen wurde die Messung abgebrochen, ohne dass Photobleichen auftrat (vgl. Abschnitt 3.4.2).

⁹Zur Berechnung der Y_{bl} -Werte von PDI-4oCN wurde der Wert der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} aus den Ensemblemessungen in Chloroform verwendet.

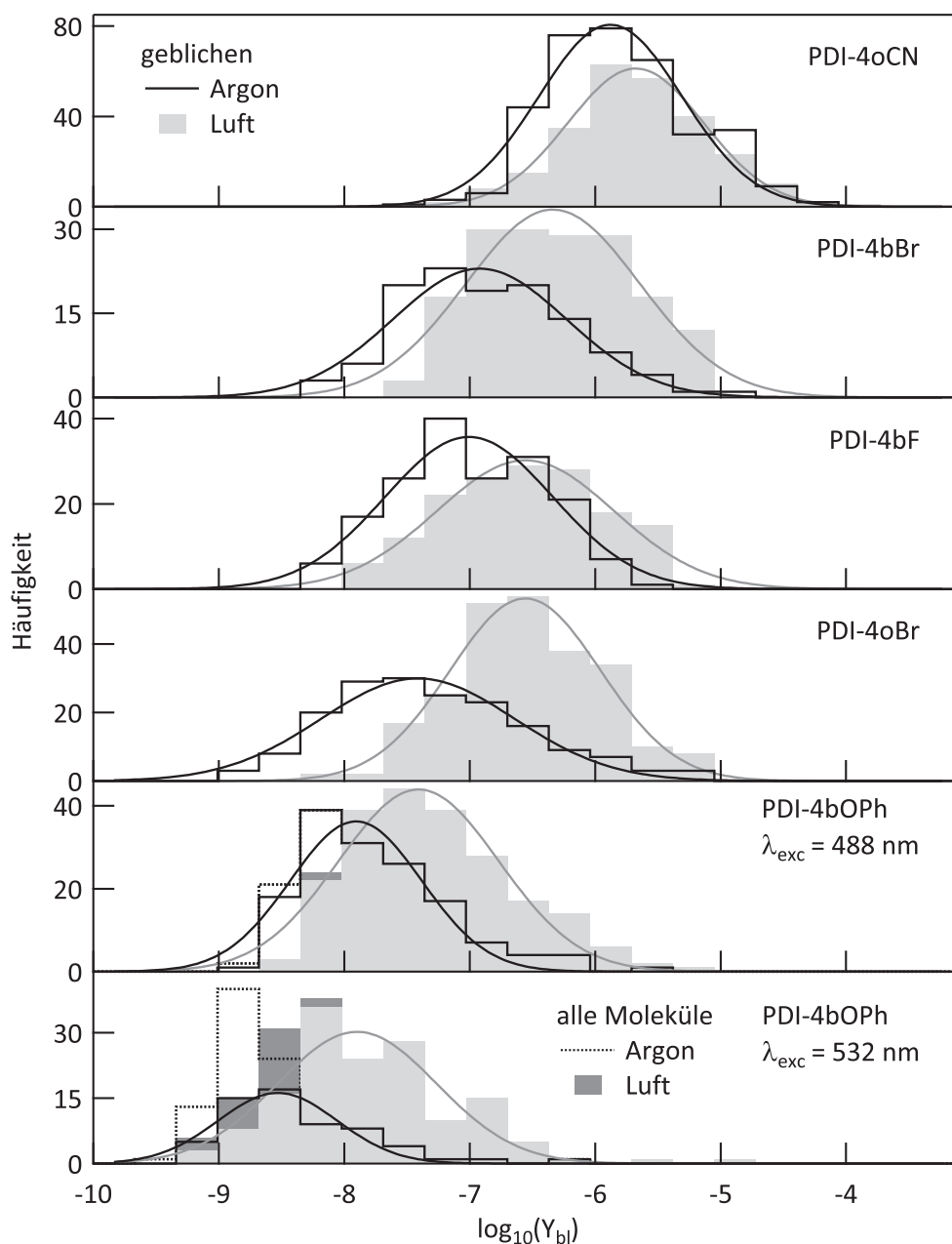


Abbildung 5.21: Ergebnisse zur Analyse des Photobleichens. Die Verteilungen der Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} der untersuchten PDI-Derivate unter Argon (schwarz) und Luft (grau) sind als Histogramme dargestellt. Zur Bestimmung der Maxima der Verteilungen angenäherte Gaußfunktionen sind ebenfalls eingezeichnet. Die dadurch erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst. Für PDI-4bOPh sind die Werte zu allen Molekülen (geblichen und nicht geblichen), mit Hilfe von gepunkteten Linien (Argon) und dunkelgrauen Balken (Luft) als zusätzliche Histogramme im Hintergrund eingetragen. Der Teil dieser Histogramme, der nicht von den Histogrammen der geblichenen Moleküle verdeckt wird, gibt den Beitrag der nicht geblichenen Moleküle an.

übrigen Derivaten. Im Fall der Anregungswellenlänge 488 nm sollte die Abweichung auf Grund des geringen Anteils an nicht geblichenen Molekülen vernachlässigbar gering sein.

Unter Argon weist das Cyanoderivat PDI-4oCN die höchsten Werte für Y_{bl} und damit die geringste Photostabilität auf. Die beiden in *bay*-Position substituierten Derivate PDI-4bBr und PDI-4bF folgen mit vergleichbaren Verteilungen bei geringeren Werten für Y_{bl} . Das in *ortho*-Position bromierte Derivat PDI-4oBr zeigt eine etwas höhere Photostabilität mit geringeren Werten für Y_{bl} . Das stabilste Derivat mit den niedrigsten Werten für Y_{bl} ist PDI-4bOPh. Dabei steigt die Stabilität des Phenoxyderivates weiter an, wenn die Anregungswellenlänge von 488 nm auf 532 nm geändert wird. Dies wird zusätzlich durch den dabei wachsenden Anteil an Molekülen, die kein Bleichen zeigten, dokumentiert.

Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung verschieben sich in allen untersuchten Fällen die Verteilungen von Y_{bl} zu größeren Werten. Damit nimmt in Anwesenheit von Sauerstoff die Stabilität aller untersuchten Farbstoffe ab. Dieser Befund entspricht den Erwartungen, da der begünstigende Einfluss von Sauerstoff auf das Photobleichen von Farbstoffmolekülen bereits in anderen Studien beobachtet wurde [24, 67, 93]. Das Ausmaß der Verschiebung ist von Derivat zu Derivat unterschiedlich groß. Dadurch werden für PDI-4bBr, PDI-4bF und PDI-4oBr unter Luft Histogramme erhalten, die sich in ihrer Lage kaum unterscheiden. Das Derivat mit den Phenoxysubstituenten PDI-4bOPh besitzt auch unter Luft eine deutlich größere Stabilität, die sich bei Wechsel der Anregungswellenlänge von 488 nm zu 532 nm weiter erhöht. PDI-4oCN ist auch unter Luft das am wenigsten stabile PDI-Derivat. Die durch die angepassten Gaußfunktionen bestimmten Maxima und Breiten der Verteilungen sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst. Die Anzahl an in den Histogrammen berücksichtigten Molekülen ist ebenso angegeben, wie der Anteil an untersuchten Molekülen, die Photobleichen zeigten.

Die Zahlen belegen die in den Histogrammen beobachteten Trends. PDI-4bOPh emittiert unter Argon die meisten Photonen bis zum Photobleichen und weist die niedrigsten Werte für Y_{bl} auf. Zusätzlich wird in der Auswertung die Photostabilität durch die Nichtberücksichtigung der stabilsten Moleküle, die kein Bleichen zeigten, geringer eingeschätzt als sie tatsächlich ist. Dabei ist die Photostabilität von PDI-4bOPh bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 532 nm deutlich größer als bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm. Sowohl die Quantenausbeute des Photobleichens als auch der Anteil der geblichenen Moleküle ist bei 532 nm geringer. Damit ist PDI-4bOPh stabiler als unsubstituiertes PDI bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen [24]. Die Stabilität der übrigen Derivate ist im Vergleich zur

Tabelle 5.16: Übersicht über die Ergebnisse aus der Analyse des Photobleichens. Für die untersuchten Farbstoffe sind die Anzahl an emittierten Photonen N_{Em} sowie die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} angegeben. Die Werte wurden aus den Verteilungen in Abbildung 5.21 durch angepasste Gaußfunktionen ermittelt. σ^* stellt ein Maß für die Breite der Verteilungen dar. Des Weiteren sind die Anzahl der in diesen Verteilungen berücksichtigten Moleküle und ihr Anteil (geblichen / %) an allen untersuchten Molekülen angegeben. Zum Vergleich sind Daten für unsubstituiertes PDI aus der Literatur angegeben. Die Stammverbindung wird mit PDI-H bezeichnet.

	Atmosphäre	PDI						
		-4bOPh	-H[24]	-4oBr	-4bF	-4bBr	-4oCN	
λ_{exc} / nm		532	488	488	488	488	488	488
N_{Em}	Argon	288	74	35	10	9,3	4,6	0,6
/ 10^6	Luft	70	23	6,0	1,5	3,4	1,2	0,4
$\sigma_{N_{Em}}^*$	Argon	2,99	3,27		5,95	4,80	4,84	3,79
	Luft	4,23	4,28		4,02	5,06	5,04	3,68
Y_{bl}	Argon	0,3	1,2	2,0	3,9	9,9	12	132
/ 10^{-8}	Luft	1,3	3,9	16	28	28	46	211
$\sigma_{Y_{bl}}^*$	Argon	2,98	3,33		5,91	4,65	4,92	3,72
	Luft	4,31	4,35		3,97	5,09	4,93	3,48
Anzahl	Argon	61	148	44	176	175	119	315
Moleküle	Luft	148	215	45	242	157	169	256
geblichen	Argon	60	97	100	100	100	100	100
/ %	Luft	85	99	100	100	100	100	100

Stammverbindung PDI geringer. Alle untersuchten Moleküle zeigten Photobleichen. Die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} steigt auf das doppelte bis auf mehr als das fünfzig-fache des Wertes für die Stammverbindung PDI an. PDI-4oCN stellt mit der geringsten Zahl an emittierten Photonen und dem mit Abstand größten Wert für Y_{bl} das Derivat mit der geringsten Stabilität dar. Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung steigt Y_{bl} bei allen Farbstoffen, PDI und den Derivaten, an. Dieser Einfluss ist für unsubstituiertes PDI bei dem Y_{bl} auf das achtfache ansteigt stärker als bei den PDI-Derivaten bei denen Y_{bl} um einen Faktor zwischen 1,5 und 7,2 ansteigt. Bei PDI-4oCN ist Y_{bl} weiterhin deutlich gegenüber den übrigen Derivaten erhöht. Für PDI-4oBr, PDI-4bF und PDI-4bBr ergeben sich ähnliche Werte für Y_{bl} unter Luft, die den Eindruck aus Abbildung 5.21 bestätigen. Auch liegt der Wert für unsubstituiertes PDI in derselben Größenordnung. Die Photostabilität unter Luft unterscheidet sich also nicht signifikant zwischen diesen drei Derivaten und ihrer Stammverbindung. PDI-4bOPh hingegen ist auch unter Luft deutlich weniger anfällig gegenüber irreversiblen Übergängen in einen nicht emittierenden Zustand als die übrigen Derivate sowie unsubstituiertes PDI. Die Quanten-

ausbeute des Photobleichens ist um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei den übrigen Farbstoffen und es konnten weiterhin Moleküle beobachtet werden, die kein Photobleichen während der gesamten Messdauer zeigten. Auch unter Luft ist die Photostabilität von PDI-4*b*OPh bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm größer als bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 488 nm.

Diskussion der Ergebnisse

Die Verschiebung der Histogramme der Quantenausbeute des Photobleichens beim Übergang von Argon zu Luft ist ein Hinweis auf die Beteiligung von Sauerstoff am Prozess des Photobleichens. Wahrscheinlich wird dabei das PDI-Gerüst durch eine chemische Reaktion mit Sauerstoff aus der Luft verändert (Photooxidation). Im System Terrylen in *p*-Terphenylkristallen konnte die Bildung eines solchen Oxidationsprodukts durch einzelmolekülspektroskopische Messungen nachgewiesen werden [152]. In einem ersten Schritt entsteht aus einer Wechselwirkung des angeregten Farbstoffmoleküles mit Sauerstoff in seinem Triplettgrundzustand ($^3\text{O}_2$) Singulett-sauerstoff ($^1\text{O}_2$). Dabei kann sich das angeregte Farbstoffmolekül vor der Wechselwirkung sowohl im Singulettzustand (vgl. Gleichung 5.16) als auch im Triplettzustand (vgl. Gleichung 5.18) befinden. Der entstandene Singulett-sauerstoff stellt eine sehr reaktive Spezies dar, die in einer Folgereaktion das Farbstoffmolekül oxidieren kann. Das auf diese Art gebildete Photoprodukt $\boxed{\text{PP}_{\text{Ox}}}$ ist entweder nicht mehr in der Lage, das Anregungslicht zu absorbieren oder verfügt über sehr effektive Wege Anregungsenergie strahlungslos abzugeben, sodass keine Fluoreszenz mehr zu beobachten ist. Alle untersuchten PDI-Derivate erfüllen die Voraussetzungen zur Erzeugung von Singulett-sauerstoff durch Photosensibilisierung (vgl. Abschnitt 5.2.2) und können damit auf diese Art und Weise bleichen. M. Haase konnte in vergleichenden Messungen an PDI und den höheren Homologen TDI und QDI zeigen, dass nur bei PDI die Photostabilität unter Luft geringer ist als unter Argon [24]. Da TDI und QDI die energetischen Voraussetzungen zur Bildung von Singulett-sauerstoff nicht erfüllen, stützt dieser Befund den vorgeschlagenen Mechanismus zum Photobleichen von PDI und den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Derivaten unter Luft. Auffällig ist jedoch, dass sich die Anwesenheit von Sauerstoff unterschiedlich stark auf das Photobleichen auswirkt. Während sich Y_{bl} bei den in *bay*-Position substituierten Derivaten PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh um etwa einen Faktor 3 erhöht zeigen die in *ortho*-Position substituierten Derivate PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN unterschiedliches Verhalten. Der Einfluss von Sauerstoff macht sich bei PDI-4*o*Br besonders stark bemerkbar. Bei PDI-4*o*CN hingegen ist die Erhöhung von Y_{bl} so gering, dass es fraglich

ist, ob von einem signifikanten Unterschied gesprochen werden kann. Dieser Befund ist unerwartet, da bei der Untersuchung der Triplettkinetik entgegengesetzte Trends beobachtet wurden. PDI-4oBr ließ kaum Einfluss von Sauerstoff auf die Triplettkinetik erkennen, PDI-4oCN zeigte eine deutlich beschleunigte Triplettkinetik (vgl. Abschnitt 5.2.2). Daraus lässt sich folgern, dass entweder bei der Wechselwirkung von PDI-4oCN im Triplettzustand mit Sauerstoff im Grundzustand kein Singulett-sauerstoff gebildet wird (vgl. Gleichung 5.17 und Gleichung 5.15) oder der gebildete Singulett-sauerstoff bevorzugt mit anderen Partnern als dem Farbstoffmolekül reagiert. Das bromierte Derivat PDI-4oBr scheint dagegen besonders effizient von Singulett-sauerstoff oxidiert zu werden, da die Stabilität unter Luft deutlich sinkt, obwohl die Ergebnisse der Triplettkinetik nicht auf eine im Vergleich zu den übrigen Derivaten effektivere Bildung von Singulett-sauerstoff hindeuten.

Julien *et al.* zeigten in Messungen an PDI-Molekülen in einem Sol-Gel-Film im Vakuum und unter Luft, wie das Photobleichen von der gewählten Anregungsleistung abhängt [93]. Die Ergebnisse legen eine Beteiligung höher angeregter Singulett- $[S_N]$ und Triplettzustände $[T_N]$ im Photobleichprozess nahe. Für das höhere Homologe TDI konnte wellenlängenabhängiges Bleichverhalten beobachtet werden, das ebenfalls als Hinweis auf eine Beteiligung höher angeregter Triplettzustände gedeutet wird [23]. Möglicherweise kann die Abhängigkeit der Photostabilität von der Anregungswellenlänge im Fall von PDI-4bOPh auf ähnliche Weise erklärt werden. Wenn bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm seltener solche höher angeregten Zustände besetzt werden als bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 488 nm sinkt die Wahrscheinlichkeit für Mechanismen des Photobleichens, an denen solche höher angeregten Zustände beteiligt sind. Die generell höhere Stabilität von PDI-4bOPh im Vergleich mit den anderen Farbstoffen kann durch den Einfluss der Phenoxysubstituenten erklärt werden. Falls der gebildete Singulett-sauerstoff einen der Substituenten oxidiert an Stelle des PDI-Gerüsts kann das Molekül weiterhin Licht absorbieren und emittieren. Dabei dürfen sich die photophysikalischen Eigenschaften jedoch nur in einem geringen Ausmaß ändern, sodass das Verhalten dieses primär gebildeten Photoproduktes große Ähnlichkeit mit dem des nicht oxidierten Farbstoffes aufweist. Andernfalls wäre die Modifikation in den Messungen bemerkt und das Molekül nicht weiter beobachtet worden. Photobleichen tritt bei allen untersuchten Farbstoffen und der Stammverbindung PDI auch auf, wenn die Probe mit Argon umspült wird. Neben der Reaktion mit Sauerstoff zu einer nicht mehr emittierenden Spezies, die als dominierender Mechanismus zum Photobleichen der meisten untersuchten Farbstoffe unter Luft angesehen wird, muss es also einen weiteren Pfad zur Bildung einer nicht emittierenden Spezies geben, an dem Sauerstoff nicht betei-

ligt ist. Demnach müssen zwei unterschiedliche Photoprodukte PP existieren. Das Oxidationsprodukt aus der Reaktion von Farbstoff und Sauerstoff PP_{Ox} und ein Photoprodukt, das ohne Einwirkung von Sauerstoff PP_{D} gebildet wird. Hoogenboom *et al.* beobachteten in Experimenten an einem PDI-Trimer, dass in einigen Fällen vor dem Photobleichen der Dunkelzustand D besetzt wird [58]. Damit kann der Dunkelzustand als Ausgangszustand des Photobleichens dienen, womit das in Abschnitt 5.2.3 besprochene Photoblinken direkt mit dem Photobleichen verknüpft wäre. In Abbildung 5.22 wird dieses Modell aus zwei unterschiedlichen, von der Probenumgebung abhängigen Mechanismen für das Photobleichen veranschaulicht.

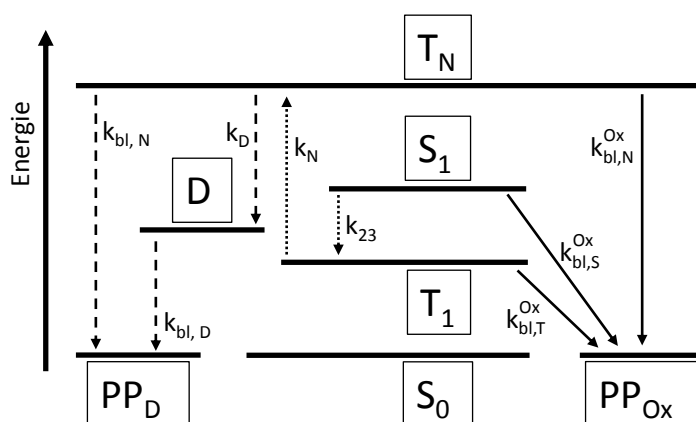


Abbildung 5.22: Modell zur Erklärung des Photobleichens von PDI und seinen Derivaten. Es sind Singulett-Zustände S , Triplett-Zustände T , der Dunkelzustand D und die beiden Photoprodukte PP_{D} und PP_{Ox} gezeigt. Übergänge sind durch Pfeile symbolisiert. Die Pfeile mit durchgezogenen Linien beschreiben das Photobleichen in Anwesenheit von Sauerstoff, die Pfeile mit gestrichelten Linien das Photobleichen ohne Beteiligung von Sauerstoff. Ausgangszustand für das Bleichen ist in dem Schema der angeregte Singulettzustand S_1 . Übergänge in die beiden Triplettzuständen T_1 und T_N , die in beiden Fällen dem Photobleichen vorausgehen können sind mit gepunkteten Linien eingezeichnet. Die Übergänge sind mit ihren Raten k beschriftet.

Das Bleichen in Anwesenheit von Sauerstoff geht vom angeregten Farbstoffmolekül im Singulett- oder Triplettzustand aus. In Abbildung 5.22 ist als Beispiel Bleichen ausgehend von den Zuständen S_1 , T_1 und T_N mit den Raten $k_{bl,S}^{Ox}$, $k_{bl,T}^{Ox}$ und $k_{bl,N}^{Ox}$ gezeigt. Ist kein Sauerstoff involviert kann dem Photobleichen die Besetzung des Dunkelzustandes D vorausgehen. In Abbildung 5.22 wird dieser Zustand nach dem in Abschnitt 5.2.3 vorgeschlagenen Modell ausgehend von höher angeregten Triplettzuständen T_N besetzt. Dabei konkurriert der Übergang in den Dunkelzustand (k_D) mit einem denkbaren direkten Photobleichen von T_N ($k_{bl,N}$) aus. Da in den durchgeführten Messungen Moleküle im Dunkelzustand D nicht von gebleichten Molekülen unterschieden werden konnten ist es nicht möglich zu beurteilen,

welcher Weg bei welchem Derivat welchen Anteil am Photobleichen hat. In der Literatur wird aus Messungen an dem PDI-Trimer berichtet, dass in mehr als 50% der Fälle ein Dunkelzustand dem Photobleichen vorausging [58]. In der Depopulation des Dunkelzustandes konkurrieren der Übergang in den Grundzustand S_0 beschrieben durch die Ratekonstante k_{An} (vgl. Abbildung 2.6) mit dem irreversiblen Photobleichen zu dem Photoprodukt PP_D beschrieben durch die Ratekonstante $k_{bl,D}$. Das Verhältnis dieser beiden Raten ist entscheidend, ob die begonnene Auszeit reversibles Photoblinken oder irreversibles Photobleichen darstellt. Je niedriger die Rate k_{An} ist umso länger verbleibt das Molekül im Dunkelzustand. Die damit einhergehende Steigerung der Wahrscheinlichkeit für das Photobleichen wurde von Hoogenboom *et al.* in deren Experimenten beobachtet [58]. Effektives Photoblinken kann demnach das Photobleichen erschweren. Dazu passt der Befund aus der Analyse des Photoblinkens: PDI-4bOPh, das stabilste unter den untersuchten Derivaten, zeigte bei Anregung mit 488 nm den höchsten Anteil an blinkenden Molekülen mit der größten Anzahl an Ereignissen pro Molekül; PDI-4oCN, das Derivat mit der geringsten Stabilität, zeigte den geringsten Anteil an blinkenden Molekülen mit der geringsten Anzahl an beobachteten Zeiten pro blinkendem Molekül (vgl. Tabelle 5.13). Die übrigen Derivate liegen mit untereinander vergleichbare Werten dazwischen. Bei PDI-4bOPh sollten demnach die Übergänge in den Dunkelzustand und aus dem Dunkelzustand zurück zum Grundzustand des Moleküls gegenüber den jeweils konkurrierenden Übergängen in den geblichenen Zustand oft begünstigt sein, bei PDI-4oCN scheint eher die umgekehrte Tendenz zu gelten. Der Rückgang des Photoblinkens beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung kann durch die gestiegene Wahrscheinlichkeit für Photobleichen durch einen zusätzlichen Bleichmechanismus in der Anwesenheit von Sauerstoff erklärt werden. Das anregungswellenlängenabhängige Verhalten von PDI-4bOPh unter Argon kann auf die seltenere Besetzung höher angeregter Triplettzustände bei Verwendung von Anregungslicht der Wellenlänge 532 nm zurückgeführt werden (vgl. Abschnitt 5.2.3). Dadurch werden sowohl Photoblinken als auch Photobleichen weniger wahrscheinlich.

