

Mathias Haase

Einzelmolekülspektroskopie
an einer homologen Reihe von Rylendiimiden
und an einem bichromophoren Modellsystem für
elektronischen Energietransfer

Mainz, 2010

Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer

Dissertation

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

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

Mathias Haase

geb. in Bad Kreuznach

Mainz, 2010

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 04.08.2010

Für meine Tochter.

Inhaltsübersicht

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1	Photophysikalische Grundlagen eines Farbstoffmoleküls	8
2.1.1	Absorption	8
2.1.2	Relaxationsprozesse	11
2.1.3	Das Drei-Niveau-System	15
2.2	Dynamik in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle	20
2.2.1	Photon-Antibunching	21
2.2.2	Triplet-Kinetik	22
2.2.3	Potenzgesetz-Blinken	24
2.3	Grundlagen optischer Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle	28
2.3.1	Einführung	28
2.3.2	Die konfokale Mikroskopie	29
2.3.3	Detektion einzelner Moleküle	33
3	Experimenteller Aufbau	39
3.1	Lasersysteme	39
3.1.1	Argon/Krypton-Mischgasionenlaser	40
3.1.2	Nd:YLF-Laser	40
3.1.3	Ti:Saphir-Laser	44
3.2	Das konfokale Mikroskop	45
3.2.1	Anregungsstrahlengang	46
3.2.2	Detektionsstrahlengang	51
3.3	Steuerung und Datenverarbeitung	54
3.3.1	Fluoreszenzbilder und -zeitspuren	55
3.3.2	Fluoreszenzspektren	56
3.3.3	Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion	56

3.3.4	Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	58
3.3.5	Der Hanbury Brown–Twiss Aufbau	61
3.4	Räumliches Auflösungsvermögen des Aufbaus	62
3.5	Zeitliches Auflösungsvermögen des Aufbaus	64
3.6	TCSPC–Aufbau für Ensembleexperimente	66
4	Proben und Probenpräparation	69
4.1	Untersuchte Farbstoffe	69
4.2	Probenpräparation	71
4.2.1	Ensemblemessungen	71
4.2.2	Einzelmoleküluntersuchungen	72
5	Ensemblecharakterisierung	77
5.1	Spektrale Charakterisierung	78
5.1.1	Die Rylendiimide	78
5.1.2	Die Diade PDI-3Ph-TDI	84
5.2	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute	87
5.2.1	Terrylendiimid (TDI)	87
5.3	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer	91
5.4	Stabilität der Farbstofflösungen	94
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	97
6	Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden	101
6.1	Photon–Antibunching	102
6.2	Das Sättigungsverhalten	112
6.3	Spektrale Charakterisierung	116
6.4	Die Fluoreszenzlebensdauer	140
6.4.1	Experimente	140
6.4.2	Zeitliche Variation der Fluoreszenzlebensdauer	145
6.4.3	Irreversible Änderung der Fluoreszenzlebensdauer	164
6.5	Die Fluoreszenzdynamik im Mikrosekunden– bis Sekunden–Bereich . . .	168
6.5.1	Die Triplett–Kinetik	171
6.5.2	Potenzgesetz–Blinken	189
6.5.3	Untersuchungen zur Photostabilität	208

7 Photophysik und Photochemie der Diade PDI-3Ph-TDI	221
7.1 Untersuchungen zur Photophysik	222
7.1.1 Experimente	222
7.1.2 Ergebnisse und Diskussion	223
7.2 Die Photostabilität	238
8 Zusammenfassung	243
A Anhang	253
A.1 Pulsbreite der Ti:Saphir-Laserpulse bei 705 nm	253
A.2 Fluoreszenzquantenausbeute	255
A.3 Potenzgesetz-Koeffizienten von Farbstoffen aus der Literatur	256
A.4 Photostabilität	257
Literaturverzeichnis	259

1

Einleitung

Rylene sind Farbstoffe, deren chromophores Grundgerüst aus in *peri*-Position kondensierten Naphthalinen besteht. Der industriell wichtigste Vertreter und zugleich das niedrigste Homologe der Poly(*peri*-Naphthalin) Reihe ist das Perylen, das erstmals 1912 synthetisiert wurde [1]. Durch sukzessives Hinzufügen von Naphthalineinheiten konnten die nächsthöheren Homologen Terrylen und Quaterrylen synthetisiert werden [2, 3]. Die Synthese des Pentarylen bestehend aus fünf Naphthalineinheiten gelang erst durch die Einführung von löslichkeitssteigernden *t*-butyl-Gruppen [3]. Eine weitaus bessere Löslichkeit sowie eine höhere chemische und photochemische Stabilität konnte durch die Funktionalisierung der Rylene mit Imid-Gruppen zu den Bis(dicarboximid)-Derivaten erzielt werden [4, 5]. In der vorliegenden Arbeit stehen die Rylenendiimide Perylenbis(dicarboximid) (PDI), Terrylenbis(dicarboximid) (TDI) [6, 7] und Quaterrylenbis(dicarboximid) (QDI) [8–10] im Fokus der Untersuchungen. Die höheren Homologen Pentarylen- (5DI) und Hexarylenbis(dicarboximid) (HDI) konnten ebenfalls synthetisiert werden [11] und reihen sich nahtlos an das QDI an. Mit zunehmender Länge des aromatischen π -Systems kann ein nahezu linearer Anstieg des Extinktionskoeffizienten und eine spektrale Verschiebung des Absorptionsmaximums bis in den nahen infraroten Bereich bei 950 nm beobachtet werden. In

gleicher Weise verschiebt sich auch das Emissionsspektrum zu höheren Wellenlängen. Die Reduzierung der HOMO-LUMO-Energielücke innerhalb der homologen Reihe hat zur Folge, dass strahlungslose Relaxationsprozesse zunehmen und die Fluoreszenzquantenausbeute abnimmt. Während QDI noch eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 8 % besitzt, zeigen die beiden höheren Homologen 5DI und HDI keine Fluoreszenz mehr. Rylenfarbstoffe finden Anwendung als funktionale Farbstoffe z.B. in der Photovoltaik [12–15], als Laserfarbstoffe [16, 17], optische Schalter [18] oder lichtemittierende Dioden [19].

Aufgrund ihrer herausragenden photophysikalischen Eigenschaften spielen die Rylene und insbesondere die Rylendiimide eine wichtige Rolle in der Grundlagenforschung, in der sich in den letzten beiden Jahrzehnten die Einzelmolekülspektroskopie (*single molecule spectroscopy*, SMS) zu einer etablierten Methode zum Studium physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse entwickelt hat [20]. Den Startschuß für die rasante Entwicklung der SMS gaben W. E. Moerner und L. Kador mit der Detektion des Absorptionssignals eines einzelnen Pentacen-Moleküls eingebettet in einem *p*-Terphenyl-Kristall bei der Temperatur von flüssigem Helium [21]. Die Detektion der Fluoreszenz einzelner Moleküle gelang M. Orrit und J. Bernard ein Jahr später mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie am gleichen Probensystem [22]. Ebenso wie das Absorptionsexperiment wurden diese Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um die scharfen elektronischen Übergänge (Nullphononenlinien) mit einem schmalbandigen Laser spektral selektieren zu können. Bei Raumtemperatur ist eine spektrale Isolierung der einzelnen Emitter aufgrund der homogenen Verbreiterung der elektronischen Übergänge nicht möglich, so dass die Moleküle räumlich isoliert werden müssen. Bevor die optische Nahfeldmikroskopie es ermöglichte immobilisierte Moleküle bei Raumtemperatur zu untersuchen [23–26], gelang es der Gruppe um R. A. Keller einzelne Moleküle in einem Flüssigkeitsstrom nachzuweisen [27]. Wesentlich einfacher gestaltete sich die Arbeit im optischen Fernfeld mittels konfokaler Mikroskopie [28–31], die heutzutage einen herausragenden Stellenwert in der Einzelmolekülspektroskopie einnimmt. Zahlreiche Übersichtsartikel [20, 32–35] und Bücher [36–39] wurden in den letzten Jahren zu diesem Thema veröffentlicht.

Die Untersuchung einzelner Emitter bietet den Vorteil, dass die inhärente Mittelung in Ensemblemessungen umgangen wird, und so anstelle von Mittelwerten die Verteilungen der molekularen Parameter wie z.B. der Emissionswellenlänge oder der Lebensdauer des angeregten Zustandes zugänglich sind. Die Einzelmolekülspektroskopie

erlaubt es zusätzlich, die zeitlichen Fluktuationen dieser Meßgrößen zu verfolgen, also neben der Ensemblemittelung auch die Zeitmittelung zu umgehen. Auf diese Weise ist es möglich, die Wechselwirkung von einzelnen Farbstoffmolekülen mit ihrer Umgebung näher zu untersuchen. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes reagiert bereits auf kleinste Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung des Fluorophors, so dass eine Analyse der Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Zeit zur Untersuchung dynamischer Prozesse von Polymeren verwendet werden kann [29, 40]. Aber auch eine Modifikation des Chromophors selbst kann zu einer Änderung der strahlenden und/oder nichtstrahlenden Relaxation des angeregten Zustandes und damit der Fluoreszenzlebensdauer führen [41–43]. Insbesondere für die Analyse dynamischer Prozesse müssen die Fluorophore in der Lage sein, möglichst viele Fluoreszenzphotonen über einen langen Zeitraum zu emittieren. Während bei kryogenen Temperaturen die Farbstoffmoleküle eine außerordentlich hohe Photostabilität zeigen [44], sind die Einzelmolekülexperimente bei Raumtemperatur durch das Photobleichen der Fluorophore limitiert [45–49]. Um gezielt die Photostabilität von Farbstoffmolekülen beeinflussen zu können, sind Untersuchungen zum Mechanismus des Photobleichens essenziell [45, 46, 48]. Eine entscheidende Rolle im Photobleichprozess spielt die Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff [46, 48–52], der mit dem Chromophor irreversibel zu einem Photooxidationsprodukt reagieren kann. Die Bildung des reaktiven Singulett-Sauerstoffs kann durch Triplett-Triplett-Annihilation vom Farbstoff selbst erfolgen [46, 53, 54], sofern die Energiedifferenz des Triplett-Zustandes zum Grundzustand ausreichend groß ist. Im Experiment wird diese Sensibilisierung durch eine Verkürzung der Triplett-Lebensdauer unter Luft im Vergleich zu einer sauerstoffarmen bzw. -freien Atmosphäre sichtbar [54, 55]. Neben den Triplett-Übergängen können auch Dunkelphasen in der Fluoreszenz im Millisekunden- bis Sekunden-Bereich beobachtet werden, die einem Potenzgesetz folgen [55]. Als Dunkelzustände werden Radikal-Ionen diskutiert [55–60], die ebenfalls eine Zwischenstufe im Photobleichprozess darstellen können [48, 56].

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zur Photophysik und Photochemie von Rylensfarbstoffen vorgestellt. Im Vordergrund stand dabei die Charakterisierung einer homologen Reihe von Rylendiimiden (PDI, TDI und QDI(-6Br)) auf Ensemble- und Einzelmolekülebene sowie die Identifizierung möglicher Photobleichmechanismen. Weiterhin wurden Untersuchungen zum elektronischen Energietransfers in einem bichromophoren Modellsystem (PDI-3Ph-TDI) durchgeführt. Es sollte unter anderem der Frage nachgegangen werden, inwieweit der Akzeptor TDI Einfluss auf die Pho-

tophysik und Photochemie des Donors PDI nimmt und die Fluoreszenzeigenschaften der gesamten Diade bestimmt. Alle untersuchten Systeme wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Müllen (MPI für Polymerforschung, Mainz) hergestellt [6–9, 61]. Als experimentelle Methode wurde die konfokale Einzelmolekülspektroskopie gewählt, die eine Detektion der Fluoreszenzphotonen mit hoher Effizienz und in Kombination mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung auch mit hoher Zeitauflösung erlaubt. Damit die Fluorophore bei Raumtemperatur räumlich selektiert werden können, wurden sie in dünnen Polymerfilmen immobilisiert und vereinzelt. Für die Experimente wurde ein konfokales Mikroskop verwendet, dessen Aufbau an die jeweilige Fragestellung angepasst wurde.

Zuerst wurden die Rylendfarbstoffe auf Ensembleebene charakterisiert. Mit zunehmender Länge des elektronischen π -Systems sollte innerhalb der homologen Reihe (PDI, TDI und QDI) sowohl in den Ensemblespektren als auch in den photophysikalischen Eigenschaften ein Trend erkennbar sein. Zum einen wurde erwartet, dass eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auftritt, die sich mit dem Modell eines Teilchens im Kasten beschreiben lässt. Zum anderen sollte die Verringerung der HOMO-LUMO-Energielücke eine Zunahme der nichtstrahlenden Rate gemäß des Energielücken-Gesetzes zur Folge haben und in einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer resultieren. Im Anschluss daran sollten die Ensemblespektren der isolierten Chromophore mit dem Absorptions- und Emissionsspektrum der Diade verglichen werden, um der Frage nachzugehen, inwieweit die Verknüpfung zweier Chromophore durch eine *p*-Terphenyl-Brücke die elektronischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle verändert. In diesem Donor-Akzeptor-System ist elektronischer Energietransfer nach Förster möglich, dessen Ratekonstante aus den Ensemblespektren abgeschätzt werden kann [62].