6 Das vinyloge Perylendiimidderivat

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Messungen an dem vinylogisierten PDI-Derivat VinPDI-4*b*OPh, dessen chemische Struktur in Abbildung 3.8 zu sehen ist, vorgestellt und besprochen. Als Bezugspunkt werden hauptsächlich die in Kapitel 5 präsentierten Ergebnisse dienen, da es zu VinPDI-4*b*OPh oder anderen vinylogenen PDI-Derivaten keine entsprechenden Daten aus der Literatur gibt. Insbesondere das in *bay*-Position mit Phenoxygruppen versehene PDI-Derivat PDI-4*b*OPh (siehe Abbildung 3.2c) wird auf Grund der Ähnlichkeit von Substituenten und Substitutionsmuster zum Vergleich herangezogen werden. Der Aufbau des Kapitels ist dabei analog zu dem des vorherigen Kapitels. Zunächst soll VinPDI-4*b*OPh anhand von Ergebnissen der Ensemblespektroskopie grundlegend charakterisiert werden bevor die Untersuchung der Ergebnisse der einzelmolekülspektroskopischen Messungen auf Triplettkinetik, Photoblinken und Photobleichen folgt.

6.1 Spektrale Charakterisierung des vinylogenen Perylendiimidderivates im Ensemble

Die Untersuchung von VinPDI-4*b*OPh auf Ensembleebene wurde an toluolischen Lösungen durchgeführt, deren Präparation in Abschnitt 3.2 beschrieben ist. Bei der Durchführung der Messungen wurde darauf geachtet, eine möglichst hohe Vergleichbarkeit mit den Messungen der vierfach substituierten PDI-Derivate zu gewährleisten (siehe Abschnitt 3.4.1). Die erhaltenen Spektren der Absorption und Fluoreszenzmission sind in Abbildung 6.1 im Vergleich mit den entsprechenden Spektren von PDI-4*b*OPh aus Abbildung 5.1 dargestellt.

In Tabelle 6.1 sind die charakteristischen Werte dieser Spektren zusammen mit Werten des unsubstituierten PDI verglichen.

Im Vergleich zu PDI sind die beiden Derivate deutlich bathochrom verschoben und weisen größere Stokes-Verschiebungen zwischen Absorptionsspektrum und Emissi-

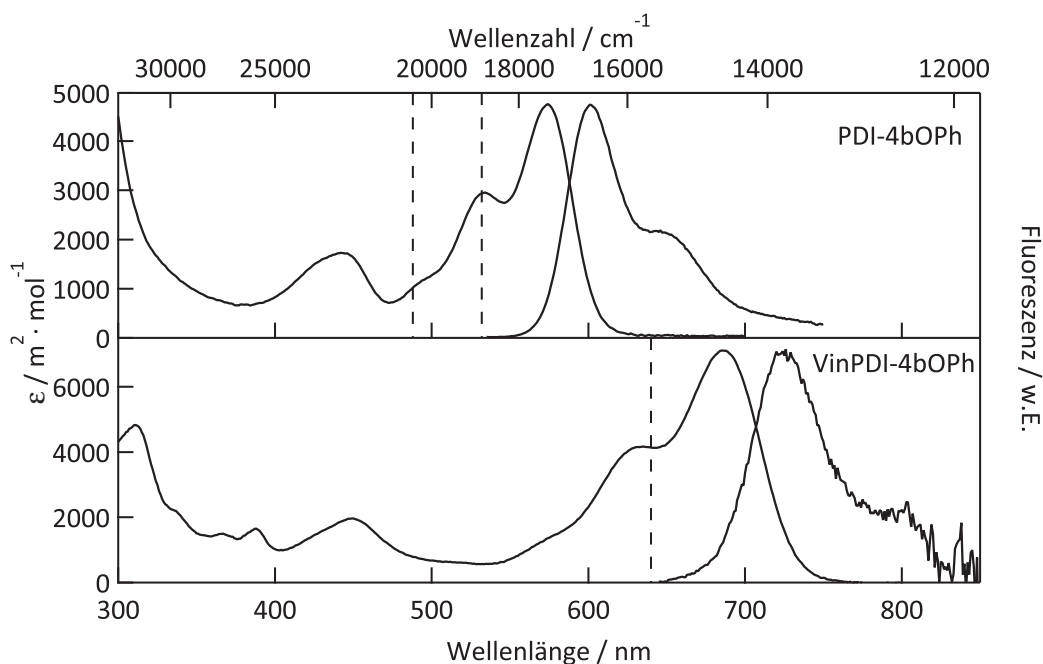


Abbildung 6.1: Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren von PDI-4*b*OPh und VinPDI-4*b*OPh in Toluol. Die Absorption ist als molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ (linke Ordinate) gegen die Wellenlänge (untere Abszisse) aufgetragen. Die Fluoreszenzemission ist in willkürlichen Einheiten (rechte Ordinate) aufgetragen. Die obere Abszisse gibt die energieproportionale Wellenzahl an. Die Spektren von PDI-4*b*OPh wurden aus Abbildung 5.1 entnommen. Die in den Einzelmolekülexperimenten verwendeten Anregungswellenlängen 488 nm und 532 nm für PDI-4*b*OPh und 640 nm für VinPDI-4*b*OPh sind durch gestrichelte Linien markiert.

onsspektrum auf. Während für PDI-4*b*OPh die Absorption im Maximum deutlich um etwa ein Drittel verringert ist, zeigt VinPDI-4*b*OPh einen zu PDI vergleichbaren Wert für ϵ_{Max} . Das Übergangsdipolmoment, das aus dem Absorptionsspektrum abgeschätzt werden konnte (vgl. Abschnitt 5.1.1), ist mit $|\mu_{10}|_n = 3,9 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ gegenüber PDI und PDI-4*b*OPh um etwa 30% erhöht. Die Form der Spektren von PDI-4*b*OPh und VinPDI-4*b*OPh ist sowohl für Absorption als auch Emission ähnlich. Dabei verhält sich das Emissionsspektrum in beiden Fällen ungefähr spiegelsymmetrisch zur intensivsten Bande des Absorptionsspektrums. Diese Banden werden Übergängen zwischen dem elektronischen Singulettgrundzustand S_0 und dem ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 zugeordnet. In den Absorptionsspektren sind zusätzlich bei kürzeren Wellenlängen (PDI-4*b*OPh: $\lambda < 470 \text{ nm}$; VinPDI-4*b*OPh: $\lambda < 530 \text{ nm}$) Übergänge in höher elektronisch angeregte Zustände zu sehen. Im nahen UV-Bereich sind möglicherweise zusätzliche Beiträge der in *bay*-Position angeordneten Phenoxygruppen enthalten. Im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung ist die vibronische Struktur der Spektren deutlich geringer

Tabelle 6.1: Eigenschaften der Ensemblespektren von VinPDI-4bOPh in Toluol. Es sind die Wellenlänge der beiden intensivsten Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{Max1/Max2}}^{\text{Abs}}$, die zugehörigen molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten $\epsilon_{\text{Max1/Max2}}$, die Wellenlänge des Emissionsmaximums $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ sowie die Stokes-Verschiebung angegeben. Zum Vergleich sind auch die Werte für unsubstituiertes PDI und PDI-4bOPh in Toluol aus Tabelle 5.1 und Tabelle 5.3 angegeben.

Farbstoff	$\lambda_{\text{Max1}}^{\text{Abs}}$ / nm	ϵ_{Max1} / $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{Max2}}^{\text{Abs}}$ / nm	ϵ_{Max2} / $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ / nm	Stokes / cm^{-1}
PDI [24]	527	7100	490	4300	534	249
PDI-4bOPh	574	4750	534	2950	601	783
VinPDI-4bOPh	686	7100	635	4160	727	822

ausgeprägt. In der intensivsten Bande der Absorption sind jeweils nur zwei Maxima zu erkennen, ein drittes Maximum ist lediglich als schwache Schulter bei kurzen Wellenlängen wahrzunehmen. Im Emissionsspektrum fehlt das dritte Bandenmaximum bei den beiden Derivaten vollständig. Das Emissionsspektrum von VinPDI-4bOPh wird mit zunehmender Wellenlänge immer stärker von Rauschen überlagert, da das Signal-Untergrund-Verhältnis durch die geringer werdende Detektorempfindlichkeit in diesem Wellenlängenbereich immer ungünstiger wird. Die geringer ausgeprägte vibronische Struktur der Spektren von VinPDI-4bOPh kann wie bei PDI-4bOPh auf die Verdrillung des ursprünglich planaren PDI-Gerüsts durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten zurückgeführt werden. Im Vergleich der Derivate PDI-4bOPh und VinPDI-4bOPh untereinander bewirkt zudem das Vergrößern des konjugierten Systems durch die Vinylogisierung eine weitere deutliche bathochrome Verschiebung. Es kann davon ausgegangen werden, dass der energetische Abstand der Grenzorbitale HOMO und LUMO für VinPDI-4bOPh deutlich geringer ist als für die vierfach substituierten PDI-Derivate¹. Die vibronische Struktur ist bei VinPDI-4bOPh etwas geringer ausgeprägt als bei PDI-4bOPh. Der Strukturparameter des Absorptionsspektrums S_{Abs} ist für VinPDI-4bOPh mit 0,73 nur geringfügig größer als für PDI-4bOPh mit 0,71 (siehe Tabelle 5.4). Da sich durch die Vinylogisierung die Geometrie und damit die Abstände der einzelnen Atome nicht wesentlich verändern sollten ist die Störung der Geometrie durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten in beiden Farbstoffen ähnlich. Die Verdrillung des chromophoren Gerüsts kann daher für beide Farbstoffe als vergleichbar eingeschätzt werden. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} wurde der kommerziell erhältliche Farbstoff Atto 680 als Referenz verwendet. Wässrige Lösungen des Referenzfarbstoffes wurden von M.

¹Aus den Ensemblespektren in Abbildung 6.1 lässt sich die Energielücke zu $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \approx 1,75$ eV abschätzen.

Wagner zur Verfügung gestellt. Der Referenzfarbstoff, dessen chemische Struktur bisher unveröffentlicht ist, ist in einem ähnlichen Spektralbereich optisch aktiv wie VinPDI-4bOPh. Seine Fluoreszenzquantenausbeute wird vom Hersteller mit $Y_{\text{fl}} = 0,3$ angegeben [153]. In der Bestimmung von Y_{fl} wurde so vorgegangen, wie in Abschnitt 5.1.2 für die vierfach substituierten PDI-Derivate beschrieben. Die Auftragung der erhaltenen Werte für die integrale Fluoreszenzintensität gegen die Absorption ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

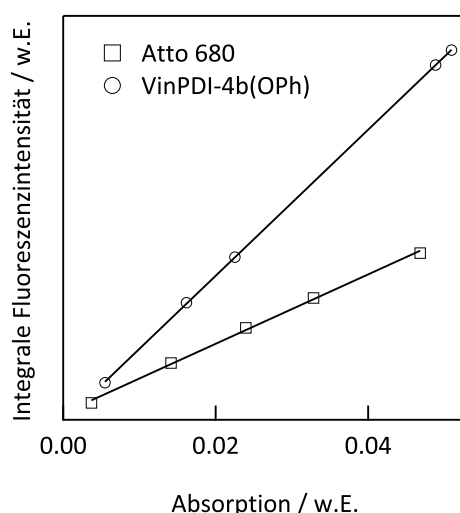


Abbildung 6.2: Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} von VinPDI-4bOPh. Es sind die integrale Fluoreszenzintensität gegen die Absorption bei einer Wellenlänge von 640 nm aufgetragen. Die Werte wurden aus Absorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren des Farbstoffes in Toluol bestimmt. Als Referenz dienen wässrige Lösungen von Atto 680 ($Y_{\text{fl}}=0,3$ [153]). An die experimentell bestimmten Daten wurden Geraden angepasst.

Die experimentellen Daten sowohl des Referenzfarbstoffes Atto 680 als auch der Probe VinPDI-4bOPh lassen sich gut durch die angepassten Geraden beschreiben. Die Fluoreszenzquantenausbeute von VinPDI-4bOPh ergibt sich daraus nach Gleichung 5.7 zu $Y_{\text{fl}} = 0,80 \pm 0,02$. Damit weist VinPDI-4bOPh im Vergleich zu PDI-4bOPh und PDI einen etwas geringeren Wert auf (siehe Tabelle 5.5). In der Literatur wird die Fluoreszenzquantenausbeute von VinPDI-4bOPh mit 0,45 deutlich niedriger angegeben [26]. Diese Messungen beziehen sich jedoch auf Dichlormethan als Lösungsmittel. Außerdem wird mit Rhodamin 800 ein Referenzfarbstoff verwendet, dessen Fluoreszenzquantenausbeute unterschiedlich in der Literatur angegeben wird [154]. Der Vergleich des Literaturwertes mit dem experimentell bestimmten Wert ist demnach nicht direkt möglich. Für die weiteren Auswertungen wird der experimentell gefundene Wert von $Y_{\text{fl}}=0,80$ verwendet. Die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} von VinPDI-4bOPh wurde in Analogie zu den vierfach substituierten PDI-Derivaten

durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (vgl. Abschnitt 3.4.1) ermittelt. Das erhaltene Fluoreszenzabklingverhalten ist in Abbildung 6.3 im Vergleich mit dem Verhalten von PDI-4bOPh zu sehen.

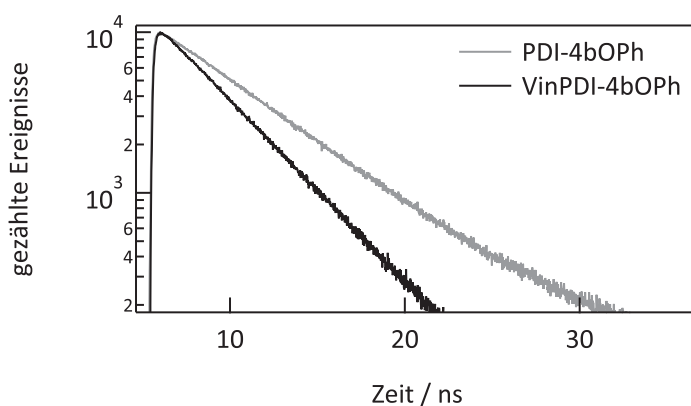


Abbildung 6.3: Gemessene Fluoreszenzabklingkurve von VinPDI-4bOPh in Toluol (schwarz). Die Kurve wurde durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung erhalten (vgl. Abschnitt 3.4.1). Die daraus erhaltene Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} beträgt 3,83 ns. Zum Vergleich ist die entsprechende Kurve von PDI-4bOPh ($\tau_{\text{fl}}=5,50$ ns) aus Abbildung 5.6 in grau eingezeichnet.

Die Kurve für VinPDI-4bOPh fällt deutlich schneller ab als die Kurve für PDI-4bOPh, was auf eine kürzere Lebensdauer des angeregten Zustandes im Fall von VinPDI-*b*OPh hinweist. Durch Anpassen einer Funktion nach Gleichung 5.8 mit einem Exponentialterm unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion ergibt sich eine Fluoreszenzlebensdauer für VinPDI-4bOPh von $\tau_{\text{fl}} = 3,83$ ns. Dieser Wert befindet sich im gleichen Bereich, wie die Fluoreszenzlebensdauern der vierfach substituierten PDI-Derivate (siehe Tabelle 5.6). Er liegt ähnlich, wie die Fluoreszenzlebensdauern von PDI und PDI-4bF, zwischen den höheren Werten der PDI-Derivate mit verdrilltem PDI-Gerüst PDI-4bOPh und PDI-4bBr und den niedrigeren Werten für die in *ortho*-Position substituierten Derivate PDI-4oBr und PDI-4oCN. Die bestimmten Werte für τ_{fl} und Y_{fl} sind mit den daraus nach Gleichung 5.10 und Gleichung 5.9 abgeschätzten Ratekonstanten der strahlenden und nicht strahlenden Übergängen k_{rad} und k_{nr} in Tabelle 6.2 zusammengefasst und mit den entsprechenden Werten von PDI und PDI-4bOPh verglichen.

Die Rate der nicht strahlenden Übergänge k_{nr} ist im Vergleich mit PDI und PDI-4bOPh deutlich erhöht. Ähnliches Verhalten ist auch beim Vergleich von PDI mit seinen höheren Homologen TDI und QDI beobachtet worden. Die Rate der nicht strahlenden Übergänge ist umso größer, je größer die Ausdehnung des Systems aus konjugierten π -Bindungen des Farbstoffes ist [24]. Durch die dabei geringer werdende energetische Lücke zwischen S_1 - und S_0 -Zustand steigt die Wahrscheinlichkeit

Tabelle 6.2: Übersicht über die bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und -lebensdauer τ_{fl} von VinPDI-4bOPh in Toluol. Die daraus abgeschätzten Ratekonstanten der strahlenden und nicht strahlenden Übergänge sind ebenfalls aufgelistet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für unsubstituiertes PDI und PDI-4bOPh aus den Tabellen 5.5, 5.6 und 5.7 angegeben.

Farbstoff	Y_{fl}	τ_{fl} / ns	k_{rad} / 10^8 s^{-1}	k_{nr} / 10^8 s^{-1}
PDI [24]	0,93	3,68	2,50	0,20
PDI-4bOPh	$0,88 \pm 0,02$	$5,50 \pm 0,01$	1,60	0,22
VinPDI-4bOPh	$0,80 \pm 0,02$	$3,83 \pm 0,01$	2,09	0,52

für die strahlungslose Innere Konversion (IC). Wie sich die Triplettpopulationsrate k_{23} für das strahlungslose Intersystemcrossing vom S_1 - in den T_1 -Zustand bei VinPDI-4bOPh im Vergleich zu PDI und PDI-4bOPh verändert, kann die Untersuchung der Triplettkinetik auf Einzelmolekülebene in Abschnitt 6.2.2 klären. Die Rate der strahlenden Übergänge k_{rad} ist im Vergleich mit PDI erniedrigt, allerdings weniger stark als bei PDI-4bOPh. Insgesamt kann VinPDI-4bOPh auf der Grundlage der aus den spektroskopischen Untersuchungen an toluolischen Lösungen gewonnenen Erkenntnissen als effektiver Fluoreszenzfarbstoff eingeschätzt werden, dessen eingehendere Untersuchung mit Hilfe der Einzelmolekülspektroskopie möglich sein sollte. Die Bezeichnung als PDI-Derivat ist an Hand der bisher bestimmten photophysikalischen Eigenschaften trotz der chemischen Modifikation des PDI-Grundgerüsts gerechtfertigt.

6.2 Untersuchung des vinylogen Perylendiimidderivates auf Einzelmolekülebene

Nach der Charakterisierung von VinPDI-4bOPh im Ensemble in Lösung im vorangegangenen Abschnitt werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Messungen an einzelnen VinPDI-4bOPh-Molekülen in einer PMMA-Matrix vorgestellt und diskutiert. Auch die Daten des vinylogen PDI-Derivates wurden im Hinblick auf die Triplettkinetik, das Photoblinken, das Photobleichen und den möglichen Einfluss von Sauerstoff auf diese Phänomene hin untersucht. Da es sich bei vinylogen PDI-Derivaten um eine Farbstoffklasse handelt, deren Synthese erst kürzlich in der Literatur beschrieben wurde [26], stellen die nachfolgend gezeigten Ergebnisse eine der ersten Studien an einzelnen Molekülen derartiger Farbstoffe dar.

6.2.1 Fluoreszenzemissionsspektren einzelner Moleküle

Aus den Emissionsspektren, die simultan zu den Fluoreszenzintensitätszeitspuren aufgenommen worden waren, wurde für jedes untersuchte VinPDI-4bOPh-Molekül ein typisches Emissionsspektrum konstruiert. Dazu wurde ein gemitteltetes Emissionsspektrum bestimmt, das um den Untergrund und die Detektionseffizienz des Messaufbaus (siehe Abbildung 3.13) korrigiert wurde. Die Vorgehensweise hierbei ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Das Maximum der typischen Spektren wurde durch Anpassen einer Gaußfunktion bestimmt. Die Verteilung der so erhaltenen Emissionsmaxima ist als Histogramm in Abbildung 6.4 zusammen mit einem Beispiel eines typischen Einzelmolekülemissionsspektrums gezeigt.

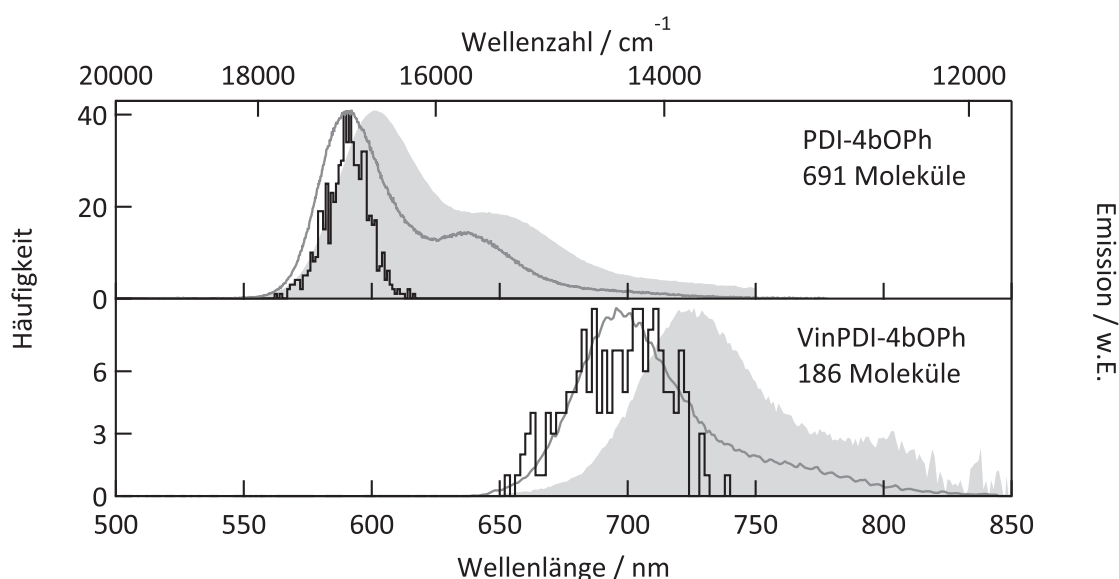


Abbildung 6.4: Fluoreszenzemission einzelner Farbstoffmoleküle in einer PMMA-Matrix. Es sind die Verteilungen der Emissionsmaxima der typischen Einzelmolekülspektren der untersuchten VinPDI-4bOPh-Moleküle als Histogramm gezeigt. Die Anzahl der darin berücksichtigten Moleküle ist direkt in der Abbildung angegeben. Ein Beispiel für ein typisches Einzelmolekülfloreszenzemissionsspektrum ist als dunkelgraue Linie eingezeichnet. Dieses Spektrum ist so platziert, dass die Lage seines Maximums mit der Lage des Maximums des Histogrammes übereinstimmt. Das Ensembleemissionsspektrum in Toluol aus Abbildung 6.1 ist als hellgraue Fläche eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Daten für PDI-4bOPh aus Abbildung 5.7 dargestellt.