Im zweiten Teil der Arbeit wurde schließlich die Charakterisierung der homologen Rylendiimid-Reihe auf Einzelmolekülebene vorgenommen, wobei zunächst überprüft werden sollte, ob die Rylendiimide sich wie einzelne Emitter verhalten und Photon-Antibunching in der Fluoreszenz zeigen. Anschließend wurden das Sättigungsverhalten und die spektralen Eigenschaften untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Photobleichprozess durch die Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff begünstigt wird und zu spektral verschobenen Photoprodukten führen kann [46]. Durch die Aufzeichnung von Fluoreszenzzeitpuren und -spektren sollte das Bleichverhalten der Rylendiimide charakterisiert und mögliche Photoprodukte identifiziert werden.

Aus zeitaufgelösten Messungen können Informationen über Veränderungen der Chromophore selbst oder ihrer unmittelbaren Umgebung gewonnen werden. Um zu überprüfen, ob die strahlungslose Relaxation des angeregten Zustandes, die innerhalb der homologen Reihe von PDI zu QDI zunimmt, ein statischer oder dynamischer Prozess ist, wurden gleichzeitig Zeitspuren der Fluoreszenzintensität und –lebensdauer aufgenommen. Mit einer anschließenden Korrelationsanalyse kann die Stärke der Ratenfluktuation quantifiziert werden.

Als nächster Schritt sollte die Rolle des Triplett–Zustandes im Photobleichprozess geklärt werden, indem der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Triplett–Kinetik untersucht wird. Hierzu wurden die Intersystemcrossing–Raten zur Population und Depopulation des Triplett–Zustandes durch die Messung der Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität bestimmt. Falls die Rylendiimide in der Lage sind Singulett–Sauerstoff durch Triplett–Triplett–Annihilation zu erzeugen, sollte eine signifikante Erhöhung der Triplett–Depopulationsrate unter Luft beobachtet werden. Als nächster Schritt sollte überprüft werden, ob das Potenzgesetz–Blinken, das in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle zum ersten Mal bei einem Perylenmonoimid–Chromophor (G0) beobachtet wurde [55], auch in der Fluoreszenz der Rylendiimide auftritt, und ob die langlebigen Dunkelzustände eine reaktive Zwischenstufe im Photobleichprozess darstellen können. Anhand einer Analyse der An– und Aus–Zeiten wurde der Einfluss der Umgebungsatmosphäre und der Anregungsbedingungen auf die Blink–Kinetik untersucht. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels sollte schließlich ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzdynamik und dem Photobleichen der Rylendiimide hergestellt werden. Aus den Fluoreszenzzeitspuren kann eine Photobleich–Quantenausbeute extrahiert werden, die für einen quantitativen Vergleich der Photostabilität innerhalb der homologen Reihe geeignet ist.

Im letzten Teil der Arbeit werden die Einzelmoleküluntersuchungen zum Mechanismus des elektronischen Energietransfers in einem bichromophoren Modellsystem bestehend aus einem PDI– und TDI–Chromophor vorgestellt [61]. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der Diade mit denen der isolierten Chromophore, die im vorherigen Kapitel untersucht wurden. Es wird erwartet, dass der Akzeptor TDI aufgrund des sehr effizienten Energietransfers die Photophysik des Bichromophors dominiert [62] und damit einen signifikanten Einfluss auf die Photostabilität des Donors hat.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und der dabei erzielten

experimentellen Ergebnisse ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 sind die theoretischen und experimentellen Grundlagen zusammengestellt. Eine Einführung in die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von Farbstoffmolekülen behandelt die wichtigsten photophysikalischen Prozesse, die in Ensembleexperimenten beobachtet werden können. Danach wird ein Überblick über die dynamischen Prozesse in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle gegeben, die charakteristisch für einzelne Emitter sind. Das Kapitel schließt mit einer Darstellung der Grundlagen der optischen Mikroskopie einzelner Moleküle. In diesem Zusammenhang werden die konfokale Mikroskopie und die Anforderungen an die Fluorophore besprochen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau. Neben den verwendeten Lasersystemen wird ausführlich auf die Funktionsweise des konfokalen Mikroskops eingegangen, gefolgt von einer Beschreibung der elektronischen Komponenten zur Ansteuerung und Datenverarbeitung. Zum Abschluss des Kapitels wird ein separater Aufbau zur Messung von Fluoreszenzabklingkurven in Lösung vorgestellt. Kapitel 4 stellt die untersuchten Farbstoffmoleküle vor und gibt eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation für die Ensemble- und Einzelmolekülexperimente.

Die darauf folgenden drei Kapitel befassen sich mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. In Kapitel 5 werden die Ensembleexperimente beschrieben, die als Grundlage für die Einzelmolekülexperimente dienen. Die vielfältigen Experimente an einzelnen Molekülen der homologen Reihe der Rylendiimide werden in Kapitel 6 beschrieben. Nach einer allgemeinen Charakterisierung des Sättigungsverhaltens und der spektralen Eigenschaften, folgen die Untersuchungen zur Analyse der zeitlichen Variation der Fluoreszenzlebensdauer. Eine zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit nehmen die Experimente zur Fluoreszenzdynamik ein, die Hinweise auf den Photobleichmechanismus der Fluorophore liefern sollen. In drei separaten Abschnitten werden die Untersuchungen zur Triplett-Kinetik, dem Potenzgesetz-Blinken und der Photostabilität der Fluorophore beschrieben. In Kapitel 7 werden die Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer in der Diade vorgestellt, wobei die photophysikalischen Eigenschaften des Donors und Akzeptors mit denen der isolierten Chromophore verglichen werden. Kapitel 8 gibt schließlich eine Zusammenfassung aller erhaltenen Resultate und beschließt diese Arbeit.

2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

Das vorliegende Kapitel soll einen Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen dieser Arbeit geben. Die Einzelmolekülspektroskopie erlaubt die Beobachtung von Vorgängen, die in einem Ensemble von Molekülen verborgen bleiben. Im ersten Teil werden, nachdem einige grundlegende Aspekte der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie besprochen wurden, die photophysikalischen Prozesse in einzelnen Farbstoffmolekülen auf Grundlage eines einfachen Drei-Niveau-Systems (*three-level system*, 3LS) behandelt. Neben dem stationären ist es vor allem das zeitabhängige Verhalten des Systems während der Interaktion mit einem angelegten Laserfeld, das für die meisten Experimente mit einzelnen Molekülen relevant ist. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Fluoreszenzdynamik einzelner Farbstoffmoleküle auf einer Zeitskala von Pikosekunden bis Sekunden. Es werden die photophysikalischen Parameter eingeführt, die aus den Experimenten ermittelt werden konnten. Das Kapitel schließt mit einem Abschnitt über die wesentlichen Grundlagen der optischen Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle.

2.1 Photophysikalische Grundlagen eines Farbstoffmoleküls

Einen anschaulichen Überblick über die wichtigsten optischen Übergänge in einem aromatischen Farbstoffmolekül bietet ein Jablonski–Diagramm, von dem ein Ausschnitt in Abbildung 2.1 (a) dargestellt ist. Es besteht aus den elektronischen Zuständen $S_0, S_1, S_2 \dots S_N$ (Singulett–Zustände) und $T_1, T_2 \dots T_N$ (Triplet–Zustände). Zusätzlich eingezeichnet sind die dazugehörigen Schwingungszustände (dünne Linien), die an die elektronischen Zustände koppeln. Die Raten k_i der einzelnen Übergänge sind als Pfeile dargestellt und werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

2.1.1 Absorption

Ein Farbstoffmolekül befindet sich bei Raumtemperatur ($kT/hc \cong 200 \text{ cm}^{-1}$) ohne äußere Lichteinwirkung im Schwingungsgrundzustand ν_0 des elektronischen Grundzustandes S_0 . Die Population höher angeregter Schwingungszustände $\nu_{n \neq 0}(S_0)$ ist vernachlässigbar, da die Energie der vibratorischen Zustände in der Größenordnung von $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Durch Absorption eines Photons geeigneter Energie

$$E = h\nu_{exc} \quad , \quad (2.1)$$

wobei h die Planck–Konstante beschreibt, kann das Molekül vom elektronischen Grundzustand in einen Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ des ersten angeregten Singulett–Zustandes S_1 gelangen. Bei tiefen Temperaturen ($T = 1.4 \text{ K}$) kann der Übergang auch resonant in den Schwingungsgrundzustand ν_0 von S_1 stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Übergänge $P_{f \leftarrow i}(t)$ in die verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes wird durch deren Franck-Condon-Faktoren bestimmt (siehe Abbildung 2.1 (b)):

$$P_{f \leftarrow i}(t) \propto \left| \left\langle \chi_{\nu_f, f}(\vec{Q}) \middle| \chi_{\nu_i, i}(\vec{Q}) \right\rangle_{\vec{Q}} \right|^2 \quad . \quad (2.2)$$

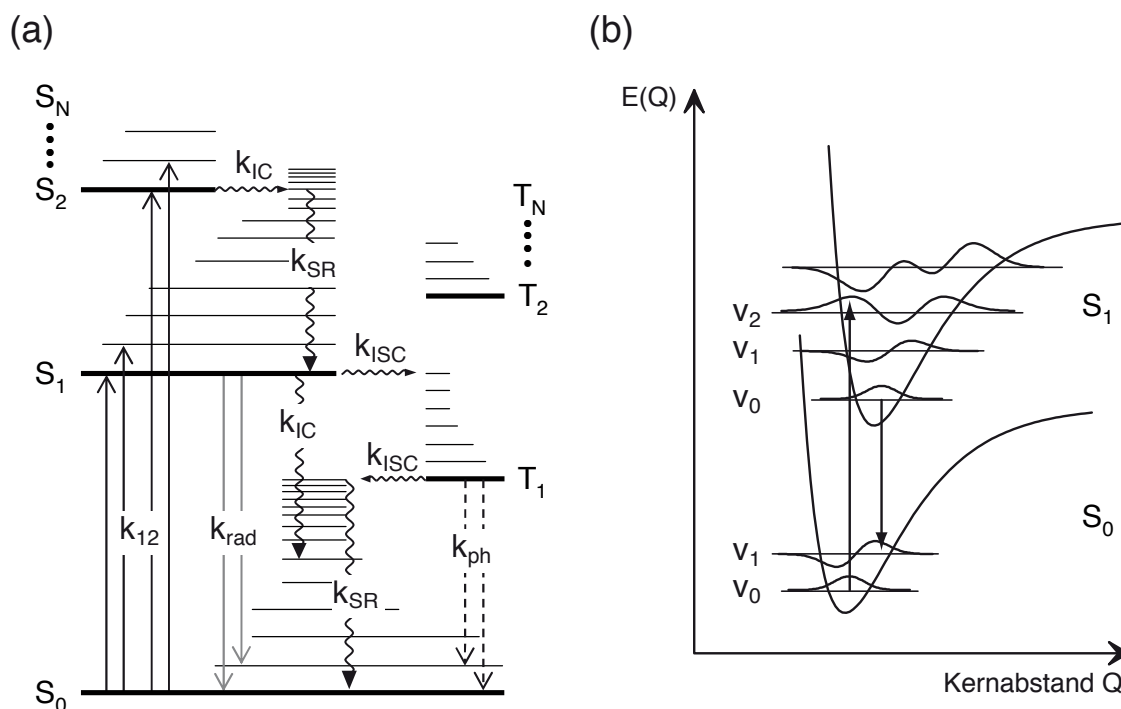


Abbildung 2.1: (a) Ausschnitt eines Jablonski-Diagramms. Dargestellt sind die elektronischen Singulett- (S_0, S_1, S_2, S_N) und Triplett-Zustände (T_1, T_2, T_N) (fette Linien), sowie deren korrespondierende Schwingungszustände (dünne Linien). Die möglichen Übergänge wie Absorption (k_{12}), Fluoreszenz (k_{rad}), Phosphoreszenz (k_{ph}) und strahlungslose Übergänge (Schwingungsrelaxation (k_{SR}), Innere Konversion (k_{IC}) und Intersystemcrossing (k_{ISC})) sind mit Pfeilen veranschaulicht. (b) Potentialkurven des elektronischen Grundzustandes S_0 und des ersten angeregten Zustandes S_1 eines zweiatomigen Moleküls mit Übergängen zwischen den vibronischen Zuständen [63]. Die Potentialkurve des angeregten Zustandes ist gegenüber derjenigen des Grundzustandes meistens zu größeren Kernabständen verschoben, da der angeregte Zustand häufig einen stärker antibindenden Charakter besitzt.

Dabei ist χ_v die Wellenfunktion im Zustand mit der Schwingungsquantenzahl v im jeweiligen elektronischen Zustand, und die Integration wird über generalisierte Kernkoordinaten \vec{Q} ausgeführt. Anschaulich stellen die Franck-Condon-Faktoren den Grad der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen $\chi_{v_f, f}(\vec{Q})$ und $\chi_{v_i, i}(\vec{Q})$ dar.