Die VinPDI-4bOPh-Moleküle erwiesen sich in den durchgeführten Messungen auf Einzelmolekülebene als sehr stabil (vgl. Abschnitt 6.2.4). Dies führte zu langen Beobachtungszeiten pro untersuchtem Molekül, weshalb in der zur Verfügung stehenden Zeit nur eine geringe Anzahl an Molekülen im Vergleich zu den vierfach substituierten PDI-Derivaten untersucht werden konnte. Dementsprechend sind im Histo-

gramm der Emissionsmaxima einzelner VinPDI-4bOPh-Moleküle in Abbildung 6.4 deutlich weniger Einträge vorhanden als im entsprechenden Histogramm einzelner PDI-4bOPh-Moleküle. Der Vergleich des Einzelmolekülspektrums mit dem Ensemblespektrum fördert zu den vierfach substituierten PDI-Derivaten vergleichbare Ergebnisse zu Tage. Das Emissionsspektrum eines einzelnen VinPDI-4bOPh-Moleküles in Abbildung 6.4 hat eine ähnliche Form, wie das Ensemblespektrum wobei nur ein Emissionsmaximum klar ausgeprägt ist. Das zweite Maximum im Bereich hoher Wellenlängen ist nur noch als langgestreckte Schulter zu erkennen. Die Verteilung der Emissionsmaxima der Einzelmolekülspektren von VinPDI-4bOPh erstreckt sich über einen Bereich von 650 nm bis 750 nm. Ihr Maximum wurde mit Hilfe einer angepassten Gaußfunktion bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Max}}^{\text{SMS}} = 698$ nm gefunden. Im Vergleich zum Ensembleemissionsspektrum in Toluol ist die Verteilung, wie bei den übrigen PDI-Derivaten, zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Dieser Effekt macht sich bei VinPDI-4bOPh besonders stark bemerkbar. Die Verschiebung ist mit 580 cm^{-1} deutlich größer als bei PDI-4bOPh (280 cm^{-1}) und PDI (70 cm^{-1}). Die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Max}}^{\text{SMS}}$ der Verteilung ist mit 990 cm^{-1} ähnlich groß wie die Halbwertsbreite der intensivsten Bande des Ensembleemissionsspektrums. Im Vergleich mit PDI-4bOPh ist die Emission von VinPDI-4bOPh auch auf der Einzelmolekülebene deutlich bathochrom verschoben. Auffällig ist die deutlich breitere Verteilung der Emissionsmaxima der VinPDI-4bOPh-Moleküle mit einer fast doppelt so großen Halbwertsbreite (vgl. Tabelle 5.8). Ursächlich hierfür könnte die große Vielzahl an möglichen Konformationen der VinPDI-4bOPh-Moleküle sein. Neben der Verdrillung des chromophoren Grundgerüsts sind auch unterschiedliche Positionen der Phenoxygruppen relativ zum PDI-Gerüst möglich, wie exemplarisch am Fall von PDI-4bOPh in Abbildung 3.7 illustriert. Wie in Abschnitt 3.1.1 diskutiert können solche Konformere unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, wie zum Beispiel unterschiedliche Übergangsenergien [115]. An einzelnen PDI-4bOPh-Molekülen in Zeonex konnte in Folge dessen eine bimodale Verteilung der Emissionsmaxima beobachtet werden [110]. Dabei wurde für Moleküle mit längerwelligem Emissionsmaximum eine gefaltete Konformation angenommen, für Moleküle mit kürzerwelligem Emissionsmaximum eine gestreckte Konformation (siehe Abbildung 3.7). Die große Breite der Verteilung der Emissionsmaxima der Spektren einzelner VinPDI-4bOPh-Moleküle könnte also durch zwei stark überlappende Verteilungen verursacht durch Konformere mit gestreckter oder gefalteter Konformation zu Stande kommen, die unterschiedliche Übergangsenergien aufweisen. Auf Grund der ähnlichen Struktur der Substituenten von VinPDI-4bOPh und dem Farbstoff, der in der Literatur [110] untersucht wurde, sowie der Annahme, dass der unterschiedliche Aufbau des chromopho-

ren Gerüsts dabei eine untergeordnete Rolle spielt ist das Vorliegen vergleichbarer VinPDI-4*b*OPh-Konformere wahrscheinlich. Die weitere Auswertung der Messungen an einzelnen VinPDI-4*b*OPh-Molekülen kann möglicherweise weitere Hinweise auf die Existenz solcher Konformere liefern.

6.2.2 Triplettkinetik

Zur Untersuchung der Triplettkinetik von VinPDI-4*b*OPh wurden Pseudokreuzkorrelationsfunktionen (KKF) nach Gleichung 4.8 aus den mit der PicoHarp aufgenommenen Daten berechnet. Die Auswahl der korrelierten Zeitbereiche erfolgte nach den selben Kriterien wie für die vierfach substituierten PDI-Derivate (vgl. Abschnitt 4.2). Es wurde dabei darauf geachtet, dass innerhalb des ausgewählten Zeitbereiches weder in der Fluoreszenzintensitätszeitspur noch in den Emissionsspektren sprunghafte Änderungen auftraten. Aus den erhaltenen KKF wurden der Kontrast C_{exp} und die Zerfallskonstante β bestimmt. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ist durch deren Zusammenhang mit den Ratekonstanten der Übergänge die Abschätzung der Triplettpopulationsrate k_{23} und der Triplettdepopulationsrate k_{31} möglich. Da unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine größere Anzahl an VinPDI-4*b*OPh-Molekülen kein Photobleichen innerhalb der maximalen Beobachtungsdauer von 2000 s zeigten (vgl. Abschnitt 6.2.4) konnte für diese Moleküle kein Wert für die Untergrundintensität I_b aus der Zeitspur bestimmt werden. Stattdessen wurde in solchen Fällen die mittlere Intensität aus der Zeitspur, die während der Messung des Untergrundspektrums aufgenommen worden war, verwendet. Die Verteilungen der gefundenen Ratekonstanten sind in Abbildung 6.5 gezeigt.

Die Verteilungen der ermittelten Ratekonstanten unter Argon erstrecken sich über mehr als zwei Größenordnungen. Das Histogramm der Populationsrate k_{23} ist gegenüber dem Histogramm der Depopulationsrate k_{31} zu größeren Werten verschoben und verbreitert. Beide Verteilungen weisen mit zwei Maxima einen bimodalen Charakter auf, was auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Subpopulationen von Molekülen hinweist. Für die Subpopulation bei größeren Werten sind dabei jeweils deutlich größere Häufigkeiten zu beobachten als für die Subpopulation bei kleineren Werten. Die Histogramme können mit Summen aus zwei Gaußfunktionen gut angenähert werden. Die so bestimmten Lagen der Maximalwerte der Verteilungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung behalten die Verteilungen beider Triplettarten ihren bimodalen Charakter bei, jedoch wirkt sich die Anwesenheit von Sauerstoff auf die

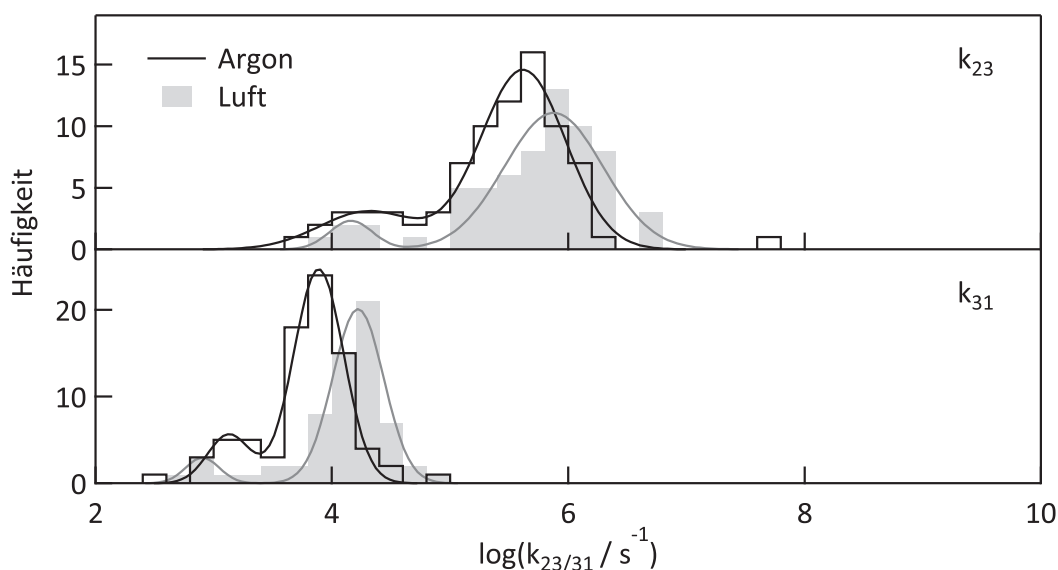


Abbildung 6.5: Triplettkinetik von VinPDI-4bOPh. Es sind die Verteilungen der Triplettpopulationsrate k_{23} (oben) und der Triplettdedopulationsrate k_{31} (unten) unter Argon (schwarz) und Luft (grau) gezeigt. An die Histogramme angepasste Summen zweier Gaußfunktionen sind ebenfalls eingezeichnet. Die so bestimmten Maxima der Verteilungen sind in Tabelle 6.3 gelistet.

beiden Subpopulationen unterschiedlich aus. Die Raten der Subpopulationen, die unter Argon bei höheren Werten liegen, steigen an. Für die Subpopulationen mit niedrigen Raten wird im Fall der Populationsrate k_{23} keine signifikante Änderung beobachtet während sich im Fall der Depopulationsrate k_{31} die Verteilung zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Statistik nur eine sehr geringe Anzahl an Werten für diese Subpopulation enthält und dadurch mit einer großen Unsicherheit verbunden ist. Die Lage der Maxima der Verteilungen der Triplettraten unter Luft, die aus den angepassten Gaußfunktionen bestimmt wurden, sind ebenfalls in Tabelle 6.3 zu finden. Um sicher zu stellen, dass die bimodalen Verteilungen tatsächlich durch zwei Subpopulationen mit unterschiedlich effektiven Singulett-Triplett-Übergängen verursacht werden und kein Artefakt darstellen, wird die Korrelation der beiden Raten k_{23} und k_{31} der berechneten KKF in einem Streudiagramm in gleicher Weise untersucht, wie es in Abschnitt 5.2.2 für die Triplettkinetik von PDI-4bOPh unter Luft beschrieben ist. Der Korrelationskoeffizient r wird nach Gleichung 5.19 bestimmt. Das erhaltene Streudiagramm ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Subpopulation mit hohen Raten wird nachfolgend Subpopulation A genannt, die Subpopulation mit niedrigen Raten Subpopulation B. Als Grenzwerte zwischen den beiden Subpopulationen werden die Minima der angepassten Funktionen aus Abbildung 6.5 verwendet. Es gilt:

- k_{23} : Subpopulation B $< 48640 \text{ s}^{-1} <$ Subpopulation A
- k_{31} : Subpopulation B $< 2470 \text{ s}^{-1} <$ Subpopulation A

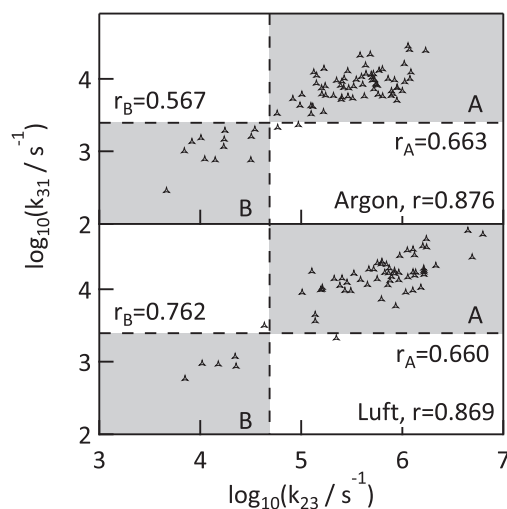


Abbildung 6.6: Streudiagramm zur Untersuchung der Korrelation der Triplettpopulationsrate k_{23} mit der Triplettdedopulationsrate k_{31} von VinPDI-4bOPh unter Argon (oben) und Luft (unten). Die Bereiche der beiden Subpopulationen A und B sind als graue Flächen eingezeichnet und mit gestrichelten Linien begrenzt. Die Werte für den Korrelationskoeffizienten r aller Werte unter Argon bzw. unter Luft sowie für die Werte der Subpopulationen A und B nach Gleichung 5.19 sind direkt im Graphen angegeben.

Sowohl unter Argon als auch unter Luft ist eine deutliche Korrelation der beiden Raten zu erkennen. Der Wert für den Korrelationskoeffizienten ist in beiden Fällen vergleichbar groß und vereinbar mit einer deutlichen, positiven Korrelation. Fast alle Datenpunkte liegen in den festgelegten Bereichen der beiden Subpopulationen A und B. Lediglich jeweils zwei Einträge unter Argon beziehungsweise Luft lassen sich keiner Subpopulation zuordnen. Diese Einträge liegen jedoch sehr dicht an den willkürlich aus den Fitfunktionen festgelegten Grenzen, weshalb sie nicht der Annahme zweier Subpopulationen widersprechen. Das Streudiagramm verdeutlicht nochmals, dass niedrige Raten (Subpopulation B) deutlich seltener beobachtet wurden als hohe Raten (Subpopulation A). Die Anzahl an der jeweiligen Subpopulation zugeordneten Korrelationsfunktionen und deren Anteile sind in Tabelle 6.3 zu finden. Auch jede Subpopulation für sich betrachtet zeigt eine positive Korrelation der Raten. Die Werte für den Korrelationskoeffizienten r sind jedoch geringer als bei Berücksichtigung aller Werte unter Argon beziehungsweise unter Luft.

Die Zahlen belegen für die Subpopulation A klar, dass die Triplettkinetik beim Übergang von Argon zu Luft signifikant beschleunigt wird. Beide Raten steigen auf etwa

Tabelle 6.3: Triplettkinetik von VinPDI-4bOPh. Aufgeführt sind die aus den Maxima der angepassten Gaußfunktionen (siehe Abbildung 6.5) bestimmten Raten zur Population k_{23} und Depopulation k_{31} des Triplettzustandes sowie aus entsprechenden Verteilungen in gleicher Weise bestimmte Werte der Intersystemcrossingquantenausbeute Y_{ISC} und Triplettlebensdauer τ_T für die beiden Subpopulationen mit hohen (A) oder niedrigen (B) Tripletttraten (siehe Text). σ^* ist ein Maß für die Breite der Verteilungen. Die Anzahl der berücksichtigten Korrelationsfunktionen und deren Anteil ist ebenfalls angegeben. Im unteren Teil der Tabelle sind zum Vergleich die Werte zur Triplettkinetik von PDI-4bOPh aus Tabelle 5.12 wiederholt. Die Werte unter Argon, die keine bimodale Verteilung zeigten, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Tabelle in der Spalte „beschleunigt“ einsortiert.

VinPDI-4bOPh	B		A	
	Argon	Luft	Argon	Luft
$k_{23,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$	2,0	1,5	42	75
$\sigma_{k_{23,Max}}^*$	2,59	1,52	2,29	2,62
$Y_{ISC,Max} / 10^{-5}$	6,8	5,8	151	335
$\sigma_{Y_{ISC,Max}}^*$	2,30	1,54	2,26	2,44
$k_{31,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$	0,13	0,08	0,80	1,7
$\sigma_{k_{31,Max}}^*$	1,51	1,39	1,62	1,64
$\tau_{T,Max} / 10^{-6} \text{ s}$	744	1018	129	63
$\sigma_{\tau_{T,Max}}^*$	1,51	1,36	1,61	1,51
Anzahl	12	5	67	56
Anteil / %	15	8	83	88
PDI-4bOPh	verzögert		beschleunigt	
	Argon	Luft	Argon	Luft
$k_{23,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$		2,0	9,1	15
$\sigma_{k_{23,Max}}^*$		2,11	1,89	2,15
$Y_{ISC,Max} / 10^{-5}$		11	44	82
$\sigma_{Y_{ISC,Max}}^*$		2,10	2,06	2,16
$k_{31,Max} / 10^4 \text{ s}^{-1}$		0,1	0,2	0,6
$\sigma_{k_{31,Max}}^*$		1,35	1,69	1,76
$\tau_{T,Max} / 10^{-6} \text{ s}$		1011	416	165
$\sigma_{\tau_{T,Max}}^*$		1,37	1,68	1,74
Anzahl		169	428	200
Anteil / %		46	100	54

das Doppelte an. Die Subpopulation B zeigt eher das gegenteilige Verhalten. Für beide Raten werden niedrigere Werte gefunden. Da jedoch die Anzahl an Korrelationen, die dieser Subpopulation zugerechnet werden, sehr gering ist, fußen die Werte in Tabelle 6.3 auf keiner belastbaren Statistik und können bestenfalls als Indiz für einen Trend angesehen werden. Den in Abschnitt 6.2.1 erhaltenen Hinweisen

auf das Vorhandensein unterschiedlicher Konformere mit verschiedenen Übergangsenergien soll auch bei der Untersuchung der Triplettkinetik nachgegangen werden. Dazu wurden die Emissionsspektren der korrelierten Zeitbereiche in gleicher Weise bestimmt, wie bei der Untersuchung der Triplettkinetik von PDI-4bOPh unter Luft in Abschnitt 5.2.2. Eine Korrelation zwischen der spektralen Lage des Emissionsmaximums und den Raten zu Population und Depopulation des Triplettzustandes kann dabei nicht festgestellt werden. Aufschlussreicher ist dagegen die Betrachtung der spektralen Verteilung des Emissionsmaximums, die in Abbildung 6.7 zu sehen ist. Da die Probenumgebung keinen Einfluss auf die spektrale Lage des Emissionsmaximums hat, werden die beiden Probenumgebungen Argon und Luft gemeinsam analysiert und mit der Verteilung des Emissionsmaximums der typischen Spektren der untersuchten VinPDI-4bOPh-Moleküle aus Abbildung 6.4 verglichen.

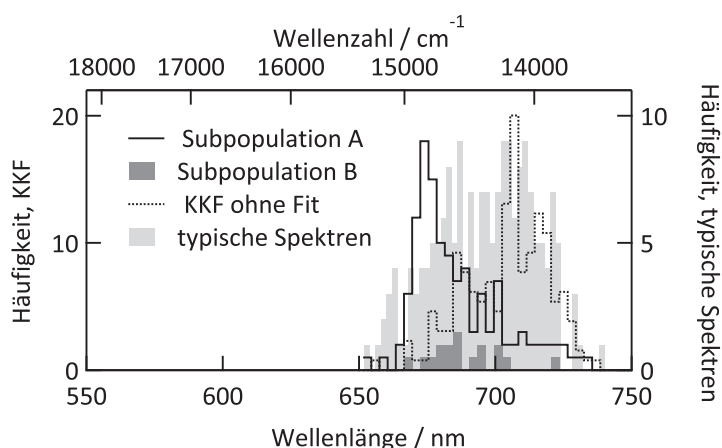


Abbildung 6.7: Spektrale Lage des Emissionsmaximums der VinPDI-4bOPh-Moleküle in den korrelierten Zeitbereichen. Die Häufigkeiten der Maxima (linke Ordinate, KKF) der Subpopulationen A (schwarze Linie) und B (dunkelgraue Balken) sowie der KKF, die nicht analysierbar waren (KKF ohne Fit, gepunktete Linie), sind mit der Verteilung des Emissionsmaximums (rechte Ordinate, typische Spektren) aus den typischen Spektren der untersuchten Moleküle (hellgraue Balken) aus Abbildung 6.4 verglichen.

Aus der Abbildung wird beim Vergleich der Verteilungen der Subpopulation A und der typischen Spektren aller Moleküle direkt ersichtlich, dass in den korrelierten Zeitbereichen das Emissionsmaximum deutlich häufiger bei relativ kurzen Wellenlängen liegt als in der Verteilung der typischen Spektren aller Moleküle. Dies bedeutet entweder, dass die Moleküle aus dieser Subpopulation tendenziell ein Emissionsmaximum bei kürzeren Wellenlängen haben als das typische Emissionsspektrum im Mittel oder dass Korrelationen aus Zeitbereichen, in denen das Emissionsmaximum bei höheren Wellenlängen liegt in vielen Fällen nicht ausgewertet werden können. Es können auch beide Möglichkeiten gleichzeitig zutreffen. Das Histogramm der Emissi-

onsmaxima der Spektren zu den Korrelationsfunktionen, die nicht analysierbar waren, zeigt, dass in diesen Fällen das Emissionsmaximum häufiger bei relativ hohen Wellenlängen liegt. Die entsprechende Verteilung ist zur Verteilung der Subpopulation A bathochrom verschoben und ergibt in der Summe mit ihr ein Histogramm von vergleichbarer Form und Lage zu dem der typischen Emissionsspektren aller untersuchten Moleküle. Durch die geringe Anzahl an Einträgen im Histogramm der Subpopulation B kann keine belastbare Aussage zur Lage dieser Verteilung getätigt werden. Tendenziell scheint sie allerdings gegenüber der Verteilung der Subpopulation A zu höheren Wellenlängen verschoben zu sein. An Hand der vorliegenden Daten kann nicht entschieden werden, ob die Subpopulation B seltener beobachtet wird, weil sie seltener vorkommt, oder weil Korrelationsfunktionen, die für Moleküle aus dieser Subpopulation berechnet wurden, oft nicht ausgewertet werden können.

Bei den vierfach substituierten PDI-Derivaten konnte lediglich für PDI-4*b*OPh unter Luft eine bimodale Verteilung der Tripletttraten beobachtet werden (vgl. Abschnitt 5.2.2). Ein Teil der KKF zeigte, wie bei allen anderen Derivaten ebenso beobachtet, eine beschleunigte Triplettkinetik mit erhöhten Raten k_{23} und k_{31} beim Übergang Argon zu Luft, ein Teil der KKF ergab in der Auswertung eine verzögerte Triplettkinetik mit niedrigeren Raten beim Übergang von Argon zu Luft. Beim Vergleich der Triplettkinetik von PDI-4*b*OPh und VinPDI-4*b*OPh verhält sich die Subpopulation A von VinPDI-4*b*OPh wie die Subpopulation mit beschleunigter Triplettkinetik von PDI-4*b*OPh (vgl. Tabelle 6.3). Beim Übergang von Argon zu Luft ist ein beschleunigender Einfluss von Sauerstoff klar zu erkennen. Dabei sind die Raten zur Population und Depopulation im Fall von VinPDI-4*b*OPh deutlich größer als im Fall von PDI-4*b*OPh. Dies ist zum Teil auf geringere energetische Abstände der beteiligten Zustände bei VinPDI-4*b*OPh zurückzuführen. Die gefundenen Werte der Raten k_{23} und k_{31} der Subpopulation B von VinPDI-4*b*OPh liegen unabhängig von der Probenumgebung in einem vergleichbaren Rahmen wie die Werte der Subpopulation „verzögert“ bei PDI-4*b*OPh unter Luft. Auf Grund der geringen Anzahl der in der Statistik berücksichtigten Korrelationen ist es nicht möglich, den Einfluss von Sauerstoff auf diese Subpopulation zu bewerten.