Ein optischer Übergang kann allerdings nur induziert werden, wenn der elektrische Übergangsdipol

$$\vec{\mu}_{fi} = \left| \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \right| \quad (2.3)$$

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

einen Wert ungleich Null besitzt. Er stellt somit ein Maß für die Stärke eines Übergangs dar. Das Absorptions-Übergangsdipolmoment $|\vec{\mu}_{abs}|$ ist direkt mit dem molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ verknüpft [63, 64]:

$$\int_{Abs-Bande} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = \frac{1}{3} \frac{2\pi^2 N_A \log(e)}{hc\varepsilon_0} \sum_{\{i,f\}} p_i \left| \langle \psi_f | \hat{\mu}_{abs} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

Die gewichtete Integration auf der linken Seite der Gl. 2.4 wird als *Integrale Absorption*¹ bezeichnet, und die Summation auf der rechten Seite findet über alle am Übergang beteiligten Zustände statt, wobei p_i die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes ψ_i ist. Neben den Naturkonstanten ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$) ist in dem Vorfaktor der Summation die Orientierung der Übergangsdipolmomente enthalten, die für eine isotrope Verteilung der Dipolmomente in Lösung einen Faktor von 1/3 ergibt [64]. Mit der Zusammenfassung der konstanten Vorfaktoren aus Gl. 2.4 zu

$$S_\mu = \frac{2\pi^2 N_A \log(e)}{3hc\varepsilon_0} \approx 9.784 \cdot 10^{59} \text{ mol}^{-1} \text{ C}^{-2} \quad (2.5)$$

kann das Absorptions-Übergangsdipolmoment nach

$$|\vec{\mu}_{abs}| = \sqrt{S_\mu^{-1} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}} \quad (2.6)$$

berechnet werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes bei Raumtemperatur ist $p_{S_0} = 1$. Der Einfluss des Brechungsindex' n des Lösemittels auf das Übergangsdipolmoment wird durch

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

¹ In vielen Lehrbüchern wird das einfache Integral $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ als *Integrale Absorption* bezeichnet.

berücksichtigt [65, 66].

Die Anregungsrate k_{12} für den Absorptionsprozess von S_0 nach S_1 berechnet sich aus dem Produkt des Absorptionsquerschnitts σ des Moleküls und der Photonenstromdichte $\Psi(\nu) = I_0/h\nu$:

$$k_{12} = \frac{\sigma I_0}{h\nu} \quad , \quad (2.8)$$

wobei I_0 der Intensität des Anregungslichtes am Ort der Moleküle entspricht [67]. Den molekularen Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$, also die Fläche, innerhalb der ein transmittierendes Photon absorbiert werden kann, erhält man nach [68, 69]:

$$\sigma(\nu) = \varepsilon(\nu) \cdot \ln(10) / N_A \quad (2.9)$$

direkt aus dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\nu)$ und der Avogadro-Konstante N_A .

2.1.2 Relaxationsprozesse

Nach der Absorption eines Photons befindet sich ein Farbstoffmolekül in einem angeregten Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ eines angeregten elektronischen Zustandes S_N . In einem ersten Schritt relaxiert der Chromophor nun in einen höheren Schwingungszustand $\nu_{n \neq 0}$ des S_1 -Zustandes, sofern dieser nicht direkt populiert wurde. Dieser Prozess wird als innere Konversion (*internal conversion*, IC) bezeichnet und ist in Abbildung 2.1 (a) für den $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang dargestellt. Der Wert der Ratekonstante k_{IC} liegt in der Größenordnung von $10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Anschließend gelangt das Molekül ebenfalls innerhalb von Femto- bis Pikosekunden durch strahlungslose Schwingungsrelaxation mit der Rate k_{SR} in den Schwingungsgrundzustand ν_0 von S_1 (Kasha-Regel). Von dort aus hat das Molekül nun mehrere Möglichkeiten, wieder in den elektronischen Grundzustand zurückzukehren.

In den meisten Fällen gelangt der Chromophor durch Aussenden eines Photons (Fluo-

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

reszenz) mit einer Übergangsrate k_{rad} von $10^7-10^{10} \text{ s}^{-1}$ in einen Schwingungszustand $v_{n \neq 0}$ des elektronischen Grundzustandes, der ebenfalls durch Schwingungsrelaxation sehr schnell depopuliert wird. Die Fluoreszenz ist in der Regel zu niedrigeren Energien (höheren Wellenlängen) verschoben (Stokes-Verschiebung).

Für verdünnte Farbstofflösungen mit einem Brechungsindex n kann die strahlende Rate k_{rad} nach Strickler und Berg aus den Ensemble-Spektren abgeschätzt werden [70]:

$$k_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}} = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle_{av}^{-1} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad , \quad (2.10)$$

wobei n den Brechungsindex beschreibt. Das Integral über das gewichtete Absorptionsspektrum $\varepsilon(\tilde{\nu})$ auf der rechten Seite ist die bereits bekannte integrale Absorption. Die Größe $\langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle_{av}^{-1}$ wird aus dem Fluoreszenzspektrum $I(\tilde{\nu})$ gemäß

$$\langle \tilde{\nu}_f^{-3} \rangle_{av}^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}^3 d\tilde{\nu}} \quad (2.11)$$

bestimmt.

Allerdings kann der Übergang in den elektronischen Grundzustand S_0 auch strahlungslos durch innere Konversion (k_{IC}) erfolgen. Eine weitere Möglichkeit den S_1 -Zustand zu depopulieren, besteht in einer Spin-Umkehr, die eine strahlungslose Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) in den Triplett-Zustand erlaubt. Das Intersystemcrossing ist aufgrund der Spin-Auswahlregeln ($\Delta S = 0$) verboten, findet aber mit einer geringen Wahrscheinlichkeit aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung statt. Die Rate k_{ISC} kann für Farbstoffmoleküle in Bereich von 10^6-10^9 s^{-1} liegen. Da die Rückkehr vom Triplett- in den Singulett-Zustand ebenfalls *spinverboten* ist, hat der Triplett-Zustand eine relativ lange Lebensdauer, die in einem Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden liegen kann. Die Rückkehr aus dem Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand erfolgt bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen durch erneutes Intersystemcrossing strahlungslos. Der Prozess, bei dem die Depopulation des T_1 -Zustandes strahlend erfolgt, wird als Phosphoreszenz (k_{ph}) bezeichnet und ist für die Farbstoffe der

Rylenklasse sehr ineffektiv².

Die Fluoreszenzquantenausbeute

Eine wichtige Kenngröße für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen ist die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} , die das Verhältnis der Anzahl an emittierten Photonen zu der Anzahl an absorbierten Photonen widerspiegelt und somit ein Maß für die Effizienz des Emissionsprozesses ist. Alternativ kann die Fluoreszenzquantenausbeute auch aus dem Verhältnis der strahlenden Rate k_{rad} zur Summe aller Desaktivierungsprozesse des angeregten Singulett-Zustandes ($k_{rad} + k_{nr}$) berechnet werden:

$$Y_{fl} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} \quad . \quad (2.12)$$

Dabei berücksichtigt die nichtstrahlende Rate k_{nr} alle strahlungslosen Relaxationsprozesse des S_1 -Zustandes:

$$k_{nr} = k_{IC} + k_{ISC} + k_q \quad . \quad (2.13)$$

Neben den bereits vorgestellten Prozessen der inneren Konversion (k_{IC}) und des Intersystemcrossings (k_{ISC}), kann auch die Wechselwirkung (z.B. Stoßprozesse) mit anderen Molekülen (unter Umständen auch Lösemittel-Molekülen) die Fluoreszenzquantenausbeute stark herabsetzen. Dieser Prozess wird als Fluoreszenzlöschung (*quenching*, k_q) bezeichnet.

²Walla et al. konnten für Perylen in Anthracen eine Phosphoreszenzrate von $k_{ph} = 0.03 \text{ s}^{-1}$ finden [71], die um mehr als 5 Größenordnungen geringer ist als die gemessenen Intersystemcrossing-Raten der Rylenidimide (siehe Abschnitt 6.5.1).

Die Fluoreszenzlebensdauer

Die durchschnittliche Zeit, die ein Farbstoffmolekül im angeregten Zustand S_1 verbringt, wird durch die Fluoreszenzlebensdauer beschrieben:

$$\tau_{fl} = k_{fl}^{-1} = (k_{rad} + k_{nr})^{-1} \quad , \quad (2.14)$$

die in Abwesenheit strahlungsloser Relaxationsprozesse ($Y_{fl} = 1$) identisch mit der natürlichen oder strahlenden Lebensdauer τ_{rad} ist. Die Fluoreszenzlebensdauer kann aus zeitaufgelösten Experimenten bestimmt werden. Dabei folgt die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität einem einfach exponentiellen Zerfall gemäß:

$$I_{fl}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{fl}}\right) \quad , \quad (2.15)$$

bei dem die Zerfallskonstante τ_{fl} der mittleren Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{fl} \rangle$ entspricht. Sind mehrere fluoreszierende Komponenten N in einer Farbstoff-Lösung vorhanden, kann die zeitliche Veränderung der Fluoreszenzintensität durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden:

$$I_{fl}(t) = \sum_i^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_{i,fl}}\right) \quad , \quad (2.16)$$

wobei neben der Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{i,fl}$ auch der relative Beitrag A_i jeder einzelnen Komponente i quantifiziert werden kann. Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer ergibt sich dann zu

$$\langle \tau_{fl} \rangle = \sum_{i=1}^N A_i \tau_{i,fl} \quad . \quad (2.17)$$

2.1.3 Das Drei-Niveau-System

Zur Beschreibung der photophysikalischen Prozesse eines einzelnen Farbstoffmoleküls kann das Jablonski-Termschema (siehe Abbildung 2.1) auf ein rein elektronisches Drei-Niveau-System reduziert werden. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da alle höher angeregten Schwingungszustände $v_{n \neq 0}$ auf einer Zeitskala von Femto- bis Pikosekunden in den Schwingungsgrundzustand relaxieren (k_{SR}). Ein solches Drei-Niveau-System ist in Abbildung 2.2 dargestellt und besteht aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 , dem ersten angeregten elektronischen Singulett-Zustand S_1 und dem ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 . Zur Indizierung der Übergangsraten werden die Zustände gemäß Abbildung 2.2 mit $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ bezeichnet.

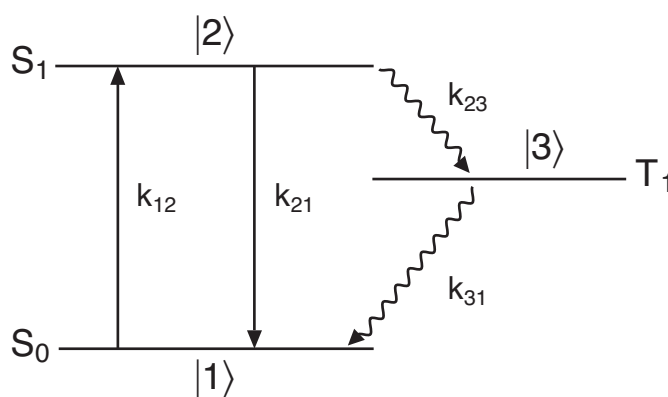


Abbildung 2.2: Reduziertes Jablonski-Diagramm eines elektronischen Drei-Niveau-Systems für ein organisches Farbstoffmolekül. Die einzelnen Prozesse werden im Text näher erläutert.

Quantenmechanisch kann die Wechselwirkung des Laserlichts mit dem rein elektronischen Drei-Niveau-System durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung im Rahmen eines Dichtematrix-Formalismus unter Verwendung der optischen Bloch-Gleichungen beschrieben werden [72]. Die Ergebnisse sind ausführlich in der Literatur dargestellt [36, 73].

Da alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wo alle durch das Laserfeld hervorgerufenen Kohärenzphänomene schnell verloren gehen, können alle Nicht-Diagonalelemente der Dichtematrix vernachlässigt werden, und ein einfacher kinetischer Ansatz zur Beschreibung der Besetzungswahrscheinlichkeit der elektronischen Zustände kann herangezogen werden. Für das Drei-Niveau-System kann schließlich folgendes gekoppeltes Differentialgleichungssystem

aufgestellt werden:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1 \\ \dot{n}_2 \\ \dot{n}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{12} & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{31} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} . \quad (2.18)$$

Mit der Normierung

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1 \quad (2.19)$$

wird sicher gestellt, dass sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem der drei Zustände befindet, wobei n_i die Besetzungswahrscheinlichkeit des i -ten Zustandes bezeichnet. Die einzelnen Übergangsraten sind in Abbildung 2.2 durch Pfeile veranschaulicht. Durch die nicht-resonante Anregung bei Raumtemperatur muss die stimulierte Emission in Gl. 2.18 nicht weiter berücksichtigt werden. Die Depopulationsrate $k_{21} = k_{rad} + k_{IC}$ des S_1 -Zustandes setzt sich dabei aus einem strahlenden (k_{rad}) und nichtstrahlenden Beitrag (k_{IC}) zusammen.

Zur Beschreibung der photophysikalischen Prozesse unterscheidet man nun die zwei Fälle einer stationären und einer zeitabhängigen Lösung von Gl. 2.18, die in den folgenden Abschnitten gesondert betrachtet werden.

Der stationäre Zustand

Sind die mittleren Besetzungszahlen n_i (für $i = 1, 2, 3$) zeitlich konstant, bezeichnet man dies als *stationären Zustand*. Die Emissionsrate R eines einzelnen Moleküls kann dann durch Lösen von Gl. 2.18 berechnet werden, in dem die zeitlichen Ableitungen der Besetzungszahlen \dot{n}_i (für $i = 1, 2, 3$) gleich Null gesetzt werden. R ist gegeben durch die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes n_2 multipliziert mit der strahlenden Zerfallsrate $k_{rad} = Y_{fl}/\tau_{fl}$:

$$R = n_2 k_{rad} = n_2 (k_{21} + k_{23}) Y_{fl} . \quad (2.20)$$

2.1 Photophysikalische Grundlagen eines Farbstoffmoleküls

Nach Gl. 2.20 reicht es nun aus, die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes n_2 auszurechnen, was folgendes Ergebnis liefert:

$$n_2(t = \infty) = \frac{1}{1 + k_{23}/k_{31} + k_{21}/k_{12} + k_{23}/k_{12}} \quad . \quad (2.21)$$