Unter der Annahme, dass VinPDI-4*b*OPh in PMMA in Konformeren mit unterschiedlichen Übergangsenergien vorliegt (vgl. Abschnitt 6.2.1), lässt sich die Existenz von zwei unterschiedlichen Verhaltensweisen bei den Übergängen zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen erklären. Ein Konformer mit größerer Übergangsenergie (und damit größerem Δ_{12}), dessen Emissionsmaximum bei relativ kurzen Wellenlängen liegt, besitzt effektive Pfade für Singulett-Triplett-Übergänge und kann

sowohl im angeregten Singulettzustand S_1 als auch im angeregten Triplettzustand T_1 mit Sauerstoff wechselwirken. In Folge dessen ergeben sich hohe Werte für die Populationsrate und die Depopulationsrate des T_1 -Zustandes, die beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung weiter ansteigen. Dieses Konformer zeigt also ein Verhalten, dass sich der Subpopulation A zuschreiben lässt. Das Maximum der Verteilung der Emissionsmaxima zur Subpopulation A in Abbildung 6.7 liegt bei etwa 14800 cm^{-1} ($=1,75 \text{ eV}$). Dieser Wert ist zu gering, um beide energetischen Abstände der beteiligten Zustände Δ_{23} und Δ_{31} groß genug zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff, für die eine Energie von $0,98 \text{ eV}$ nötig ist, werden zu lassen. Es kann daher nur eine der beiden Gleichungen 5.16 und 5.18, die die Bildung von Singulett-Sauerstoff beschreiben, für VinPDI-4bOPh-Moleküle der Subpopulation A zutreffen. Daher muss die Beschleunigung der Triplettkinetik der Subpopulation A unter Luft wenigstens für eine der Raten k_{23} und k_{31} auf verstärktes Intersystem-crossing („*enhanced intersystem crossing*“) nach Gleichung 5.15 oder Gleichung 5.17 zurückzuführen sein. Die Beschleunigung der anderen Rate kann theoretisch auf beiden Wegen erfolgen. Eine Beurteilung bei welchem der beiden Übergänge die Bildung von Singulett-Sauerstoff möglich ist und in welchem Ausmaß es tatsächlich dazu kommt ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

Die Moleküle der Subpopulation B müssen also in einer Konformation mit niedrigerer Übergangsenergie, deren Emissionsmaximum bei größeren Wellenlängen liegt, vorliegen. Ihre Singulett-Triplett-Übergänge sind weniger effektiv, was zu geringeren Werten für die Populationsrate und die Depopulationsrate von T_1 führt. Zusätzlich dazu sind die Energiedifferenzen Δ_{23} und Δ_{31} so klein, dass eine Wechselwirkung mit Sauerstoff, vergleichbar zu der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und dem Konformer mit höherer Übergangsenergie, nicht mehr effektiv stattfindet. Eine Beschleunigung der Triplettkinetik beim Übergang von Argon zu Luft als Probenumgebung ist deshalb nicht zu beobachten. Die Raten bleiben unverändert oder werden sogar kleiner, falls für dieses Konformer eine ähnliche Wechselwirkung mit Sauerstoff existiert, wie für manche PDI-4bOPh-Moleküle diskutiert, deren Triplettkinetik unter Einfluss von Sauerstoff verzögert erscheint (vgl. Abschnitt 5.2.2). Obwohl Moleküle der Subpopulation B im Vergleich zu Molekülen der Subpopulation A geringere Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Zuständen haben müssen weisen sie kleinere Übergangsraten auf. Möglicherweise werden die Singulett-Triplett-Übergänge von VinPDI-4bOPh durch Unterschiede in der Molekülgeometrie beeinflusst, sodass sie für Moleküle der Subpopulation B gegenüber Molekülen der Subpopulation A erschwert werden. Hofkens et al. verknüpften in Studien an einem mit PDI-4bOPh vergleichbaren PDI-Derivat höheren Übergangsenergien mit gestreckten Konforma-

tionen, niedrige Übergangsenergien mit gefalteten Konformationen (siehe Abbildung 3.7)[110]. Ob für VinPDI-4*b*OPh eine vergleichbare Abhängigkeit gilt, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Die geringe Häufigkeit mit der Moleküle in der Subpopulation B bei der Untersuchung der Triplettkinetik beobachtet werden, wird eher auf schwieriger zu analysierende Korrelationsfunktionen zurückgeführt als auf tatsächlich selteneres Vorkommen der Subpopulation, da die Verteilung des Emissionsmaximums zu den Zeitspannen der nicht auswertbaren KKF's mit dem Histogramm zum Emissionsmaximum der typischen Spektren aus Abbildung 6.4 im langwelligen Bereich gut übereinstimmt. Ebenso ist es möglich, dass Subpopulation B aus systematischen Gründen unterrepräsentiert ist. Lange Verweildauern im Triplettzustand auf Grund der niedrigen Rate k_{31} könnten Schwankungen in den Fluoreszenzintensitätszeitspuren verursacht haben. Diese Schwankungen könnten zur Nichtberücksichtigung bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen geführt haben, wie es auch für die Subpopulation mit verzögerter Triplettkinetik des Derivates PDI-4*b*OPh diskutiert wird (vgl. Abschnitt 5.2.2).

6.2.3 Photoblinken

Da auch VinPDI-4*b*OPh-Moleküle in den einzelmolekülspektroskopischen Messungen Photoblinken zeigten, wurden die An- und Aus-Zeiten aus den aufgenommenen Fluoreszenzintensitätszeitspuren extrahiert. Die dabei angewandte Vorgehensweise wurde in Abschnitt 4.3 geschildert. In diesem Abschnitt soll nun die Verteilung dieser Zeiten untersucht und das Photoblinken von VinPDI-4*b*OPh im Vergleich mit dem Verhalten der in Kapitel 5 untersuchten PDI-Derivate, besonders PDI-4*b*OPh, eingeordnet werden. Da die Ergebnisse aus Kapitel 5 einen Zusammenhang zwischen Photoblinken und Photobleichen nahelegen, wird in der Auswertung nicht nur das Verhalten aller VinPDI-4*b*OPh-Moleküle betrachtet sondern auch zwischen zwei Gruppen von bleichenden und nicht bleichenden Molekülen differenziert, da ein deutlich größerer Anteil an Molekülen kein Bleichen zeigte (vgl. Abschnitt 6.2.4) als bei den vierfach substituierten PDI-Derivaten. In Tabelle 6.4 sind die Anzahl der blinkenden Moleküle und ihr Anteil an der jeweiligen Gruppe von Molekülen aufgelistet.

Bei Betrachtung aller untersuchten VinPDI-4*b*OPh-Moleküle wurde unter Argon nur bei gut einem Drittel Photoblinken beobachtet und damit seltener als bei den vierfach substituierten PDI-Derivaten (vgl. Tabelle 5.13). Im Gegensatz zu diesen steigt der Anteil der blinkenden Moleküle beim Übergang von Argon zu Luft jedoch

Tabelle 6.4: Übersicht über die Anzahl an blinkenden Molekülen und deren Anteil in Bezug auf alle analysierten VinPDI-4bOPh-Moleküle (Gesamt), alle analysierten VinPDI-4bOPh-Moleküle, die Photobleichen zeigten (Bleichend) und alle analysierten VinPDI-4bOPh-Moleküle, die kein Photobleichen zeigten (Nicht Bl.). Die absoluten Zahlen sind in der Schreibweise *Anzahl blinkende Moleküle / Gesamtanzahl* notiert. Die verwendete Anregungswellenlänge λ_{exc} sowie die durchschnittliche Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand pro blinkendem Molekül $\langle \text{TpM} \rangle$ und die maximal an einem Molekül beobachtete Anzahl an Übergängen TpM_{Max} ist ebenfalls angegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für PDI-4bOPh aus Tabelle 5.13 in der Tabelle ebenfalls aufgelistet.

	Atmos- phäre	PDI		VinPDI-4bOPh		
		-4bOPh		Bleichend	Nicht Bl.	Gesamt
$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$		488	532	640	640	640
Anzahl	Argon	124/162	64/102	13/21	10/42	23/63
	Luft	141/235	60/178	47/111	7/21	54/132
Anteil / %	Argon	77	60	62	24	37
	Luft	60	33	42	33	41
$\langle \text{TpM} \rangle$	Argon	6,9	4,8	21	6,4	15
	Luft	3,4	3,5	11	6,3	10
TpM_{Max}	Argon	104	35	126	38	126
	Luft	21	23	81	31	81

an. Die mittlere Anzahl an reversiblen Übergängen in den Dunkelzustand für einzelne Moleküle $\langle \text{TpM} \rangle$ ist in beiden Probenumgebungen höher als bei den übrigen Derivaten, zeigt aber denselben Trend, wie bei diesen, und sinkt beim Übergang von Argon zu Luft. Gleiches gilt für die maximal an einem einzelnen Molekül beobachtete Anzahl von Übergängen TpM_{Max} . Auch hier ist bei VinPDI-4bOPh ein höherer Wert zu beobachten als bei den übrigen Derivaten, der beim Übergang von Argon zu Luft sinkt. Die hohen Werte der durchschnittlichen und maximalen Anzahl an Übergängen pro Molekül sind möglicherweise eine Folge der hohen Photostabilität von VinPDI-4bOPh (vgl. Abschnitt 6.2.4), die lange Beobachtungszeiten ermöglichte. Eine gesonderte Betrachtung der bleichenden und nicht bleichenden Moleküle enthüllt signifikante Unterschiede im Photoblinken. Die bleichenden Moleküle weisen unter Argon einen höheren Anteil an blinkenden Molekülen auf, vergleichbar zu den Werten für PDI-4bOPh bei 532 nm, und zeigen pro blinkendem Molekül im Durchschnitt zudem mehr Übergänge zwischen An- und Aus-Zustand. Auch TpM_{Max} ist sowohl unter Argon als auch unter Luft bei der Gruppe der bleichenden Moleküle deutlich höher. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt bei dieser Gruppe zu einem Verhalten, wie es auch für die vierfach substituierten PDI-Derivate in Abschnitt 5.2.3 beschrieben ist. Der Anteil an blinkenden Molekülen und die mittlere und maximale

Anzahl an Übergängen pro Molekül sinken. Das kann ein Hinweis auf effektiveres Photobleichen in Anwesenheit von Sauerstoff sein. Bei der Gruppe der nicht bleichenden VinPDI-4bOPh-Moleküle steigt der Anteil an blinkenden Molekülen beim Übergang von Argon zu Luft an, während sich $\langle \text{TpM} \rangle$ und TpM_{Max} nicht signifikant ändern.

Zur Untersuchung der Verteilung der beobachteten An- und Aus-Zeiten wurde auch bei VinPDI-4bOPh ein Ensemble aus den Beiträgen aller Moleküle konstruiert, da die meisten Moleküle keine für eine individuelle Auswertung ausreichende Anzahl an An-Aus-Übergängen zeigten. Die nach Gleichung 4.15 erhaltenen Wahrscheinlichkeitsdichtverteilungen für alle Moleküle und die Gruppe der nicht bleichenden Moleküle sind in Abbildung 6.8 zu sehen². Die aus den extrahierten An- und Aus-Zeiten nach der MLE-Methode (Gleichung 4.17) bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 6.5 gesammelt.

Die Verteilungen für alle untersuchten, blinkenden Moleküle (Gesamtensemble, Abbildung 6.8a und 6.8b) erstrecken sich über mehr als 5 Größenordnungen in der Wahrscheinlichkeitsdichte und über einen Zeitbereich zwischen der zeitlichen Auflösung des Experimentes von 5 ms und mehr als 100 s. Für die An-Zeiten sind auch Einträge von mehr als 1000 s vorhanden. Eine Beschreibung der Verteilungen durch die angenäherten Geraden gemäß eines Potenzgesetzes ist in allen Fällen gut möglich. Es kommt zu keinen signifikanten Abweichungen von einem linearen Verlauf. Ähnlich wie bei den vierfach substituierten PDI-Derivaten fällt die Verteilung der Aus-Zeiten jeweils schneller ab als die Verteilung der An-Zeiten. Die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten der nicht bleichenden Moleküle in Abbildung 6.8c und 6.8d erstrecken sich in der Wahrscheinlichkeitsdichte (weniger als 5 Größenordnungen) über einen geringeren Bereich als die Verteilungen des Gesamtensembles. Während bei den An-Zeiten ein mit dem Gesamtensemble vergleichbarer Bereich abgedeckt wird, sind die längsten Aus-Zeiten mit weniger als 100 s im Vergleich eine Größenordnung kleiner. Durch die geringere Anzahl an verwendeten Zeiten ist die Streuung der Werte in den Verteilungen größer als beim Gesamtensemble. Die Beschreibung der Verteilungen durch angepasste Geraden gelingt für die Aus-Zeiten bei beiden Probenumgebungen. Die Verteilungen der An-Zeiten weichen sowohl unter Argon als auch unter Luft im Bereich zwischen 100 ms und 1 s deutlich von der Gerade zu geringeren Wahrscheinlichkeitsdichten hin ab. Für längere und kürzere Zeiten stimmen Histogramm und angepasste Gerade besser überein. Auch bei den nicht

²Auf eine Abbildung der entsprechenden Verteilungen für die Gruppe der bleichenden Moleküle wird verzichtet, da sie qualitativ stark mit den Verteilungen aller Moleküle (Abbildung 6.8a und 6.8b) übereinstimmen.

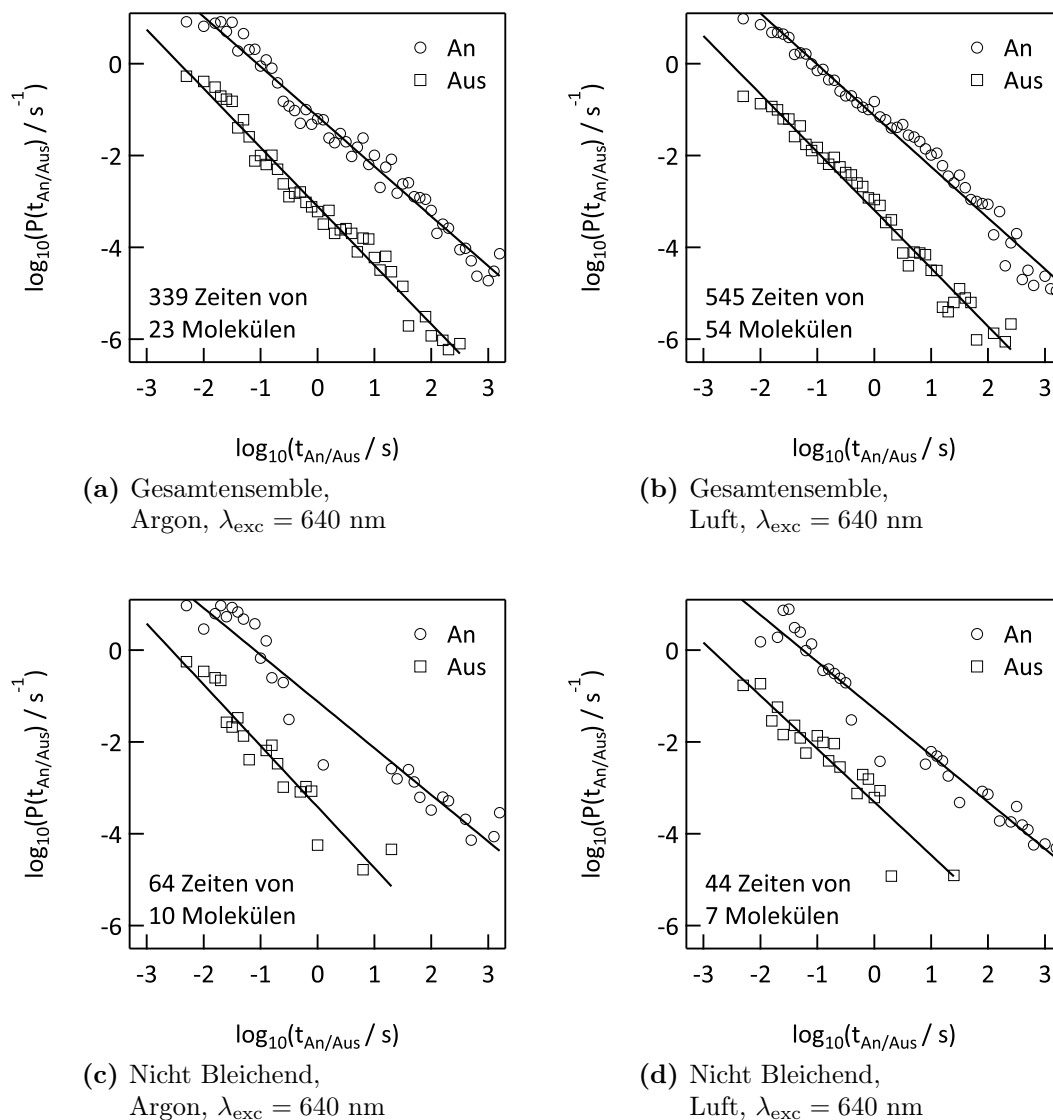


Abbildung 6.8: Ensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von allen untersuchten VinPDI-4bOPh-Molekülen in einer PMMA-Matrix (Gesamtensemble) unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 640 nm und der Gruppe von Molekülen, die kein Photobleichen zeigten (Nicht Bleichend). Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} sind in Tabelle 6.5 gesammelt.

bleichenden Molekülen fällt die Verteilung der Aus-Zeiten jeweils schneller ab als die Verteilung der An-Zeiten.

Der Potenzgesetzkoeffizient der An-Zeiten m_{An} unterscheidet sich für die drei Gruppen (Gesamt, Bleichend, Nicht Bleichend) unter Argon nicht signifikant und liegt an

Tabelle 6.5: Übersicht über die mittels MLE-Methode nach Gleichung 4.17 aus den Ensembles der An- und Aus-Zeiten verschiedener Gruppen von VinPDI-4bOPh-Molekülen (Gesamt, Bleichend, Nicht Bleichend) bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten m_{An} und m_{Aus} . Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Werte für die Stammverbindung PDI aus der Dissertation von M. Haase [24] und für PDI-4bOPh aus Tabelle 5.14 eingetragen. Die verwendete Anregungswellenlänge λ_{exc} sowie die Anzahl an berücksichtigten Zeiten ist ebenfalls angegeben.

	Atmos- phäre	PDI			VinPDI-4bOPh		
		-H[24]	-4bOPh		Bleichend	Nicht Bl.	Gesamt
$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$		488	488	532	640	640	640
m_{An}	Argon	1,17	1,16	1,12	1,19	1,18	1,19
	Luft	1,18	1,14	1,14	1,17	1,18	1,17
$\sigma_{m_{\text{An}}}$	Argon		0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
	Luft		0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
m_{Aus}	Argon	1,20	1,26	1,26	1,31	1,44	1,33
	Luft	1,32	1,30	1,30	1,27	1,31	1,27
$\sigma_{m_{\text{Aus}}}$	Argon		0,01	0,02	0,02	0,07	0,02
	Luft		0,01	0,02	0,01	0,05	0,01
Anzahl	Argon		861	306	275	64	339
Zeiten	Luft		476	210	501	44	545

der oberen Grenze des Bereiches der Werte der übrigen untersuchten Farbstoffe (siehe Tabelle 5.14). Beim Übergang von Argon zu Luft ist analog zu den Ergebnissen der vierfach substituierten PDI-Derivate bei allen Gruppen keine signifikante Änderung von m_{An} zu erkennen. Damit scheint auch für VinPDI-4bOPh die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluss auf den Übergang von An- in den Aus-Zustand zu besitzen. Der Potenzgesetzkoeffizient der Aus-Zeiten m_{Aus} für das Gesamtensemble unter Argon ist mit 1,33 größer als die entsprechenden Werte für die übrigen untersuchten Farbstoffe. Während der Wert von m_{Aus} für die bleichenden Moleküle mit dem des Gesamtensembles übereinstimmt, erhöht er sich für die nicht bleichenden Moleküle nochmals deutlich auf 1,44. Beim Übergang von Argon zu Luft steigt m_{Aus} nicht wie bei den übrigen untersuchten Farbstoffen an, sondern verringert sich bei allen drei Gruppen. Die Wahrscheinlichkeit für längere Aus-Zeiten wird damit größer, was bedeutet, dass der Übergang vom Aus- in den An-Zustand in Anwesenheit von Sauerstoff erschwert ist. Die Gruppen aller Moleküle und der bleichenden Moleküle erreichen so den selben Wert für m_{Aus} unter Luft. Der Wert für m_{Aus} der nicht bleichenden Moleküle nimmt zwar stärker beim Übergang von Argon zu Luft ab, ist aber weiterhin größer als der Wert der anderen beiden Gruppen. Lange Aus-Zeiten sind also bei den nicht bleichenden Molekülen besonders unwahrscheinlich. Die Werte des

Gesamtensembles werden sowohl für m_{An} als auch für m_{Aus} in beiden Probenumgebungen von der Gruppe der bleichenden Moleküle dominiert, da diese eine deutlich höhere Anzahl an Zeiten in die Statistik einbringen als die Gruppe der nicht bleichenden Moleküle. Der Vergleich von m_{An} und m_{Aus} führt zu dem selben Ergebnis, wie für die übrigen untersuchten Farbstoffe: der Koeffizient für die Aus-Zeiten ist stets größer als der Koeffizient für die An-Zeiten. Die Moleküle verbringen also mehr Zeit im emittierenden Zustand als im Dunkelzustand. Der Vergleich von bleichenden mit nicht bleichenden Molekülen lässt erkennen, dass nicht nur der Anteil an blinkenden Molekülen deutlich geringer ist, auch die Anzahl an Aus-Zeiten pro Molekül ist geringer während der Wert für m_{Aus} erhöht ist. Dieser Befund stützt die These, dass der Dunkelzustand als Vorstufe im Prozess des Photobleichens fungiert, womit Bleichen umso wahrscheinlicher wird, je öfter ein Molekül den Dunkelzustand besetzt und je länger es in diesem verweilt.

Während die meisten Moleküle weniger als 10 Übergänge in den Dunkelzustand zeigten, gab es einige Fälle, in denen Moleküle deutlich häufiger blinkten³. Im Extremfall konnten aus der Zeitspur eines Moleküles 126 An- und Aus-Zeiten extrahiert werden. Um den Einfluss dieser Moleküle auf die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten und die daraus berechneten Werte zu untersuchen, wurde ein Subensemble gebildet, in dem alle Moleküle, die mindestens 20 Übergänge in den Dunkelzustand zeigten (Argon: 4 Moleküle; Luft: 8 Moleküle), vernachlässigt wurden. Die resultierenden Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen sind in Abbildung 6.9 zu sehen.

Sie erstrecken sich über vergleichbare Bereiche in Wahrscheinlichkeitsdichte und Zeit wie die Verteilungen des Gesamtensembles in Abbildung 6.8 und lassen sich gut durch die angepassten Geraden mit einem Potenzgesetz beschreiben. Die Anwendbarkeit eines Potenzgesetzes zur Beschreibung der Verteilungen wird also von den besonders häufig blinkenden Molekülen nicht beeinflusst. Die Nichtberücksichtigung dieser Moleküle im Subensemble wirkt sich jedoch auf die Werte von m_{An} und m_{Aus} aus. Da bei häufig blinkenden Molekülen deutlich mehr kurze Zeiten als lange auftreten, wird die Wahrscheinlichkeitsdichte im Bereich kurzer Zeiten stärker erniedrigt als im Bereich langer Zeiten. Die Verteilungen fallen in Richtung langer Zeiten demnach weniger schnell zu niedrigen Wahrscheinlichkeitsdichten hin ab. Die Potenzgesetzkoeffizienten müssten sich verringern. In der Tat werden für die Verteilungen des Subensembles in Abbildung 6.9 kleinere Werte für m_{An} und m_{Aus} gefunden als für das Gesamtensemble. Während sich die Werte für die An-Zeiten mit $m_{\text{An}} = 1,15$ unter Argon und $m_{\text{An}} = 1,13$ unter Luft weniger stark verringern nehmen

³Die genauen Verteilungen der Aus-Zeiten pro Molekül TpM sind im Anhang in Abbildung A.6 zu finden

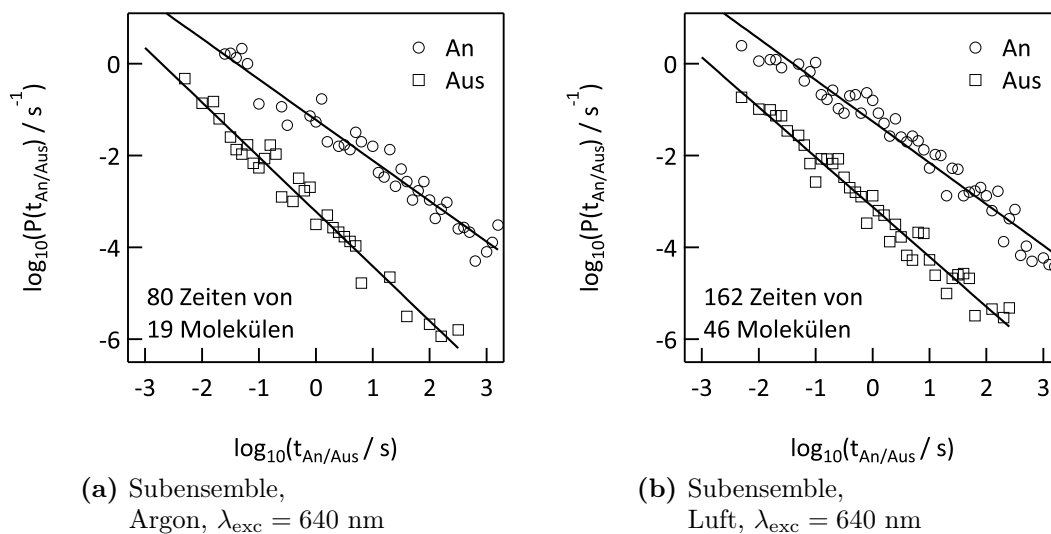


Abbildung 6.9: Subensemble-Verteilungen der Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t)$ der An- und Aus-Zeiten $t_{\text{An/Aus}}$ von allen untersuchten VinPDI-4bOPh-Molekülen in einer PMMA-Matrix unter verschiedenen Probenumgebungen (Argon, Luft) bei einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 640 nm. Es sind nur Moleküle berücksichtigt, die weniger als 20 reversible Übergänge in den Dunkelzustand zeigten. Die Anzahl an berücksichtigten Zeiten und beitragenden Molekülen ist direkt in den Graphen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Aus-Zeiten (\square) vertikal nach unten verschoben. Die Anpassungen nach Gleichung 4.16 sind als Geraden eingezeichnet. Die aus den Zeiten nach Gleichung 4.17 bestimmten Potenzgesetzkoeffizienten betragen unter Argon $m_{\text{An}}=1,15\pm 0,02$ und $m_{\text{Aus}}=1,25\pm 0,03$ und unter Luft $m_{\text{An}}=1,13\pm 0,01$ und $m_{\text{Aus}}=1,21\pm 0,02$.

die Koeffizienten der Aus-Zeiten mit $m_{\text{Aus}}=1,25$ unter Argon und $m_{\text{Aus}}=1,21$ unter Luft stärker ab. Das Subensemble zeigt damit große Ähnlichkeit zum Verhalten von PDI-4bOPh. Allerdings bleibt der ungewöhnliche Trend des sinkenden m_{Aus} -Wertes, der beim Übergang von Argon zu Luft beobachtet wurde (siehe Tabelle 6.5), auch im Subensemble erhalten. Hier scheint ein Unterschied im Verhalten des vinylogen Derivates im Vergleich zu den vierfach substituierten PDI-Derivaten zu existieren.

Die Diskussion der für VinPDI-4bOPh erhaltenen Ergebnisse im Kontext des in Abschnitt 5.2.3 vorgeschlagenen Modells für das Photoblinken von PDI und seinen Derivaten in PMMA (siehe Abbildung 2.6) ist nur auf Annahmen basierend möglich, da insbesondere Erkenntnisse über die Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO und die Triplett-Triplett-Absorption fehlen. Da auch für VinPDI-4bOPh die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten durch Potenzgesetze mit ähnlichen Werten für m_{An} und m_{Aus} wie bei den übrigen untersuchten Farbstoffen gefunden wurden, wird davon ausgegangen, dass der den Übergängen zwischen An- und Aus-Zustand

zu Grunde liegende Mechanismus vergleichbar sein muss. Das vorgeschlagene Modell lässt erwarten, dass die Energie des LUMO von VinPDI-4*b*OPh im Bereich der Elektronenakzeptorzustände des Matrixpolymers PMMA (siehe Abbildung 5.19) liegt. Damit muss diese Energie mit den LUMO-Energien der vierfach substituierten PDI-Derivate, PDI-4*o*CN ausgenommen, vergleichbar sein und sollte zwischen -3,7 eV und -4,0 eV liegen (siehe Abbildung 3.4). Da der HOMO-LUMO-Abstand bei VinPDI-4*b*OPh kleiner ist als bei den übrigen PDI-Derivaten, bedeutet dies für die Lage des HOMO, dass seine Energie höher sein muss als für die HOMOs der nicht vinylogenen PDI-Derivate ($> -5,9$ eV). In Abbildung 6.10 wird diese angenommene Situation veranschaulicht.

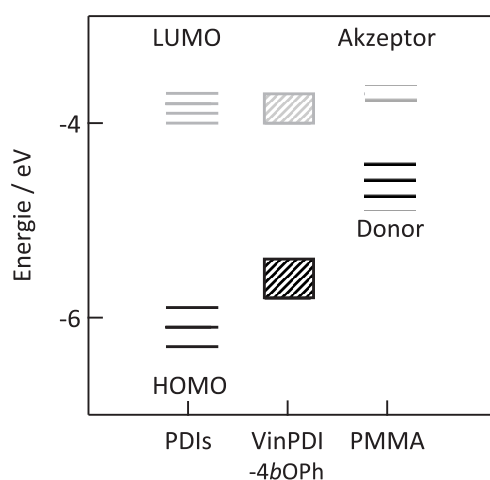


Abbildung 6.10: Energieniveauschema zur Erklärung des Photoblinkens (nach [23]). Die Grenzorbinalenergien von HOMO (schwarze Linien) und LUMO (graue Linien) der untersuchten PDI-Derivate sind dargestellt (vgl. Abbildung 3.4). Der Energiebereich in dem durch Kontaktladungsexperimente [149] Fallenzuständen des Matrixpolymers PMMA, die Elektronen abgeben (Donor, schwarze Linien) oder aufnehmen (Akzeptor, graue Linien) können, festgestellt wurden ist durch einige exemplarische Energieniveaus angedeutet. Die angenommene Lage der Grenzorbinale von VinPDI-4*b*OPh ist durch schraffierte Flächen markiert.

Als weitere Voraussetzung muss die Besetzung höher angeregter Triplettzustände T_N möglich sein. Dazu muss das Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des T_1 -Zustandes mit dem Singulett-Singulett-Absorptionsspektrum überlappen, sodass bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 640 nm der Absorptionskoeffizient der Triplettabsorption nicht Null ist. Des Weiteren muss der Ausgangszustand der Triplettabsorption T_1 häufig genug besetzt werden und eine ausreichend lange Lebensdauer aufweisen. Das aus den Daten in Tabelle 6.3 berechnete Verhältnis der Triplettpopulations- zur Triplettdepopulationsrate, das in Tabelle 6.6 aufgelistet ist, liegt für beide Subpopulationen in der Triplettkinetik unter beiden Probenumgebun-

gen in der selben Größenordnung wie bei PDI-4bOPh (siehe Tabelle 5.15), womit diese Voraussetzung als erfüllt angesehen werden kann.

Tabelle 6.6: Übersicht über das Verhältnis der Triplettpopulationsrate k_{23} zur Triplettdepopulationsrate k_{31} der beiden Subpopulationen B (niedrige Raten) und A (hohe Raten) von VinPDI-4bOPh unter Argon und Luft. Die Werte wurden aus den Daten in Tabelle 6.3 berechnet.

VinPDI-4bOPh	B		A	
	Argon	Luft	Argon	Luft
k_{23}/k_{31}	15	19	53	44

Nach den bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt vorliegenden Erkenntnissen ist es also möglich, dass das in Abschnitt 5.2.3 vorgestellte Modell auch zur Beschreibung des Photoblinkens von VinPDI-4bOPh herangezogen werden kann. Eine Ursache für die geringere Häufigkeit mit der Blinken bei VinPDI-4bOPh im Vergleich mit den übrigen untersuchten Farbstoffen beobachtet wird, kann auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse nicht benannt werden. Für einen Zusammenhang von Photoblinken und Photobleichen haben sich jedoch weitere Hinweise durch die Unterschiede im Verhalten von bleichenden und nicht bleichenden Molekülen ergeben. Dieser soll im folgenden, letzten Abschnitt dieses Kapitels, der das Photobleichen von VinPDI-4bOPh betrachtet, weitergehend beleuchtet werden.

6.2.4 Photobleichen

Die VinPDI-4bOPh-Moleküle zeigten unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine hohe Stabilität, was zu langen Beobachtungszeiten führte und bei einem Teil der Moleküle in der maximalen Beobachtungszeit von 2000 s kein Photobleichen beobachtet werden konnte. Damit scheint die Photostabilität von VinPDI-4bOPh größer zu sein als für PDI und seine Derivate PDI-4bF, PDI-4bBr, PDI-4oBr und PDI-4oCN. Einzelne Moleküle dieser Farbstoffe bleichen in allen beobachteten Fällen innerhalb der Beobachtungszeit. Lediglich einige PDI-4bOPh-Moleküle überstanden die komplette Beobachtungszeit ohne zu bleichen⁴ (siehe Tabelle 5.16). In Tabelle 6.7 ist eine Übersicht über die Anzahl an untersuchten Molekülen und dem Anteil an Molekülen, die kein Photobleichen zeigten, im Vergleich mit PDI-4bOPh gegeben.

Die Gesamtanzahl der untersuchten VinPDI-4bOPh-Moleküle ist bedingt durch die

⁴An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für PDI-4bOPh die maximale Messdauer nur bei Anregung mit 532 nm unter Argon ebenfalls 2000 s betrug. In allen anderen Messungen der vierfach substituierten PDI-Derivate betrug sie 1000 s.

Tabelle 6.7: Untersuchung der Photostabilität von VinPDI-4bOPh. Aufgelistet sind für beide Probenumgebungen die Anzahl aller untersuchten Moleküle (Gesamt) sowie die Anzahl (Nicht Bleichend) und der Anteil (Anteil) an Molekülen, die kein Photobleichen in der gesamten Beobachtungsdauer zeigten. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten von PDI-4bOPh aus Abschnitt 5.2.4 angegeben.

Farbstoff	λ_{exc} / nm	Gesamt		Nicht Bleichend		Anteil / %	
		Argon	Luft	Argon	Luft	Argon	Luft
VinPDI-4bOPh	640	63	132	42	21	67	16
PDI-4bOPh	488	152	217	4	2	3	1
	532	102	175	41	27	40	15

hohe Stabilität und die damit verbundenen langen Beobachtungszeiten geringer als bei den vierfach substituierten PDI-Derivaten (vgl. Tabelle 5.16). Bei den Messungen unter Argon konnte zudem bei mehr als zwei Dritteln der Moleküle kein Photobleichen beobachtet werden. Der Anteil an nicht bleichenden Molekülen liegt demnach bei VinPDI-4bOPh deutlich höher als bei PDI-4bOPh. Unter Luft ist der Anteil der nicht bleichenden Moleküle mit knapp einem Sechstel deutlich geringer und liegt auf dem Niveau von PDI-4bOPh unter Luft, angeregt mit Licht der Wellenlänge 532 nm. Insbesondere unter Argon scheint VinPDI-4bOPh den stabilsten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe darzustellen. Die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} , die für nicht bleichende Moleküle bestimmt wird, stellt nur eine obere Grenze dar. Der wahre Wert von Y_{bl} ist geringer; die Stabilität wird also unterschätzt. Neben der Betrachtung der Gesamtheit aller untersuchten VinPDI-4bOPh-Moleküle werden auch die beiden Gruppen der bleichenden und nicht bleichenden Moleküle separat betrachtet. Die erhaltenen Verteilungen von Y_{bl} sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

Die Verteilung von Y_{bl} aller Moleküle weist unter beiden Probenumgebungen eine Asymmetrie auf, die durch die Begrenzung der Beobachtungszeit auf maximal 2000 s verursacht wird. Dennoch ist die Verteilung der Werte unter Argon klar zu niedrigeren Werten verschoben im Vergleich mit der Verteilung unter Luft, was zu einer stärkeren Asymmetrie führt, da ein größerer Teil der wahren Verteilung durch die begrenzte Beobachtungszeit experimentell nicht zugänglich war. In Folge dessen ist das Histogramm der Werte unter Argon auf einen Bereich von etwas mehr als zwei Größenordnungen begrenzt, während sich das Histogramm der Werte unter Luft über mehr als vier Größenordnungen erstreckt. Die Untersuchung zum Photobleichen der vierfach substituierten PDI-Derivate lieferte für die Werte unter Argon jeweils ein Histogramm mit zum Histogramm der Werte unter Luft vergleichbaren Breite (vgl.

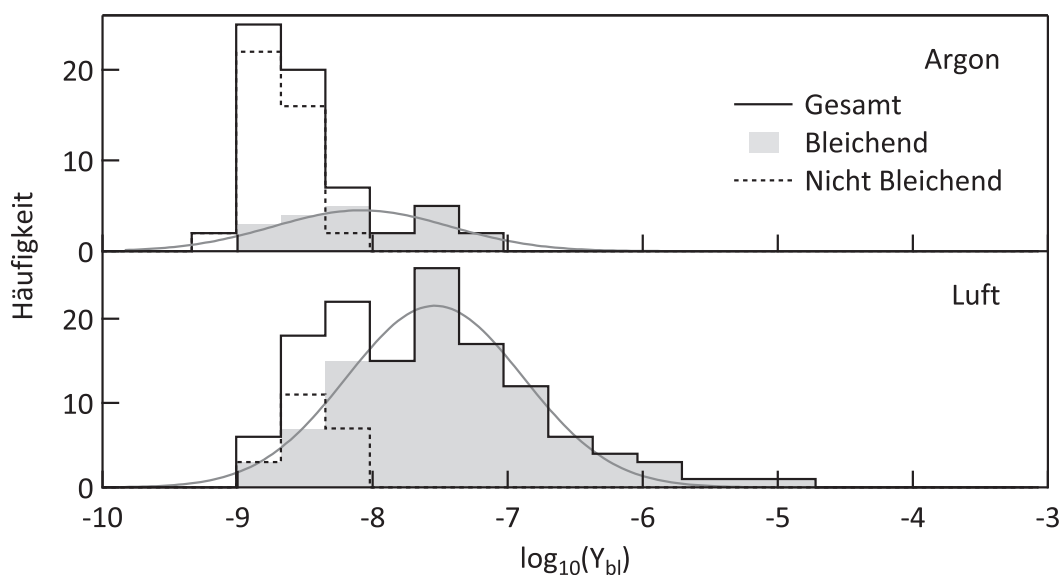


Abbildung 6.11: Ergebnisse zur Untersuchung des Photobleichens von VinPDI-4bOPh. Es sind die Verteilungen der Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} für alle Moleküle (Gesamt, schwarze Linie), die Gruppe der geblichenen Moleküle (Bleichend, graue Fläche) und die Moleküle, die kein Bleichen zeigten (Nicht Bleichend, gepunktete Linie) unter Argon und Luft eingezeichnet. An die Verteilungen der geblichenen Moleküle unter Argon und Luft angepasste Gaußfunktionen sind ebenfalls dargestellt. Die aus den Verteilungen bestimmten Maxima sind in Tabelle 6.8 aufgelistet.

Abschnitt 5.2.4 und Abbildung 5.21). Unter der Annahme, dass dieses Verhältnis auch bei VinPDI-4bOPh auftritt, lassen Werte für Y_{bl} bis in einen Bereich von unter 10^{-10} erwarten. Bei Beschränkung der Betrachtung auf die Gruppe der bleichenden Moleküle bleibt der Trend erhalten, dass die Verteilung der Werte unter Argon bei niedrigeren Werten liegt, im Vergleich mit der Verteilung unter Luft. Während die Verteilung der Werte unter Argon so wenige Einträge enthält, dass ein Histogramm mit einer Breite von weniger als zwei Größenordnungen ohne ausgeprägtes Maximum entsteht, besitzen die Werte unter Luft ein monomodales Histogramm, das sich über mehr als vier Größenordnungen erstreckt und keine Asymmetrie erkennen lässt. An beide Histogramme lassen sich Gaußfunktionen anpassen, um das Maximum der Verteilungen abzuschätzen (vgl. Tabelle 6.8). Durch die separate Betrachtung der Gruppe der nicht bleichenden Moleküle werden Histogramme erhalten, die sich nur über etwa eine Größenordnung im Bereich niedriger Werte erstrecken. Das Histogramm der Werte unter Argon wird dabei deutlich durch die begrenzte Beobachtungszeit am linken Rand abgeschnitten. Das Histogramm der Werte unter Luft lässt diesen Einfluss nicht erkennen, was allerdings auch auf die geringe Anzahl an zu Grunde liegenden Werten zurückzuführen sein kann. Da diese Histo-

gramme „abgeschnitten“ sind, wird auf das Anpassen von Gaußfunktionen verzichtet und zur Charakterisierung anstelle des Maximums der Verteilung der arithmetische Mittelwert verwendet. Wie die Zahlen in Tabelle 6.7 bereits angedeutet haben wird das Photobleichen von VinPDI-4bOPh unter Argon von der Gruppe der nicht bleichenden Moleküle dominiert, das Photobleichen unter Luft durch die Gruppe der bleichenden Moleküle. Die mit Hilfe von angepassten Gaußfunktionen bestimmten Maxima der Histogramme beziehungsweise die Mittelwerte für Y_{bl} und N_{Em} sind in Tabelle 6.8 aufgelistet.

Tabelle 6.8: Ergebnisse zur Untersuchung des Photobleichens von VinPDI-4bOPh. Die Anzahl der emittierten Photonen N_{Em} und die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} bestimmt durch angepasste Gaußfunktionen als Maxima der Verteilungen aus Abbildung 6.11 ist für die Gruppe der geblichenen Moleküle (Bleichend) angegeben. Der Parameter σ^* steht als Maß der Breite der Verteilungen. Für die Gruppe der nicht geblichenen Moleküle (Nicht Bl.) und die gesamten untersuchten Moleküle (Gesamt) sind stattdessen die arithmetischen Mittelwerte und ihre Standardabweichung in runden Klammern aufgelistet. Zudem ist die Anzahl der jeweils berücksichtigten Moleküle aufgeführt. Die Tabelle enthält zudem die Vergleichswerte der Stammverbindung PDI aus der Dissertation von M. Haase [24] sowie von PDI-4bOPh aus Tabelle 5.16.

	Atmos- phäre	PDI			VinPDI-4bOPh		
		-4bOPh	-H[24]		Bleichend	Nicht Bl.	Gesamt
λ_{exc} / nm		532	488	488	640	640	640
N_{Em}	Argon	288	74	35	100	(464±276)	(361±280)
/ 10^6	Luft	70	23	6	27	(259±151)	(95±134)
$\sigma_{N_{Em}}^*$	Argon	2,99	3,27		3,90		
	Luft	4,23	4,28		4,35		
Y_{bl}	Argon	0,3	1,2	2,0	0,8	(0,2±0,1)	(0,3±0,5)
/ 10^{-8}	Luft	1,3	3,9	16	2,9	(0,4±0,2)	(2,5±7,9)
$\sigma_{Y_{bl}}^*$	Argon	2,98	3,33		4,49		
	Luft	4,31	4,35		4,50		
Anzahl	Argon	61	148		21	42	63
Moleküle	Luft	148	215		111	21	132

Die Werte belegen die gute Stabilität von VinPDI-4bOPh unter den verwendeten experimentellen Bedingungen und bestätigen den das Photobleichen begünstigenden Einfluss des Luftsauerstoffes. Die Quantenausbeute des Photobleichens nimmt beim Übergang von Argon zu Luft zu, was ebenso durch die Lage der entsprechenden Histogramme zueinander zu erkennen ist. Für die Gruppe der nicht bleichenden Moleküle ist dieser Einfluss deutlich geringer als für die bleichenden Moleküle. Im Vergleich mit der Stammverbindung PDI ist die Photostabilität von VinPDI-4bOPh hö-

her einzuschätzen. VinPDI-4bOPh emittiert sowohl unter Argon als auch unter Luft mehr Photonen und die Werte der Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} der bleichenden VinPDI-4bOPh-Moleküle sind gegenüber den Werten des PDI erniedrigt. Beim Vergleich mit dem phenoxylierten Derivat PDI-4bOPh ist eine Differenzierung nach den verwendeten Wellenlängen unumgänglich. Bei Verwendung von Laserlicht der Wellenlänge 488 nm zur Anregung ist PDI-4bOPh in jedem Fall weniger stabil als VinPDI-4bOPh und die Gruppe der bleichenden VinPDI-4bOPh-Moleküle emittiert mehr Photonen und weist eine geringere Quantenausbeute für das Photobleichen Y_{bl} auf. Bei Verwendung des grünen Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm zur Anregung von PDI-4bOPh emittiert dieses PDI-Derivat sowohl unter Argon als auch unter Luft mehr Photonen als die bleichenden VinPDI-4bOPh-Moleküle und besitzt niedrigere Y_{bl} -Werte. Die Verteilungen von Y_{bl} der nicht geblichenen Moleküle liegt für beide Derivate sowohl unter Argon als auch unter Luft in einem vergleichbaren Wertebereich. Dementsprechend ist es nicht möglich eine klare Aussage zur Photostabilität von VinPDI-4bOPh im Vergleich zu der von PDI-4bOPh zu tätigen. Beide Derivate zeigen eine hohe Stabilität und sind in Bezug auf die mögliche Beobachtungsdauer, die Anzahl an emittierten Photonen N_{Em} und die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} den übrigen im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Farbstoffen überlegen.