Durch Einsetzen von 2.8 und 2.21 in Gl. 2.20 erhält man schließlich für die Emissionsrate als Funktion der Anregungsintensität I_0 :

$$R(I_0) = \frac{k_{21} + k_{23}}{1 + \frac{k_{23}}{k_{31}} + \frac{h\nu(k_{21} + k_{23})}{\sigma I}} Y_{fl} = \frac{k_{rad}}{1 + \frac{k_{23}}{k_{31}} + \frac{h\nu(k_{21} + k_{23})}{\sigma I_0}} \quad . \quad (2.22)$$

Gl. 2.22 lässt sich vereinfacht ausdrücken zu [74]:

$$R(I_0) = R_\infty \frac{I_0/I_S}{1 + I_0/I_S} \quad , \quad (2.23)$$

mit der maximalen Emissionsrate R_∞ und der Sättigungsintensität I_S :

$$R_\infty = \frac{k_{rad}}{1 + \frac{k_{23}}{k_{31}}} \quad (2.24)$$

$$I_S = \frac{h\nu (k_{21} + k_{23})}{\sigma} \frac{1}{1 + \frac{k_{23}}{k_{31}}} = \frac{h\nu}{\sigma \tau_{fl}} \frac{1}{1 + \frac{k_{23}}{k_{31}}} \quad . \quad (2.25)$$

Die maximale Emissionsrate R_∞ beschreibt die emittierte Fluoreszenzintensität bei unendlich starker Anregungsintensität und die Sättigungsintensität I_S ist die Intensität bei der $R(I_0) = 0.5 R_\infty$ ist. In der Abbildung 2.3 ist die auf R_∞ normierte Emissionsrate als Funktion der Anregungsintensität (Gl. 2.23) in Einheiten der Sättigungsintensität dargestellt. Berücksichtigt man zusätzlich noch die stimulierte Emission, würde man für den Nenner in Gl. 2.24 $(2 + k_{23}/k_{31})$ erhalten. Entsprechend ändert sich auch der Ausdruck der Sättigungsintensität I_S in Gl. 2.25. Es wird deutlich, dass der Wert für

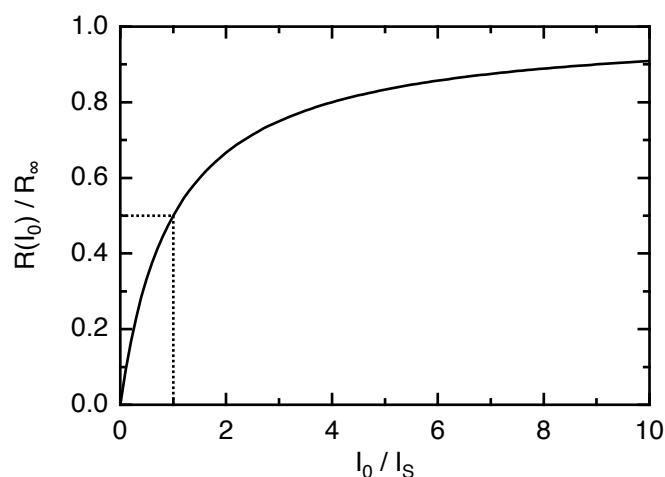


Abbildung 2.3: Sättigung der Emissionsrate $R(I_0)$ eines einzelnen Moleküls als Funktion der Anregungsintensität I_0 .

R_∞ im Wesentlichen durch das Verhältnis der Intersystemcrossing-Raten (k_{23}/k_{31}) limitiert ist, was üblicherweise als Triplett-Flaschenhals bezeichnet wird.

Die zeitabhängige Lösung

Interessiert man sich nun für dynamische Prozesse in der Fluoreszenzintensität eines Drei-Niveau-Systems, muss das Differentialgleichungssystem 2.18 zeitabhängig gelöst werden. Hierzu wird die Besetzungswahrscheinlichkeit $n_2(\tau)$ des angeregten Zustandes $|2\rangle$ mit den Anfangsbedingungen $n_1(t=0) = 1$ und $n_3(t=0) = n_3(t=0) = 0$ berechnet. Es muss also die Bedingung erfüllt sein, dass sich das Molekül zum Zeitpunkt $t = 0$ im elektronischen Grundzustand S_0 befindet.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $n_2(\tau)$ ist mit der Autokorrelationsfunktion (AKF) der Fluoreszenzintensität $g^{(2)}(\tau)$ verknüpft [75, 76]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{n_2(\tau)}{n_2(\tau \rightarrow \infty)} \quad , \quad (2.26)$$

wobei $I(t)$ die Fluoreszenzintensität (Anzahl detektierter Photonen) zum Zeitpunkt t ist, und die Klammern $\langle \rangle$ die zeitliche Mittelung über t kennzeichnen. Anschaulich beschreibt $g^{(2)}(\tau)$ die Wahrscheinlichkeit ein Photon zum Zeitpunkt $t + \tau$ zu detektieren,

sofern bereits zum Zeitpunkt t ein Photon detektiert wurde, normiert auf eine mittlere Fluoreszenzzählrate.

Die zeitabhängige Lösung des Gleichungssystems 2.18 ist ausführlich in [77] beschrieben und liefert folgenden Ausdruck für die Autokorrelationsfunktion:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - (C + 1) \exp(\alpha\tau) + C \exp(\beta\tau) \quad . \quad (2.27)$$

Für ein Farbstoffmolekül gilt üblicherweise (siehe Abschnitt 2.1.2):

$$k_{21} \geq k_{12} \gg k_{23} \geq k_{31} \quad , \quad (2.28)$$

so dass die Koeffizienten α , β und C innerhalb dieser Näherungen gegeben sind durch [78]:

$$\alpha \simeq -(k_{12} + k_{21}) \quad (2.29)$$

$$\beta \simeq -\left(k_{31} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{12} + k_{21}}\right) \quad (2.30)$$

$$C \simeq \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{12} + k_{21})} \quad . \quad (2.31)$$

In Abbildung 2.4 ist der Verlauf der Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ (Gl. 2.27) für drei verschiedene Anregungsraten k_{12} auf einer logarithmischen Zeitskala über einen Zeitbereich von 10^{-11} – 10^{-1} Sekunden dargestellt ($k_{21} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{23} = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{31} = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). Für kurze Zeiten strebt $g^{(2)}(\tau)$ einen Wert von Null an, was bedeutet, dass zwei Photonen nicht zum gleichen Zeitpunkt emittiert werden können. Dieser nicht-klassische Effekt wird als *Photon–Antibunching* bezeichnet und kann nur bei einzelnen Emittlern beobachtet werden [79]. Da sich das Molekül nach der Emission eines Photons im elektronischen Grundzustand befindet, kann es erst nach erneuter Anregung ein zweites Photon aussenden. Somit besitzen zwei aufeinanderfolgende Photonen einen endlichen Zeitabstand, der durch die Zerfallskonstante α (Gl. 2.29) bestimmt wird. Für geringe Anregungsraten k_{12} ist α nur eine Funktion der Zerfallsrate k_{21} des angeregten Zustandes.