Der eindeutig sichtbare Einfluss von Sauerstoff auf das Photobleichen von VinPDI-4bOPh und die Tatsache, dass auch in Abwesenheit von Sauerstoff Photobleichen zu beobachten ist, begründen die Annahmen, dass für VinPDI-4bOPh zwei verschiedene Mechanismen zum Photobleichen wirksam sind. Ähnlich wie für die vierfach substituierten PDI-Derivate in Abschnitt 5.2.4 vorgeschlagen, kann eine Reaktion des angeregten Farbstoffmoleküles im Singulett- oder Triplettzustand mit zuvor erzeugtem Singulett-Sauerstoff zu einem oxidierten Produkt führen, das nicht mehr fluoresziert (siehe Abbildung 5.22). In der Untersuchung der Triplettkinetik von VinPDI-4bOPh konnte nachgewiesen werden, dass in vielen Fällen Sauerstoff mit dem angeregten Molekül wechselwirken kann (vgl. Abschnitt 6.2.2). Um dabei Singulett-Sauerstoff zu erzeugen muss der energetische Abstand zwischen beteiligten Zuständen des VinPDI-4bOPh-Moleküls mindestens 0,98 eV betragen (siehe Abbildung 5.10). Die energetische Lage der beteiligten Zustände von VinPDI-4bOPh ist zum jetzigen Zeitpunkt unbekannt, weshalb über das Zutreffen dieses Kriteriums nur Annahmen möglich sind. Auf Grund der in Anwesenheit von Sauerstoff deutlich gesteigerten Effektivität des Photobleichens wird angenommen, dass die Bildung von Singulett-Sauerstoff möglich ist und die Reaktion dieser reaktiven Spezies mit dem angeregten Farbstoffmolekül den dominierenden Pfad zum Photobleichen von

VinPDI-4*b*OPh in Luft darstellt. Der Mechanismus zum Photobleichen in Abwesenheit von Sauerstoff verläuft gemäß des vorgeschlagenen Modells (siehe Abbildung 5.22) über höher angeregte Zustände, wie $\boxed{\text{T}_\text{N}}$, und den Dunkelzustand $\boxed{\text{D}}$, der wie bei Photoblinken besetzt wird. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtungen in Abschnitt 6.2.3. Es zeigte sich, dass nicht bleichende Moleküle deutlich seltener überhaupt blinkten und zudem die mittlere Anzahl an Aus-Zeiten TpM deutlich geringer war. Die relativ hohen Werte für m_{Aus} der nicht bleichenden Moleküle (siehe Tabelle 6.5) deuten außerdem auf eine relativ geringe Wahrscheinlichkeit für langes Verweilen im Aus-Zustand an. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, dass es zum irreversiblen Übergang zum Photoprodukt $\boxed{\text{PP}_\text{D}}$ kommt, weiter erniedrigt.

Abschließend lässt sich die Bezeichnung von VinPDI-4*b*OPh als vinyloges PDI-Derivat aus Sicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten optischen Eigenschaften als gerechtfertigt bezeichnen. Das Verhalten von VinPDI-4*b*OPh sowohl in den Ensemblemessungen als auch in den Messungen an einzelnen Molekülen passt gut zu einem Farbstoff aus der Familie der Perylendiimide.

7 Zusammenfassung

Perylendiimid (PDI) und seine Derivate stellen eine Klasse von Farbstoffen dar, der großes Potential zur Verwendung als funktionaler Bestandteil von optoelektronischen Bauteilen, insbesondere organischer Solarzellen, zugeschrieben wird. Die fundamentalen Prozesse, die bei und in Folge der Wechselwirkung solcher Farbstoffe mit Licht ablaufen, sind ein attraktives Forschungsgebiet, zum einen da ihnen in der Verwendung der Farbstoffe als funktionale Materialien oft eine Schlüsselrolle zukommt, zum anderen um ein grundlegend tieferes Verständnis dieser Prozesse zu erlangen. Ein limitierender Faktor in Anwendungen und Spektroskopie einzelner Moleküle ist die Photostabilität der eingesetzten Farbstoffe. Diese ist durch Mechanismen begrenzt, die zu einer Umwandlung des Farbstoffes in ein Photoprodukt führen, wobei sich die photophysikalischen Eigenschaften gravierend verändern und der Farbstoff so für den vorgesehenen Zweck unbrauchbar wird (Photobleichen). Aktuell wird für PDI davon ausgegangen, dass dabei der Farbstoff entweder durch Sauerstoff oxidiert wird oder in eine langlebige radikalische Spezies übergeht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflüsse von verschiedenen Substituenten und Substitutionsmustern auf das Photobleichen von PDI und die dabei wahrscheinlich involvierten Prozesse untersucht. Der Einfluss des Sauerstoffes auf diese Vorgänge sollte durch vergleichbare Messungen in Luft oder Argon als Probenumgebung weiter erforscht werden.

Im Zentrum dieser Arbeit stehen spektroskopische Messungen an einzelnen Farbstoffmolekülen, die in dünne PMMA-Filme eingebettet waren. Zur Durchführung der Experimente wurde ein konfokales Mikroskop verwendet. Den Einzelmolekülexperimenten ging jeweils eine grundlegende Charakterisierung auf Ensembleebene durch Messungen an toluolischen Lösungen der Farbstoffe voraus.

Im ersten Teil der Arbeit wurden fünf vierfach substituierte PDI-Derivate betrachtet: die drei in *bay*-Position substituierten Derivate PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh; sowie die beiden in *ortho*-Position substituierten Derivate PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN. In den Ensembleexperimenten wurden Absorptions- und Emissionsspektren gemessen sowie die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und -lebensdauer τ_{fl} der Derivate bestimmt. Zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren der Derivate konnte wie

bei der Stammverbindung PDI eine Bild-Spiegelbild-Beziehung festgestellt werden. Die spektrale Lage des Absorptionsmaximums korrelierte grob mit der Energiedifferenz der Grenzorbitale HOMO und LUMO. Es zeigte sich, dass der molare, dekadische Absorptionskoeffizient ϵ der Derivate gegenüber PDI geringer ist, während die Stokes-Verschiebung höhere Werte annimmt. Gleichzeitig führte eine Verbreiterung der Banden zu geringer ausgeprägter Struktur der Spektren. Diese Effekte waren bei den beiden Derivaten PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh besonders gut ausgeprägt, was auf eine verdrillte Molekülgeometrie zurückgeführt wurde. Trotz dieser Unterschiede zwischen den Spektren von PDI und den untersuchten Derivaten zeigten die Substituenten keinen signifikanten Einfluss auf den Wert des Übergangsdipolmomentes des $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges $|\mu_{10}|$. Auch die Derivate sind zu einer effektiven Absorption von sichtbarem Licht fähig. Die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} der Derivate ist niedriger als bei PDI, was besonders für die bromierten Derivate PDI-4*b*Br und PDI-4*o*Br gilt. In der Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauer fiel auf, dass die Derivate mit verdrilltem PDI-Gerüst PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh größere Lebensdauern als PDI besitzen; die Lebensdauern der in *ortho*-Position substituierten Derivate PDI-4*o*Br und PDI-4*o*CN gegenüber PDI verkürzt sind. Die bisherigen Aussagen zu den Ergebnissen der Ensemblespektroskopie gelten uneingeschränkt für die Derivate PDI-4*b*F, PDI-4*b*Br, PDI-4*b*OPh und PDI-4*o*Br. Das Cyanoderivat PDI-4*o*CN zeigte in allen Untersuchungen auf Ensembleebene abweichendes Verhalten. Die Ursache für diese Abweichungen sind Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Ladungstransfer oder π - π -Wechselwirkungen, der angeregten Farbstoffmoleküle mit dem Lösungsmittel Toluol. Aus Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und -lebensdauer τ_{fl} konnten die Ratekonstanten der strahlenden Übergänge (Fluoreszenz) k_{rad} und die Übergänge der nicht strahlenden Übergänge (Innere Konversion, Intersystemcrossing) k_{nr} abgeschätzt werden. Zwischen PDI und PDI-4*b*F ergaben sich keine signifikanten Unterschiede. Bei den übrigen Derivaten wurden erniedrigte Werte für k_{rad} und erhöhte Werte für k_{nr} festgestellt.

In der Analyse der Einzelmolekülexperimente wurden zunächst die Fluoreszenzemissionsspektren begutachtet. Aus den Verteilungen der Emissionsmaxima dieser Spektren konnte abgeleitet werden, dass die Farbstoffe durch das Matrixpolymer PMMA weniger stabilisiert werden als durch das Lösungsmittel Toluol. Die Verteilungen der Derivate mit verdrilltem PDI-Gerüst, PDI-4*b*Br und PDI-4*b*OPh, waren zudem auf Grund der großen Anzahl an möglichen Konformeren gegenüber der Verteilungen der Stammverbindung PDI verbreitert. Die Verteilung für PDI-4*b*F war deutlich schmaler, was auf eine stärkere Abschirmung der Farbstoffmoleküle von der Umgebung im Vergleich zu PDI und den übrigen Derivaten hinwies.

Zur Untersuchung der Triplettkinetik wurden die Ratekonstanten zur Population des Triplettzustandes T_1 k_{23} und zur Depopulation des T_1 -Zustandes k_{31} mit Hilfe von Korrelationsfunktionen (KF) aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren bestimmt. Die KFs für das in *bay*-Position bromierte Derivat PDI-4*b*Br zeigten keine analysierbaren Zerfallscharakteristika, weshalb es nicht möglich war, Werte für die Raten der Triplettkinetik dieses Farbstoffes zu erhalten. Für die übrigen vier Derivate wurden unter Argon im Vergleich zur Stammverbindung PDI erhöhte Werte für die Triplettpopulationsrate k_{23} gefunden. Die Triplettdepopulationsrate k_{31} unter Argon lag bei PDI-4*b*OPh, PDI-4*b*F und PDI-4*o*CN in einem vergleichbaren Bereich wie bei unsubstituiertem PDI. PDI-4*o*Br zeigte deutlich erhöhte Werte. Die Beschleunigung der Triplettkinetik des bromierten Derivates wurde auf den Schwereatomeffekt zurückgeführt. Dieser spielt bei den übrigen Derivaten keine Rolle. Hier wurden Variationen der energetischen Abstände zwischen den beteiligten Zuständen als mögliche Ursache diskutiert. Anhand der Ratekonstanten und der bekannten Energiedifferenz Δ_{12} zwischen Grundzustand S_0 und angeregtem Zustand S_1 waren jedoch nur grobe Abschätzungen dazu möglich, wie sich die Lage des Triplettzustandes T_1 relativ zur Lage der Singulettzustände S_0 und S_1 im Vergleich zu PDI ändert. Aus den Messungen unter Luft konnten Erkenntnisse zur Rolle des Sauerstoffes gewonnen werden. Die Triplettkinetik des bromierten Derivates PDI-4*o*Br änderte sich kaum beim Übergang von Argon zu Luft. Auch in Anwesenheit von Sauerstoff schienen die vom Schwereatomeffekt beschleunigten Intersystemcrossing-übergänge gegenüber einer Wechselwirkung mit Sauerstoff bevorzugt. Die beiden Derivate PDI-4*b*F und PDI-4*o*CN zeigten, wie die Stammverbindung PDI, unter Luft erhöhte Raten im Vergleich zu den Messungen unter Argon. Im Gegensatz zu PDI schien bei PDI-4*b*F und PDI-4*o*CN jedoch die Depopulation des T_1 -Zustandes stärker beschleunigt als die Population. Eine Bildung von Singulett-Sauerstoff bei den Wechselwirkungen zwischen angeregten Farbstoffmolekülen und Sauerstoff wurde auf Grund der ausreichend großen Energielücke Δ_{12} für möglich gehalten. Das Phenoxyderivat PDI-4*b*OPh zeigte unter Luft ein abweichendes, komplexeres Verhalten. Die erhaltenen Verteilungen der Raten zeigten starke Hinweise auf das Vorliegen von zwei Gruppen von Molekülen mit unterschiedlichem Verhalten. Eine dieser Subpopulationen wies erhöhte Raten im Vergleich zur Situation unter Argon auf. Die zweite Subpopulation zeigte jedoch unter Luft niedrigere Raten als unter Argon. Die Ursache dieses unerwarteten Verhaltens konnte nicht geklärt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung war, dass diese beiden Subpopulationen auch unter Argon existieren, aber die Moleküle mit niedrigen Raten in der Auswertung nicht erfasst werden konnten.

Photoblinken, das reversibles Aussetzen der Fluoreszenz im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden hervorruft, konnte bei allen untersuchten Derivaten beobachtet werden. In der Analyse dazu wurden die Verteilungen der An-Zeiten, in denen Licht emittiert wurde, und der Aus-Zeiten, in denen kein Licht emittiert wurde, untersucht. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen dieser Zeiten konnten in vielen Fällen mit Potenzgesetzen beschrieben werden. Abweichungen traten bei den beiden bromierten Derivaten und PDI-4oCN auf. Die gefundenen Potenzgesetzkoeffizienten lagen sowohl für die An- als auch die Aus-Zeiten im erwarteten Bereich. Neben den Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen und den Potenzgesetzkoeffizienten wurden auch der Anteil an blinkenden Molekülen und die mittlere Anzahl an Aus-Zeiten pro Molekül TpM ermittelt. Unter Argon zeigten bei PDI-4bOPh angeregt mit Licht einer Wellenlänge von 488 nm anteilig die meisten Moleküle Photoblinken mit der größten Anzahl an Aus-Zeiten pro Molekül. Bei PDI-4oCN dagegen wurde der geringste Anteil an blinkenden Molekülen mit dem geringsten Wert für TpM beobachtet. Die übrigen Derivate und PDI-4bOPh, angeregt mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm, lagen mit vergleichbar großen Anteilen an blinkenden Molekülen und ähnlichen TpM -Werten dazwischen. Unter Luft konnte ein klarer Trend zu kleineren Anteilen an blinkenden Molekülen mit einer geringeren Anzahl an Aus-Zeiten pro Molekül beobachtet werden. Zur Erklärung konnte ein für PDI entwickeltes Modell auf die Derivate übertragen werden. Als Ursache für das Photoblinken wurde ein Ladungstransfer zwischen Farbstoffmolekülen in höher angeregten Triplettzuständen T_N und dem Wirtspolymer vorgeschlagen, der durch eine angenommene Überlappung der Absorptionsspektren von Grundzustand S_0 und Triplettzustand T_1 im Bereich der verwendeten Anregungswellenlänge ermöglicht wird. Da die energetische Lage der Grenzorbitale von PDI-4bF, PDI-4bBr, PDI-4bOPh und PDI-4oBr mit der Situation bei PDI vergleichbar ist, wurde auch hier die Bildung eines Radikalkations beim Übergang in den Dunkelzustand angenommen. Das Cyanoderivat PDI-4oCN besitzt deutlich niedrigere Grenzorbitalenergien, was die Bildung des Radikalkations erschweren dürfte. Eventuell wird bei diesem Derivat stattdessen ein Radikalanion gebildet. Das wellenlängenabhängige Photoblinken von PDI-4bOPh wurde darauf zurückgeführt, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit der T_N -Zustände sich beim Wechsel der Anregungswellenlänge von 488 nm zu 532 nm verringert. Die Unterschiede in der Häufigkeit des Photoblinkens der untersuchten Derivate untereinander wurden durch unterschiedlich effektives Photobleichen erklärt. Je weniger stabil ein Farbstoff ist, umso mehr ist Photobleichen gegenüber Photoblinken bevorzugt. Dazu passte auch der sinkende Anteil an blinkenden Molekülen beim Übergang von Argon zu Luft, da bekannt ist, dass Sauerstoff die Stabilität von PDI verringert.

Zur direkten Untersuchung des Photobleichens wurden die Anzahl der emittierten Photonen N_{Em} und die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} aus den gemessenen Fluoreszenzintensitätszeitspuren bestimmt. Y_{bl} stellt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Photobleichens dar und ist umso niedriger, je stabiler der Farbstoff ist. Das stabilste Derivat unter Argon war PDI-4*b*OPh, dessen Y_{bl} niedriger war als bei PDI unter vergleichbaren Bedingungen und sich beim Wechsel der Anregungswellenlänge von 488 nm zu 532 nm weiter erniedrigte. Alle anderen Derivate waren weniger stabil als unsubstituiertes PDI. Beim Übergang von Argon zu Luft konnte in allen Fällen ein Ansteigen der Werte von Y_{bl} beobachtet werden. Auch unter Luft zeigte PDI-4*b*OPh eine höhere Stabilität als PDI, die sich bei Änderung der Anregungswellenlänge von 488 nm auf 532 nm weiter erhöhte. Die Stabilität der übrigen Derivate war auch unter Luft geringer als bei PDI. Anhand von früheren Studien war ein Modell bekannt, dass Photobleichen von PDI auf zwei Wegen beschreibt. In Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zu einer Oxidation des Farbstoffes durch zuvor durch Photosensibilisierung gebildeten Singulett-Sauerstoff. Ohne Sauerstoff erfolgt das Bleichen von höher angeregten Triplettzuständen aus. In einem Zwischenschritt kann dabei auch ein Dunkelzustand, ähnlich wie beim Photoblinken, besetzt werden. Bleichen und Blinken stellen damit Konkurrenzreaktionen dar. In den vorangegangenen Untersuchungen der Triplettkinetik und des Photoblinkens konnte eine Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und den PDI-Derivaten erkannt werden und auch die Bildung von Singulett-Sauerstoff wurde als möglich eingestuft. Zusammen mit den Hinweisen, dass auch bei den Derivaten eine Besetzung höher angeregter Triplettzustände wahrscheinlich ist, rechtfertigt dies die Übernahme dieses Modells, um das Photobleichen der untersuchten PDI-Derivate zu erklären. Unterschiedlich starker Einfluss von Sauerstoff deutete auf unterschiedlich effiziente Oxidation der PDI-Derivate durch Singulett-Sauerstoff hin. Die unterschiedliche Stabilität der PDI-Derivate unter Argon wurde hauptsächlich auf unterschiedlich effektives Photoblinken in Konkurrenz mit dem Photobleichen zurückgeführt. Es wurde die These aufgestellt, dass bei stabileren Molekülen Photoblinken gegenüber Photobleichen begünstigt ist. Der zusätzliche Weg zum Photobleichen durch Oxidation unter Luft wurde als Ursache für den Rückgang des Anteils an blinkenden Molekülen beim Übergang von Argon zu Luft angesehen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde mit VinPDI-4*b*OPh ein neuartiges vinyloges PDI-Derivat betrachtet, das zusätzlich zur Substitution in *bay*-Position auch am molekularen Grundgerüst des Farbstoffes gegenüber PDI verändert wurde. Das vinylogisierte Derivat VinPDI-4*b*OPh wurde zunächst auf Ensembleebene anhand toluolischer Lösungen charakterisiert. Die dabei erhaltenen Spektren waren im Vergleich

zu den Spektren der übrigen Derivate und PDI weiter bathochrom verschoben. Ihre Struktur ähnelte den Vergleichsspektren des Phenoxyderivates PDI-4bOPh. Das Übergangsdipolmoment des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs war gegenüber PDI und den übrigen Derivaten erhöht. Des Weiteren lag die Fluoreszenzquantenausbeute Y_f etwas niedriger als bei PDI-4bOPh. Als Fluoreszenzlebensdauer τ_f wurde ein Wert im selben Bereich gefunden, wie die Lebensdauern der übrigen Derivate und der Stammverbindung. Die Rate der strahlenden Übergänge k_{rad} wurde niedriger als bei PDI, aber höher als bei PDI-4bOPh abgeschätzt. Die Rate der nicht strahlenden Übergänge k_{nr} war gegenüber PDI und PDI-4bOPh deutlich erhöht.

Zur Analyse der Einzelmolekülexperimente mit VinPDI-4bOPh als Probe wurden zunächst die Emissionsspektren einzelner Moleküle betrachtet. Diese zeigten eine zum Ensemblespektrum vergleichbare Form. Die Verteilung der aus diesen Spektren bestimmten Emissionsmaxima war gegenüber dem Ensemblespektrum hypsochrom verschoben, wie auch bei den übrigen Derivaten, und auffällig breit. Als Ursache dafür wurden eine variierende Verdrillung des chromophoren Gerüsts sowie das Vorliegen mehrerer Konformere mit verschiedenen Übergangsenergien angesehen. In der Untersuchung der Triplettkinetik von VinPDI-4bOPh wurden sowohl für die Populationsrate des Triplettzustandes k_{23} als auch für die Depopulationsrate des Triplettzustandes k_{31} unter beiden Probenumgebungen bimodale Verteilungen erhalten. Dies wurde auf zwei unterschiedliche Subpopulationen zurück geführt. Die Subpopulation A zeigte gegenüber PDI erhöhte Raten k_{23} und k_{31} , die sich beim Übergang von Argon zu Luft weiter erhöhten. Die Subpopulation B wies zu PDI vergleichbare Raten auf, die sich beim Übergang von Argon zu Luft nicht merklich veränderten. Erklärt wurde dieser Befund durch zwei sich unterschiedlich verhaltende Konformere von VinPDI-4bOPh. Ein Konformer mit relativ großer Energielücke Δ_{12} , das effektive Singulett-Triplett-Übergänge aufweist, wurde der Subpopulation A zugeordnet. Die Subpopulation B wurde dagegen auf ein Konformer mit niedriger Energielücke und weniger effektiven Singulett-Triplett-Übergängen zurück geführt.

In den Messungen an VinPDI-4bOPh konnte bei vielen Molekülen kein Photobleichen beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde in der Analyse des Photoblinkens zwischen bleichenden und nicht bleichenden Molekülen differenziert, da ein Zusammenhang der beiden Phänomene vermutet wurde. In der Gruppe der bleichenden Moleküle traten anteilig mehr blinkende Moleküle mit einer höheren Anzahl an Aus-Zeiten auf, als in der Gruppe der nicht bleichenden Moleküle. Die für die beiden Gruppen bestimmten Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen von An- und Aus-Zeiten konnten durch Potenzgesetze mit zu den PDI-Derivaten vergleichbaren

Koeffizienten m_{An} und m_{Aus} beschrieben werden. An Hand der Potenzgesetzkoeffizienten konnte beobachtet werden, dass nicht bleichende Moleküle deutlich weniger zu langen Aus-Zeiten neigten, als bleichende Moleküle. Dies festigte die These, dass der Dunkelzustand, der im Zuge des Photoblinkens gebildet wird, als Vorstufe zum geblichenen Zustand fungiert, wodurch Moleküle, die öfter und länger einen solchen Zustand einnehmen, anfälliger gegenüber Bleichen sind. Die Beschreibung des Photoblinkens von VinPDI-4bOPh durch dasselbe Modell, das für die PDI-Derivate angenommen worden war, wurde als möglich eingeschätzt.

Die große Anzahl an nicht bleichenden Molekülen, die in den Messungen an VinPDI-4bOPh beobachtet worden waren, war ein erster Hinweis auf eine im Vergleich zu PDI und den übrigen untersuchten Derivaten, erhöhte Stabilität. Die Histogramme der Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} bestätigten dies und lagen im Vergleich zu den übrigen Derivaten bei geringeren Werten. Eine Begünstigung des Photobleichens durch die Anwesenheit von Sauerstoff konnte sowohl an Hand des geringeren Anteils an nicht bleichenden Molekülen unter Luft als auch der Verschiebung des Histogrammes von Y_{bl} beim Übergang von Argon zu Luft erkannt werden. VinPDI-4bOPh erwies sich insgesamt stabiler als PDI und die meisten der untersuchten Derivate. Lediglich PDI-4bOPh zeigte eine vergleichbare Stabilität, wenn es mit Licht der Wellenlänge 532 nm angeregt wurde. Zur Erklärung des Photobleichens von VinPDI-4bOPh wurde dasselbe Modell, wie bereits in der Diskussion des Photobleichens der vierfach substituierten PDI-Derivate, angenommen.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die photophysikalischen Eigenschaften von PDI durch die Einführung von Substituenten stark beeinflusst werden können. Die Vielzahl an gleichzeitig wirkenden Einflüssen, die sowohl von der Natur der Substituenten als auch von den gewählten Substitutionsmustern abhängen, führen zu einer sehr komplexen Situation. Die Veränderungen, die dabei hinsichtlich der untersuchten Eigenschaften verursacht werden, sind daher nicht auf einfachem Wege erklärbar. Für die im Zentrum dieser Arbeit stehende Photostabilität von Perylendiimidderivaten konnte gezeigt werden, dass vor allem dem Photoblinken in den Prozessen des Photobleichens eine wichtige Rolle zukommt. Die für die Stammverbindung PDI vorgeschlagenen Modelle sind geeignet, um auch das Verhalten der untersuchten Derivate zu erklären. Gleichwohl bleiben einige Fragen offen, die interessante Ansätze für weitere Forschung darstellen.

A Anhang

A.1 Ensemblemessungen an PDI-4oCN in Chloroform

In diesem Teil des Anhangs werden die Ergebnisse aus den Messungen an Lösungen von PDI-4oCN in Chloroform kurz dargestellt, da deutliche Unterschiede zu den Messungen an PDI-4oCN in Toluol beobachtet werden konnten.

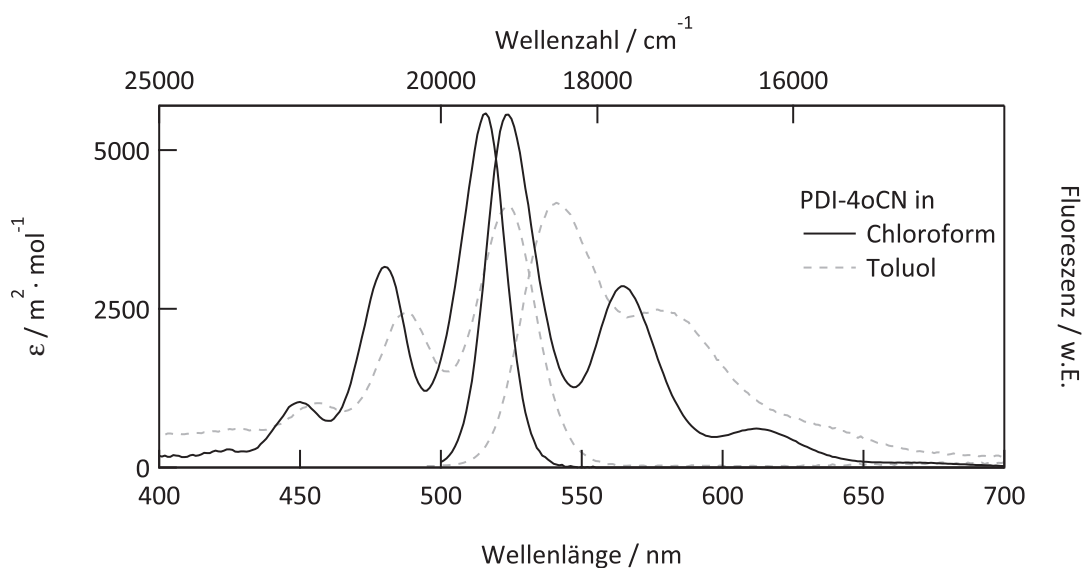


Abbildung A.1: Absorptions- und Emissionsspektrum von PDI-4oCN in Chloroform. Zum Vergleich sind die Spektren von PDI-4oCN in Toluol mit gestrichelten grauen Linien eingezeichnet. Die Absorption ist als molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ (linke Ordinate) gegen die Wellenlänge (untere Abszisse) aufgetragen. Die Fluoreszenzemission ist in willkürlichen Einheiten (rechte Ordinate) aufgetragen. Die obere Abszisse gibt die Wellenzahl an. Die aus diesen Spektren abgelesenen Parameter sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Tabelle A.1: Überblick über die Ergebnisse aus den spektroskopischen Messungen an PDI-4oCN in Chloroform. Es sind die Lage der Absorptionsmaxima $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Abs}}$ mit dem zugehörigen Wert des Absorptionskoeffizienten ϵ_{Max} sowie die Lage der Emissionsmaxima $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Em}}$ und die Stokes-Verschiebung angegeben. Ebenso sind die jeweiligen Werte für den Strukturparameter S und das Übergangsdipolmoment des ersten elektronischen Überganges $|\mu_{10}|_n$ aufgelistet. Diese wurden aus den Spektren in Abbildung A.1 bestimmt. Des Weiteren sind die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , bestimmt aus Abbildung A.2, aufgelistet. In Toluol wurden im Abklingverhalten der Fluoreszenz von PDI-4oCN zwei charakteristische Zeiten τ_1 und τ_2 gefunden. Die aus diesen Größen abgeschätzten Raten der strahlenden Übergänge k_{rad} und nicht strahlenden Übergänge k_{nr} sind ebenfalls aufgelistet. Die Tabelle enthält zum Vergleich auch die entsprechenden Werte aus den Messungen an PDI-4oCN und der Stammverbindung PDI in Toluol. Für die Berechnung der Werte der Raten von PDI-4oCN in Toluol wurde eine mittlere Lebensdauer von $\langle \tau_{\text{fl}} \rangle = 2,57$ ns verwendet.

Farbstoff Lösungsmittel	PDI[24]		PDI-4oCN	
	Toluol	Chloroform	Toluol	
$\lambda_{\text{Max1}}^{\text{Abs}} / \text{nm}$	527	516	524	
$\epsilon_{\text{Max1}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	7100	5830	4120	
$\lambda_{\text{Max2}}^{\text{Abs}} / \text{nm}$	490	480	488	
$\epsilon_{\text{Max2}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	4300	3280	2450	
$\lambda_{\text{Max3}}^{\text{Abs}} / \text{nm}$	459	450	457	
$\epsilon_{\text{Max3}} / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	1540	1050	1010	
S_{Abs}	0,30	0,28	0,46	
$ \mu_{10} _n / 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$	3,0	2,5	2,5	
$\lambda_{\text{Max1}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	534	524	541	
$\lambda_{\text{Max2}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	576	565	577	
$\lambda_{\text{Max3}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	627	612	-	
Stokes / cm^{-1}	249	296	600	
S_{Em}	0,36	0,30	0,71	
Y_{fl}	0,93	0,84±0,06	0,15±0,01	
$\tau_{\text{fl}} / \text{ns}$	3,68	3,95±0,01	$\tau_1: 2,93 \pm 0,01$ ns $\tau_2: 172 \pm 3$ ps	
$k_{\text{rad}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	2,50	2,13	0,58	
$k_{\text{nr}} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	0,20	0,41	3,31	

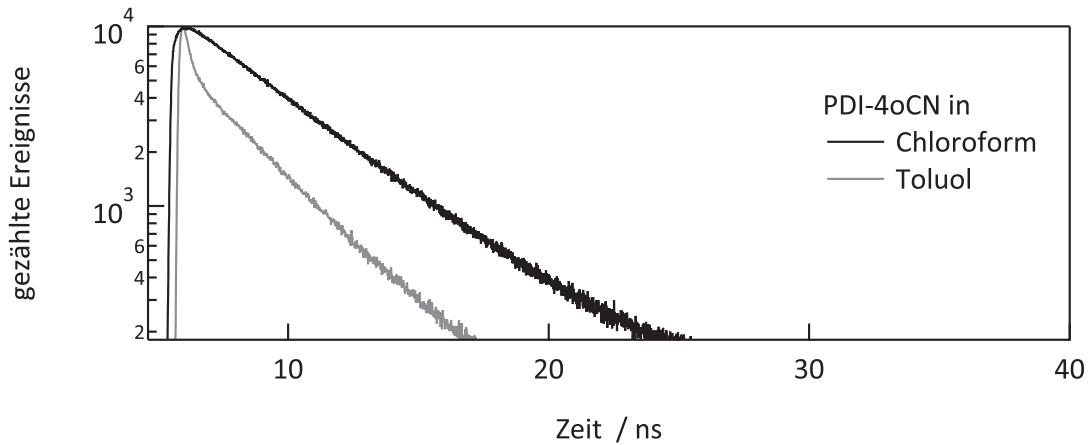


Abbildung A.2: Gemessene Fluoreszenzabklingkurven von PDI-4oCN in Chloroform (schwarz) und Toluol (grau). Die daraus bestimmten Fluoreszenzlebensdauern sind in Tabelle A.1 zu finden.

A.2 Abschätzung der Anzahl der Kollisionen eines Farbstoffmoleküls in PMMA mit Sauerstoff

Die Abschätzung folgt einer in Referenz [42] beschriebenen Vorgehensweise. Die Stoßzahl Z hängt danach von der Geschwindigkeitskonstanten einer diffusionskontrollierten bimolekularen Reaktion zwischen Farb- und Sauerstoff k_{diff} und der Sauerstoffkonzentration in PMMA c_{O_2} ab. k_{diff} wird durch die Smoluchowski-Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes D_{O_2} in PMMA und dem effektiven Wechselwirkungsradius eines Sauerstoff-Farbstoff-Paares R verknüpft. c_{O_2} lässt sich durch die Löslichkeit von Sauerstoff in PMMA S_{O_2} und den Sauerstoffpartialdruck in Luft p_{O_2} beschreiben. Es gilt:

$$Z = k_{\text{diff}} \cdot c_{\text{O}_2} = 4\pi N_{\text{A}} D_{\text{O}_2} R \cdot S_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} \quad (\text{A.1})$$

Mit $D_{\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $S_{\text{O}_2} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ aus der Literatur [155], dem Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ und einem typischen Wert für R von 1 nm [156] ergibt sich eine Stoßzahl von $Z = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

A.3 Zusatzinformation zur Triplettkinetik von PDI-4*b*OPh unter Luft

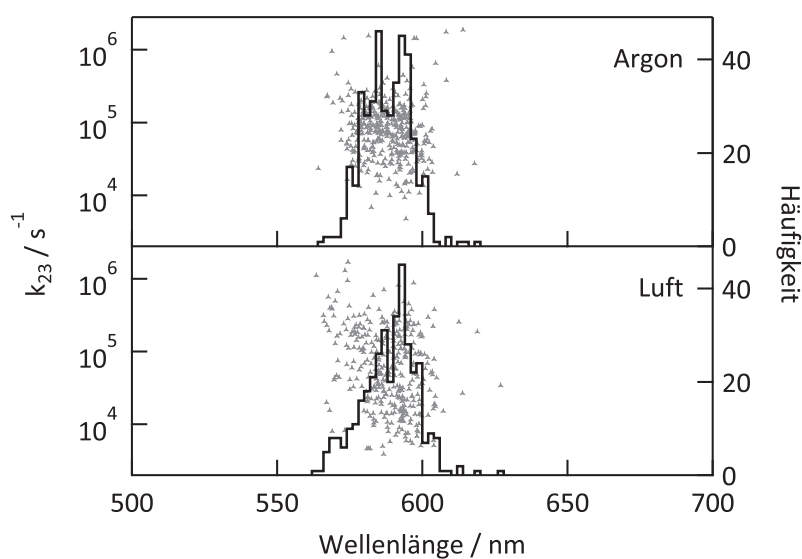


Abbildung A.3: Untersuchung der Lage der Emissionsmaxima einzelner PDI-4*b*OPh-Moleküle im Zusammenhang mit ihrer Triplettkinetik. Zu sehen ist die Verteilung der Emissionsmaxima der Spektren der korrelierten Bereiche aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren unter Luft und Argon in Form von Histogrammen (schwarzen Linien, rechte Ordinate). Zusätzlich ist der dekadische Logarithmus der Triplettkinetikrate k_{23} als Streudiagramm gegen die Lage des Emissionsmaximums im korrelierten Zeitbereich aufgetragen (graue Dreiecke, linke Ordinate).

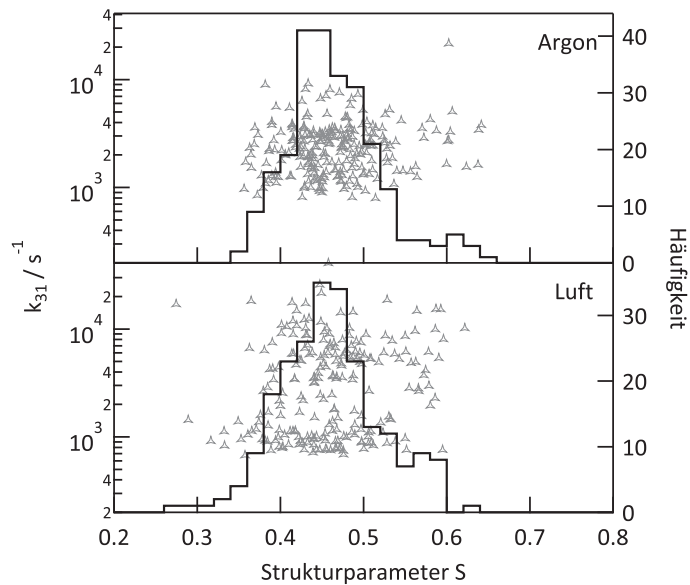


Abbildung A.4: Untersuchung der Struktur der Emissionsspektren einzelner PDI-4bOPh-Moleküle im Zusammenhang mit ihrer Triplettkinetik. Zu sehen ist die Verteilung des Strukturparameters S der Spektren der korrelierten Bereiche aus den Fluoreszenzintensitätszeitspuren unter Luft und Argon in Form von Histogrammen (schwarzen Linien, rechte Ordinate). Zusätzlich ist der dekadische Logarithmus der Triplettdepopulationsrate k_{31} als Streudiagramm gegen S aufgetragen (graue Dreiecke, linke Ordinate). Da nicht alle Spektren zwei ausgeprägte Maxima aufwiesen, konnte S nicht für jedes Spektrum bestimmt werden. Deshalb sind in dieser Abbildung für die Messungen unter Argon nur 246 KKF's und für die Messungen unter Luft nur 227 KKF's berücksichtigt.

A.4 Verteilungen der Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand TpM

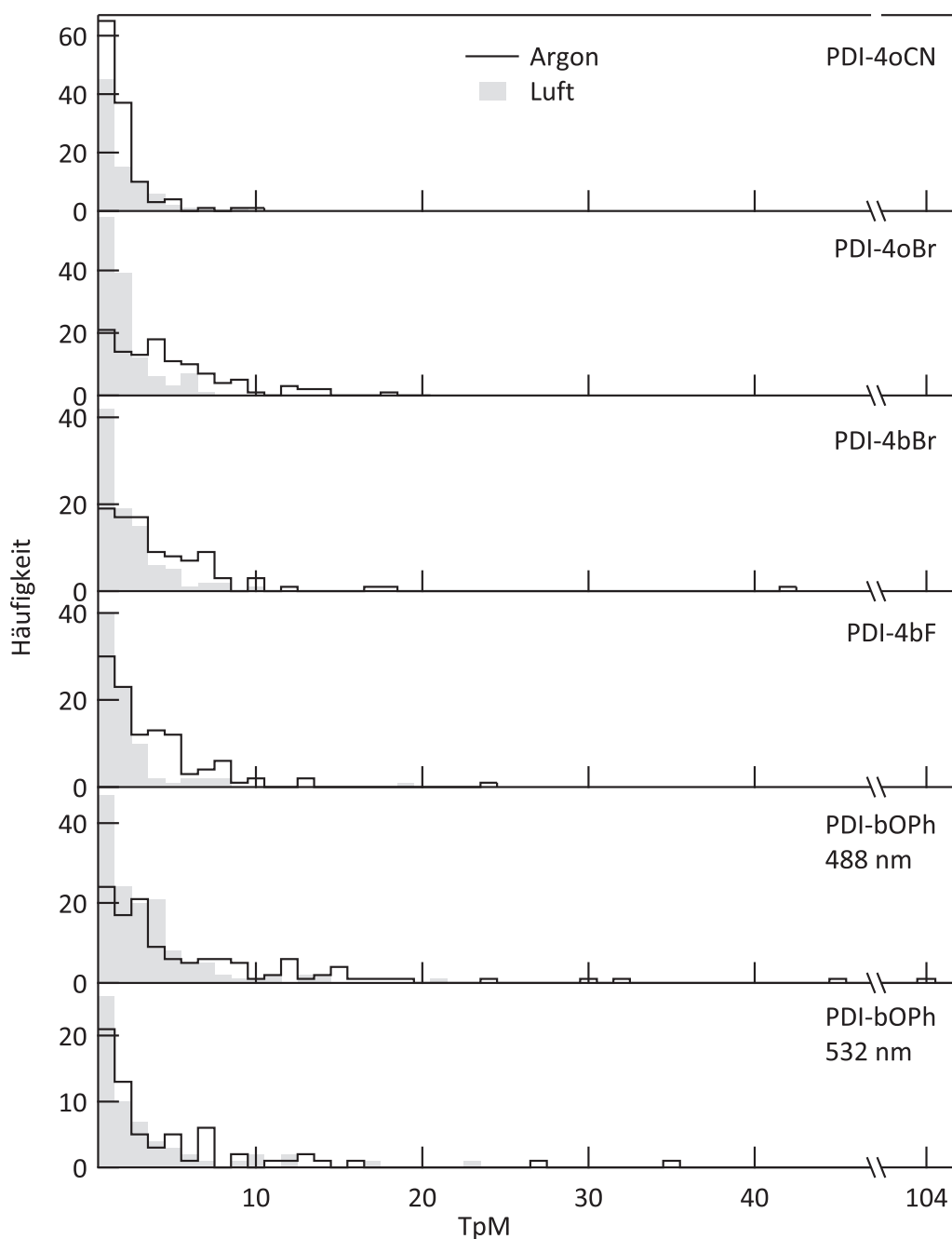


Abbildung A.5: Verteilung der Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand T_{pM} bei einzelnen Molekülen der untersuchten PDI-Derivate PDI-4oCN, PDI-4oBr, PDI-4bBr, PDI-4bF und PDI-4bOPh. Es ist für jedes Derivat jeweils ein Histogramm für die Messungen unter Argon und die Messungen unter Luft abgebildet. Die Abszissen sind im Bereich zwischen 47 und 101 ausgeblendet, da dort in keinem der Histogramme Einträge enthalten sind. Die Mittelwerte $\langle T_{pM} \rangle$ und die maximale Anzahl an beobachteten Übergängen $T_{pM_{Max}}$ sind in Tabelle 5.13 enthalten.

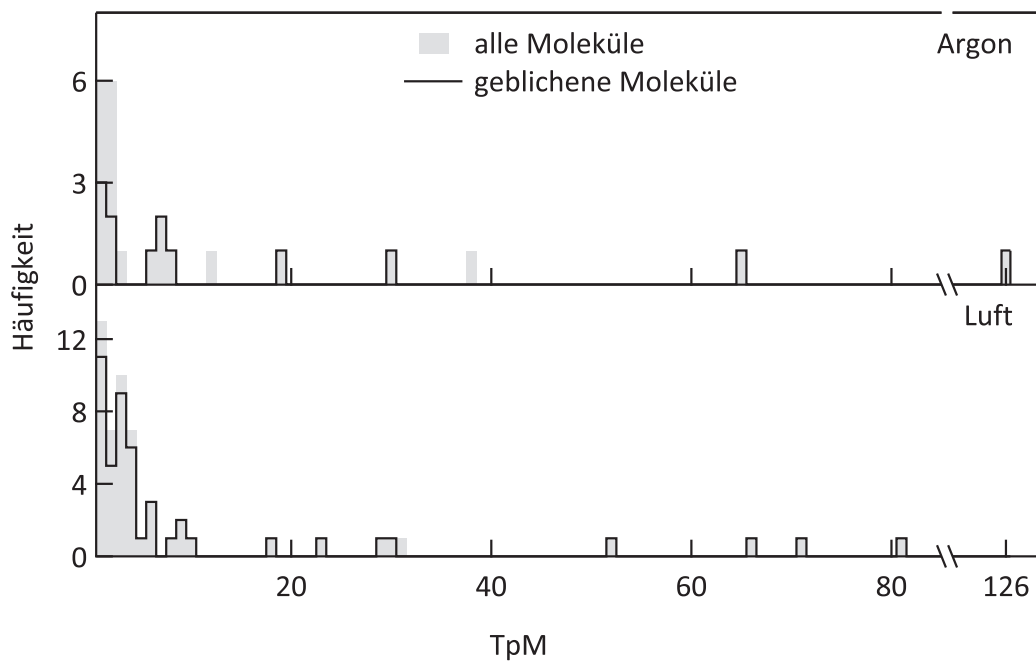


Abbildung A.6: Verteilung der Anzahl an reversiblen Übergängen in den Aus-Zustand TpM bei einzelnen VinPDI-4bOPh-Molekülen. Es ist jeweils ein Histogramm für alle untersuchten Moleküle sowie für alle geblichenen Moleküle für die Messungen unter Argon und die Messungen unter Luft abgebildet. Die Abszissen sind im Bereich zwischen 85 und 120 ausgeblendet, da dort in keinem der Histogramme Einträge enthalten sind.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Kardos, Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes der Naphthalinreihe, **1913**, DRP276357.
- [2] W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH, Weinheim, 2. Aufl., **1995**.
- [3] R. M. Christie, Colour chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [4] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, „Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics”, *Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 2386–2407.
- [5] M. Sadrai, G. R. Bird, „A new laser dye with potential for high stability and a broad band of lasing action: Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid-bis-*N,N'*(2,6-txylydyl)diimide”, *Optics Communications*, **1984**, 51, 62–64.
- [6] W. E. Ford, P. V. Kamat, „Photochemistry of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride Dyes. 3. Singlet and Triplet Excited-State Properties of the Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)imide Derivative // Photochemistry of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride dyes. 3. Singlet and triplet excited-state properties of the bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)imide derivative”, *Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91, 6373–6380.
- [7] H. Z. Chen, M. M. Ling, X. Mo, M. M. Shi, M. Wang, Z. Bao, „Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors Based on Fluorinated Derivatives of Perylene Diimides”, *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 816–824.
- [8] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, „Perylene and related diimides for organic electronics”, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 268–284.
- [9] K. Peneva, G. Mihov, F. Nolde, S. Rocha, J. Hotta, K. Braeckmans, J. Hofkens,

- H. Ujii, A. Herrmann, K. Müllen, „Water-soluble monofunctional perylene and terrylene dyes: powerful labels for single-enzyme tracking”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **2008**, 47, 3372–3375.
- [10] J. Kalinowski, P. Di Marco, V. Fattori, L. Giulietti, M. Cocchi, „Voltage-induced evolution of emission spectra in organic light-emitting diodes”, *Journal of Applied Physics*, **1998**, 83, 4242–4248.
- [11] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, „Attaching perylene dyes to polyfluorene: three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers”, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 437–443.
- [12] Y. Huang, L. Fu, W. Zou, F. Zhang, Z. Wei, „Ammonia Sensory Properties Based on Single-Crystalline Micro/Nanostructures of Perylenediimide Derivatives: Core-Substituted Effect”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 10399–10404.
- [13] C. Li, H. Wonneberger, „Perylene imides for organic photovoltaics: yesterday, today, and tomorrow”, *Advanced Materials*, **2012**, 24, 613–636.
- [14] A. Mishra, P. Bäuerle, „Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **2012**, 51, 2020–2067.
- [15] E. Kozma, M. Catellani, „Perylene diimides based materials for organic solar cells”, *Dyes and Pigments*, **2013**, 98, 160–179.
- [16] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland*, August 2015.
- [17] G7-Gipfel, Abschlusserklärung, 08.06.2015.
- [18] H. Langhals, „Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability. Novel Developments in Perylene Dye Chemistry”, *Heterocycles*, **1995**, 40, 477–500.
- [19] S. Nakazono, S. Easwaramoorthi, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, „Synthesis of arylated perylene bisimides through C-H bond cleavage under ruthenium catalysis”, *Organic Letters*, **2009**, 11, 5426–5429.
- [20] S. Nakazono, Y. Imazaki, H. Yoo, J. Yang, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Cédric, H. Kageyama, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, „Regioselective Ru-catalyzed

- direct 2,5,8,11-alkylation of perylene bisimides”, *Chemistry*, **2009**, 15, 7530–7533.
- [21] G. Battagliarin, Y. Zhao, C. Li, K. Müllen, „Efficient tuning of LUMO levels of 2,5,8,11-substituted perylenediimides via copper catalyzed reactions”, *Organic Letters*, **2011**, 13, 3399–3401.
- [22] T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, „Iridium-catalyzed direct tetraborylation of perylene bisimides”, *Organic Letters*, **2011**, 13, 2532–2535.
- [23] M. Haase, C. G. Hübner, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, „Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 1776–1785.
- [24] M. Haase, *Dissertation*, „Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2010**.
- [25] R. C. Fuson, „The Principle of Vinylogy”, *Chemical Reviews*, **1935**, 16, 1–27.
- [26] D. Jänsch, C. Li, L. Chen, M. Wagner, K. Müllen, „Versatile Colorant Syntheses by Multiple Condensations of Acetyl Anilines with Perylene Anhydrides”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **2015**, 54, 2285–2289.
- [27] W. E. Moerner, L. Kador, „Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid”, *Physical Review Letters*, **1989**, 62, 2535–2538.
- [28] M. Orrit, J. Bernard, „Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal”, *Physical Review Letters*, **1990**, 65, 2716–2719.
- [29] E. Betzig, R. J. Chichester, „Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy”, *Science*, **1993**, 262, 1422–1425.
- [30] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin, R. A. Keller, „Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation”, *Physical Review Letters*, **1994**, 72, 160–163.
- [31] X. S. Xie, R. C. Dunn, „Probing single molecule dynamics”, *Science*, **1994**, 265, 361–364.
- [32] J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus, E. Betzig, „Near-field spectroscopy of single molecules at room temperature”, *Nature*, **1994**, 369, 40–42.

- [33] S. Nie, D. Chiu, R. Zare, „Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy”, *Science*, **1994**, 266, 1018–1021.
- [34] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, „Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface”, *Science*, **1996**, 272, 255–258.
- [35] J. K. Trautman, J. J. Macklin, „Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics”, *Chemical Physics*, **1996**, 205, 221–229.
- [36] I. N. Levine, *Quantum chemistry*, Pearson Education, Upper Saddle River, N.J., 6th Aufl., **2009**.
- [37] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 3. Aufl., **2001**.
- [38] E. U. Condon, „Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules”, *Physical Review*, **1928**, 32, 858–872.
- [39] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press, New York, 4. Aufl., **2005**.
- [40] F. Petzke, *Skriptum zum Praktikum über optische Molekülspektroskopie*, **2004**, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [41] N. Blachnik, H. Söngen, J. Voss, *Fortgeschrittenenpraktikum Physikalische Chemie: Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie im UV/Vis-Bereich*, **2015**, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [42] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 3. Aufl., **2006**.
- [43] P. Walla, F. Jelezko, P. Tamarat, B. Lounis, M. Orrit, „Perylene in biphenyl and anthracene crystals: an example of the influence of the host on single-molecule signals”, *Chemical Physics*, **1998**, 233, 117–125.
- [44] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik*, de Gruyter, Berlin [u.a.], 4. Aufl., **2009**.
- [45] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single-molecule optical detection, imaging and spectroscopy*, VCH, Weinheim and Cambridge, **1997**.
- [46] T. Plakhotnik, E. A. Donley, U. P. Wild, „Single-molecule spectroscopy”, *Annual Review of Physical Chemistry*, **1997**, 48, 181–212.

- [47] L. Novotny, B. Hecht, Principles of nano-optics, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [48] W. P. Ambrose, T. Basché, W. E. Moerner, „Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation”, *Journal of Chemical Physics*, **1991**, 95, 7150–7163.
- [49] T. Basché, S. Kummer, C. Bräuchle, „Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule”, *Nature*, **1995**, 373, 132–134.
- [50] W.-T. Yip, D. Hu, J. Yu, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, „Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, 102, 7564–7575.
- [51] K. D. Weston, P. J. Carson, J. A. DeAro, S. K. Buratto, „Single-molecule detection fluorescence of surface-bound species in vacuum”, *Chemical Physics Letters*, **1999**, 308, 58–64.
- [52] D. S. McClure, „Spin-Orbit Interaction in Aromatic Molecules”, *Journal of Chemical Physics*, **1952**, 20, 682–686.
- [53] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, Modern molecular photochemistry of organic molecules, University Science Books, Sausalito, Calif., **2010**.
- [54] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, „Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals”, *Nature*, **1996**, 383, 802–804.
- [55] R. Zondervan, F. Kulzer, S. B. Orlinskii, M. Orrit, „Photoblinking of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol): Radical Dark State Formed through the Triplet”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, 107, 6770–6776.
- [56] M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, „Exponential and Power-Law Kinetics in Single-Molecule Fluorescence Intermittency”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 10445–10450.
- [57] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, „“On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots”, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, 115, 1028–1040.
- [58] J. Hoogenboom, E. van Dijk, J. Hernando, N. van Hulst, M. García-Parajó, „Power-Law-Distributed Dark States are the Main Pathway for Photobleaching of Single Organic Molecules”, *Physical Review Letters*, **2005**, 95, 097401.

- [59] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, E. M. H. P. van Dijk, N. F. van Hulst, M. F. García-Parajó, „Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules”, *ChemPhysChem*, **2007**, 8, 823–833.
- [60] M. Sliwa, C. Flors, I. Oesterling, J. Hotta, K. Müllen, F. C. De Schryver, J. Hofkens, „Single perylene diimide dendrimers as single-photon sources”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2007**, 19, 445004.
- [61] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, M. F. Garcia-Parajo, N. F. van Hulst, „Memory in Single Emitter Fluorescence Blinking Reveals the Dynamic Character of Nanoscale Charge Tunneling”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 3417–3422.
- [62] L. K. Schirra, B. S. Tackett, M. L. Blumenfeld, O. L. A. Monti, „Single molecule power-law behavior on a crystalline surface”, *Journal of Chemical Physics*, **2009**, 131, 124702.
- [63] R. Beck, *Diplomarbeit*, „Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der Fluoreszenzdynamik von Perylendiimid bei 1,2 K und Raumtemperatur”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2011**.
- [64] M. Haase, Vortrag im Gruppenseminar, 23.11.2011.
- [65] J. Schuster, F. Cichos, C. von Borczyskowski, „Blinking of single molecules in various environments”, *Optics and Spectroscopy*, **2005**, 98, 712–717.
- [66] J. Schuster, F. Cichos, C. von Borczyskowski, „Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules”, *Applied Physics Letters*, **2005**, 87, 051915.
- [67] E. K. L. Yeow, S. M. Melnikov, T. D. M. Bell, F. C. De Schryver, J. Hofkens, „Characterizing the fluorescence intermittency and photobleaching kinetics of dye molecules immobilized on a glass surface”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110, 1726–1734.
- [68] J. N. Clifford, T. D. M. Bell, P. Tinnefeld, M. Heilemann, S. M. Melnikov, J. Hotta, M. Sliwa, P. Dedecker, M. Sauer, J. Hofkens, E. K. L. Yeow, „Fluorescence of single molecules in polymer films: sensitivity of blinking to local environment”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111, 6987–6991.
- [69] A. Barbon, E. D. Bott, M. Brustolon, M. Fabris, B. Kahr, W. Kaminsky, P. J. Reid, S. M. Wong, K. L. Wustholz, R. Zanré, „Triplet states of the nonlinear optical chromophore DCM in single crystals of potassium hydrogen phthalate

- and their relationship to single-molecule dark states”, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 11548–11557.
- [70] K. L. Wustholz, E. D. Bott, C. M. Isborn, X. Li, B. Kahr, P. J. Reid, „Dispersive Kinetics from Single Molecules Oriented in Single Crystals of Potassium Acid Phthalate”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 9146–9156.
- [71] E. A. Riley, C. Bingham, E. D. Bott, B. Kahr, P. J. Reid, „Two mechanisms for fluorescence intermittency of single violamine R molecules”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 1879–1887.
- [72] J. P. Hoogenboom, W. K. den Otter, H. L. Offerhaus, „Accurate and unbiased estimation of power-law exponents from single-emitter blinking data”, *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125, 204713.
- [73] C. H. Crouch, O. Sauter, X. Wu, R. Purcell, C. Querner, M. Drndic, M. Pelton, „Facts and artifacts in the blinking statistics of semiconductor nanocrystals”, *Nano Letters*, **2010**, 10, 1692–1698.
- [74] N. Amecke, A. Heber, F. Cichos, „Distortion of power law blinking with binning and thresholding”, *Journal of Chemical Physics*, **2014**, 140, 114306.
- [75] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, „Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior”, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, 112, 3117.
- [76] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, „Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots”, *Physical Review Letters*, **2000**, 85, 3301–3304.
- [77] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi, „Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots”, *Physical Review B*, **2001**, 63, 205316.
- [78] R. Verberk, A. M. van Oijen, M. Orrit, „Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals”, *Physical Review B*, **2002**, 66, 233202.
- [79] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol, H. C. Gerritsen, A. Meijerink, „Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots”, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 871–879.
- [80] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud,

- M. Dahan, „Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals”, *Physical Review Letters*, **2003**, 90, 120601.
- [81] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, „Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots”, *Physical Review B*, **2003**, 67, 125304.
- [82] F. Cichos, C. von Borczyskowski, M. Orrit, „Power-law intermittency of single emitters”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2007**, 12, 272–284.
- [83] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Jankó, R. A. Marcus, „Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires”, *Nature Physics*, **2008**, 4, 519–522.
- [84] F. D. Stefani, J. P. Hoogenboom, E. Barkai, „Beyond quantum jumps: Blinking nanoscale light emitters”, *Physics Today*, **2009**, 62, 34–39.
- [85] A. Issac, C. von Borczyskowski, F. Cichos, „Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media”, *Physical Review B*, **2005**, 71, 161302.
- [86] M. Orrit, „Chemical and physical aspects of charge transfer in the fluorescence intermittency of single molecules and quantum dots”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2010**, 9, 637–642.
- [87] W. E. Moerner, T. Basché, „Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **1993**, 32, 457–476.
- [88] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, „Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, 104, 1–16.
- [89] W. E. Moerner, „A Dozen Years of Single-Molecule Spectroscopy in Physics, Chemistry, and Biophysics”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 910–927.
- [90] W. E. Moerner, D. P. Fromm, „Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy”, *Review of Scientific Instruments*, **2003**, 74, 3597–3619.
- [91] B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. F. Martin, D. W. Pohl, „Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications”, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, 112, 7761.
- [92] F. Güttler, J. Sepiol, T. Plakhotnik, A. Mitterdorfer, A. Renn, U. P. Wild,

- „Single molecule spectroscopy: fluorescence excitation spectra with polarized light”, *Journal of Luminescence*, **1993**, 56, 29–38.
- [93] C. Julien, A. Débarre, D. Nutarelli, A. Richard, P. Tchénio, „Single molecule study of perylene orange photobleaching in thin sol-gel films”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 23145–23153.
- [94] M. Minsky, *Microscopy Apparatus*, **1961**, U.S.Patent 3013467.
- [95] M. Minsky, „Memoir on inventing the confocal scanning microscope”, *Scanning*, **1988**, 10, 128–138.
- [96] F. Koberling, *Dissertation*, „Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2001**.
- [97] R. H. Webb, „Confocal optical microscopy”, *Reports on Progress in Physics*, **1996**, 59, 427–471.
- [98] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg [u.a.], München, 6th Aufl., **2014**.
- [99] F. Kulzer, *Dissertation*, „Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl.”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2000**.
- [100] J. B. Pawley, *Handbook of biological confocal microscopy*, Plenum Press, New York, 2. Aufl., **1995**.
- [101] J. L. Brédas, R. H. Baughman, „Theoretical study of the electronic properties and crystal structure of poly(perinaphthalene): On the origin of high observed conductivities”, *Journal of Chemical Physics*, **1985**, 83, 1316–1322.
- [102] C. Former, S. Becker, A. C. Grimsdale, K. Müllen, „Cyclodehydrogenation of Poly(perylen) to Poly(quaterrylene): Toward Poly(peri-naphthalene)”, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1576–1582.
- [103] G. P. Moss, „Nomenclature of fused and bridged fused ring systems (IUPAC Recommendations 1998)”, *Pure and Applied Chemistry*, **1998**, 70, 143–216.
- [104] S. Demmig, H. Langhals, „Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe”, *Chemische Berichte*, **1988**, 121, 225–230.
- [105] F. Würthner, „Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures”, *Chemical Communications*, **2004**, 1564–1579.

- [106] R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könemann, Z. Bao, F. Würthner, „Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios”, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 3692–3695.
- [107] M. Queste, C. Cadiou, B. Pagoaga, L. Giraudet, N. Hoffmann, „Synthesis and characterization of 1,7-disubstituted and 1,6,7,12-tetrasubstituted perylenetetracarboxy-3,4:9,10-diimide derivatives”, *New Journal of Chemistry*, **2010**, 34, 2537–2545.
- [108] E. Hädicke, F. Graser, „Structures of eleven perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments”, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1986**, 42, 189–195.
- [109] E. Hädicke, F. Graser, „Structures of three perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments”, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1986**, 42, 195–198.
- [110] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. De Schryver, „Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule”, *Chemical Physics Letters*, **2001**, 333, 255–263.
- [111] P. Osswald, F. Würthner, „Effects of Bay Substituents on the Racemization Barriers of Perylene Bisimides: Resolution of Atropo-Enantiomers”, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 14319–14326.
- [112] M. Wächter, *Tabellenbuch der Chemie: Daten zur Analytik, Laborpraxis und Theorie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., **2011**.
- [113] Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner, „Tetrachloro-substituted perylene bisimide dyes as promising n-type organic semiconductors: studies on structural, electrochemical and charge transport properties”, *ChemPhysChem*, **2004**, 5, 137–140.
- [114] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, „Synthesis of Diazadibenzoperylenes and Characterization of Their Structural, Optical, Redox, and Coordination Properties”, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 3037–3044.
- [115] E. Fron, G. Schweitzer, P. Osswald, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, „Photophysical study of bay substituted perylenediimides”, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2008**, 7, 1509–1521.

- [116] F. Würthner, „Bay-substituted perylene bisimides: Twisted fluorophores for supramolecular chemistry”, *Pure and Applied Chemistry*, **2006**, 78, 2341–2349.
- [117] D. S. McClure, „Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules. Lifetime Measurements of the Triplet State”, *Journal of Chemical Physics*, **1949**, 17, 905–913.
- [118] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley, London, **1970**.
- [119] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, „Towards highly fluorescent and water-soluble perylene dyes”, *Chemistry*, **2004**, 10, 5297–5310.
- [120] M. F. Zickler, *Diplomarbeit*, „Polarisationsaufgelöste Einzelmolekülspektroskopie von MEH-PPV-Ketten”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2010**.
- [121] PicoQuant, Internetpräsenz, <https://www.picoquant.com/products/category/tcspc-and-time-tagging-modules>, Aufgerufen am 19. März 2015.
- [122] F. P. Diehl, *Dissertation*, „Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylensfarbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2011**.
- [123] Fianium, Variable Repetition Rate Supercontinuum Source: SC400-PP-AOTF, **2008**.
- [124] M. Suyama, M. Lares, „Hybrid detector combines PMT and semiconductor-diode technologies”, *Laser Focus World*, **2008**, 44, 80–83.
- [125] M. Wahl, Time-Correlated Single Photon Counting, PicoQuant GmbH, Technical Note, **2014**.
- [126] R. T. Borlinghaus, H. Birk, F. Schreiber, Current microscopy contributions to advances in science and technology, Vol. 5, Formatex Research Center, Badajoz, **2012**, pp. 818–825.
- [127] T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, „Quantum jumps of single molecules at room temperature”, *Chemical Physics Letters*, **1997**, 271, 1–5.
- [128] C. G. Hübner, A. Renn, I. Renge, U. P. Wild, „Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen”, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, 115, 9619–9622.

- [129] M. Lippitz, F. Kulzer, M. Orrit, „Statistical evaluation of single nano-object fluorescence”, *ChemPhysChem*, **2005**, 6, 770–789.
- [130] M. L. Goldstein, S. A. Morris, G. G. Yen, „Problems with fitting to the power-law distribution”, *European Physical Journal B*, **2004**, 41, 255–258.
- [131] E. Lang, R. Hildner, H. Engelke, P. Osswald, F. Würthner, J. Köhler, „Comparison of the photophysical parameters for three perylene bisimide derivatives by single-molecule spectroscopy”, *ChemPhysChem*, **2007**, 8, 1487–1496.
- [132] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, „The rylene colorant family–tailored nanoemitters for photonics research and applications”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **2010**, 49, 9068–9093.
- [133] V. B. Kamm, *Dissertation*, „Substituierte Perylendiimide als Elektronen-Akzeptoren in organischen Solarzellen”, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2013**.
- [134] R. S. Knox, H. van Amerongen, „Refractive Index Dependence of the Förster Resonance Excitation Transfer Rate”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 5289–5293.
- [135] G. Swiatkowski, R. Menzel, W. Rapp, „Hindrancement of the rotational relaxation in the excited singlet state of biphenyl and para-terphenyl in cooled solutions by methyl substituents”, *Journal of Luminescence*, **1987**, 37, 183–189.
- [136] J. Eriksen, C. S. Foote, „Electron-transfer fluorescence quenching and exciplexes of cyano-substituted anthracenes”, *Journal of Physical Chemistry*, **1978**, 82, 2659–2662.
- [137] G. N. Taylor, „Emission from aromatic hydrocarbon-diene and -olefin exciplexes”, *Chemical Physics Letters*, **1971**, 10, 355–360.
- [138] I. Schlegel, Bericht zum Wahlpflichtmodul optische Mikroskopie und Spektroskopie, **2011**.
- [139] A. Boos, Bericht zum Wahlpflichtmodul optische Mikroskopie und Spektroskopie, **2007**.
- [140] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, „Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields”, *Photochemistry and Photobiology*, **2002**, 75, 327–334.

- [141] H. Dreeskamp, E. Koch, M. Zander, „Fluorescence of bromoperylenes and the requirements of heavy-atom quenching”, *Chemical Physics Letters*, **1975**, 31, 251–253.
- [142] R. Beck, Unveröffentlichte Ergebnisse, 2012.
- [143] E. Limpert, W. A. Stahel, M. Abbt, „Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues”, *BioScience*, **2001**, 51, 341–352.
- [144] W. Siebrand, „Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons”, *Journal of Chemical Physics*, **1967**, 47, 2411–2422.
- [145] K. C. Wu, A. M. Trozzolo, „Production of singlet molecular oxygen from the oxygen quenching of the lowest excited singlet state of aromatic molecules in n-hexane solution”, *Journal of Physical Chemistry*, **1979**, 83, 3180–3183.
- [146] F. Yukruk, A. L. Dogan, H. Canpinar, D. Guc, E. U. Akkaya, „Water-soluble green perylenediimide (PDI) dyes as potential sensitizers for photodynamic therapy”, *Organic Letters*, **2005**, 7, 2885–2887.
- [147] H. Dinçalp, Ş. Kızılok, Ö. H. Birel, S. İçli, „Synthesis and G-quadruplex binding study of a novel full visible absorbing perylene diimide dye”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2012**, 235, 40–48.
- [148] L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Böck, „Photophysical and redox properties of perylene bis- and tris-dicarboximide fluorophores with triplet state formation: transient absorption and singlet oxygen sensitization”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2012**, 116, 1503–1509.
- [149] C. B. Duke, T. J. Fabish, „Charge-Induced Relaxation in Polymers”, *Physical Review Letters*, **1976**, 37, 1075–1078.
- [150] T. Kircher, H.-G. Löhmannsröben, „Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, 1, 3987–3992.
- [151] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, „Lasing action in a family of perylene derivatives: singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations”, *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 7988–7996.
- [152] T. Christ, F. Kulzer, P. Bordat, T. Basché, „Watching the Photo-Oxidation of

- a Single Aromatic Hydrocarbon Molecule”, *Angewandte Chemie (International Edition)*, **2001**, 40, 4192–4195.
- [153] ATTO-TEC, Produktinformation ATTO 680, http://www.attotec.com/fileadmin/user_upload/Katalog_Flyer_Support/ATTO_680.pdf, Heruntergeladen am 4. November 2014.
- [154] A. Alessi, M. Salvalaggio, G. Ruzzon, „Rhodamine 800 as reference substance for fluorescence quantum yield measurements in deep red emission range”, *Journal of Luminescence*, **2013**, 134, 385–389.
- [155] J. M. Charlesworth, T. H. Gan, „Kinetics of Quenching of Ketone Phosphorescence by Oxygen in a Glassy Matrix”, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 14922–14927.
- [156] S. Hess, M. M. Demir, V. Yakutkin, S. Balushev, G. Wegner, „Investigation of Oxygen Permeation through Composites of PMMA and Surface-Modified ZnO Nanoparticles”, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, 30, 394–401.