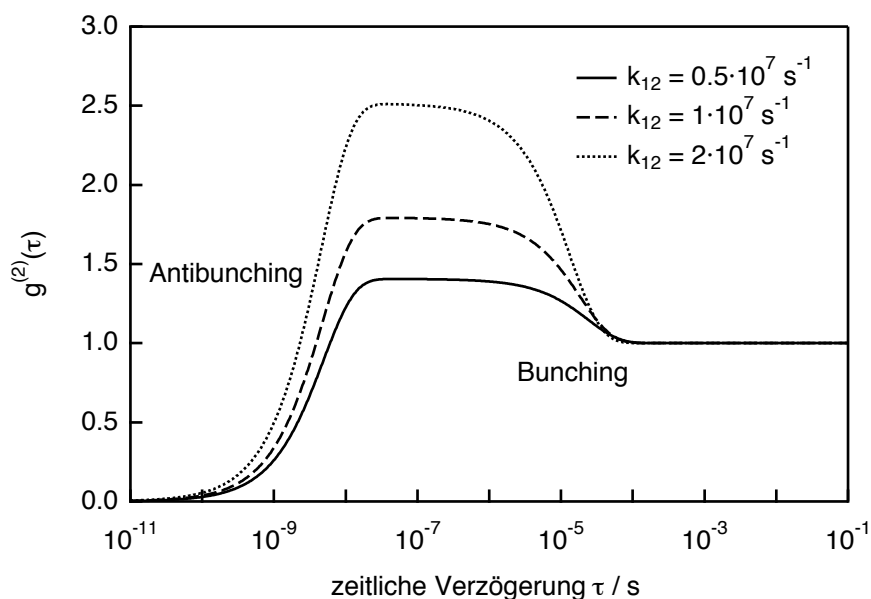


Abbildung 2.4: Berechnete Autokorrelationsfunktionen nach Gl. 2.27 für drei verschiedene Anregungsraten k_{12} ($k_{21} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{23} = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_{31} = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

Im Mikrosekunden-Bereich, in dem Übergänge in den Triplett-Zustand auftreten, fällt die normierte Autokorrelationsfunktion exponentiell auf einen konstanten Wert von Eins ab. Die Wahrscheinlichkeit ein Photon zum Zeitpunkt τ zu detektieren ist demnach größer als zum Zeitpunkt $\tau \rightarrow \infty$. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass die Photonen nicht kontinuierlich, sondern in Bündeln (*bunches*) emittiert werden, die von Dunkelphasen unterbrochen sind, wenn sich das Molekül im Triplett-Zustand befindet. Man bezeichnet diesen Effekt als *Photon-Bunching*.

2.2 Dynamik in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die dynamischen Prozesse in der Fluoreszenz einzelner Farbstoffmoleküle geben, die über einen Zeitbereich von mehreren Dekaden stattfinden können. Es werden die Zusammenhänge zwischen den photophysikalischen und den experimentell zugänglichen Parametern hergestellt.

2.2.1 Photon–Antibunching

Wie in Abschnitt 2.1.3 schon erwähnt wurde, ist der Fluoreszenzprozess eines einzelnen Fluorophors dadurch gekennzeichnet, dass zwei Photonen nicht gleichzeitig emittiert werden können. Nach der Emission eines Photons erfordert es zunächst im Mittel die Zeit k_{12}^{-1} , um den angeregten Zustand S_1 des Moleküls erneut zu populieren. Nach einer weiteren Zeitspanne k_{21}^{-1} kann der Fluorophor dann schließlich unter Aussendung eines zweiten Photons in den elektronischen Grundzustand S_0 relaxieren. Die beiden Photonen sind also im Mittel durch eine endliche Zeit $(k_{12} + k_{21})^{-1}$ voneinander separiert.

Für die experimentelle Beobachtung des Antibunching–Phänomens ist es also erforderlich, die Zeitdifferenzen zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Photonen (Koinzidenzen) messen zu können. Realisiert werden kann dies durch einen Detektionsaufbau nach Hanbury Brown–Twiss [80], der den Nachteil der Totzeit und des Nachpulsens eines Detektors umgeht. Detaillierte Ausführungen zur experimentellen Durchführung finden sich in den Abschnitten 3.3.5 und 6.1.

Das Histogramm der Koinzidenzen wird im Folgenden als Verteilungsfunktion $C(\tau)$ bezeichnet und entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichte ein *nächstes* Photon zur Zeit τ zu detektieren, sofern ein erstes Photon zum Zeitpunkt $\tau = 0$ registriert wurde [79]. In Analogie dazu kann eine Wahrscheinlichkeitsdichte $G(\tau)$ definiert werden, *irgendein* Photon zu einem Zeitpunkt $t + \tau$ zu detektieren, nachdem bereits ein Photon zum Zeitpunkt t beobachtet wurde. $G(\tau)$ ist über die Fluoreszenzintensität $I_{fl}(t)$ mit der Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ verknüpft [81]:

$$G(\tau) = \langle I_{fl}(t) \rangle \cdot g^{(2)}(\tau) \quad (2.32)$$

und entspricht somit einer nicht–normierten Autokorrelationsfunktion. Es konnte gezeigt werden [81, 82], dass für kurze Zeiten $\tau \rightarrow 0$ die Verteilungsfunktion $C(\tau)$ durch $G(\tau)$ und damit nach Gl. 2.32 auch durch $g^{(2)}(\tau)$ angenähert werden kann.

Die vollständige Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ nach Gl. 2.27 reduziert sich dabei für den Fall der inkohärenten und nichtresonanten Anregung mit kontinuierlichem (cw)

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Laserlicht für kurze Zeiten ($\tau \lesssim 100$ ns) auf

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp(-(k_{12} + k_{21})\tau) \quad (2.33)$$

und ist nur noch eine Funktion der Anregungsrate k_{12} und der Zerfallsrate k_{21} des angeregten Zustandes. Durch die Anpassung der Verteilungsfunktion $C(\tau)$ mit Gl. 2.33 kann demnach bei einer vergleichsweise geringen Anregungsrate direkt die Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{fl} = k_{21}^{-1}$ bestimmt werden (siehe Abschnitt 6.1).

2.2.2 Triplett–Kinetik

Neben dem Photon–Antibunching können auch Übergänge in den Triplett–Zustand T_1 eines einzelnen Emitters beobachtet werden. Hierbei treten reversible Dunkelphasen in der detektierten Fluoreszenzintensität auf, deren Dauer durch die Lebensdauer des T_1 –Zustandes bestimmt wird. Im Folgenden wird der fluoreszierende Zustand, in dem sich das Molekül im Singulett–Unterraum befindet, als An–Zustand und der Triplett–Zustand als Aus–Zustand bezeichnet (siehe Abbildung 2.5).

In einem Experiment setzt sich die mittlere detektierte Fluoreszenzintensität I_{an}^{det} im An–Zustand aus einem Hintergrundbeitrag I_b^{det} und der reinen detektierten Fluores-

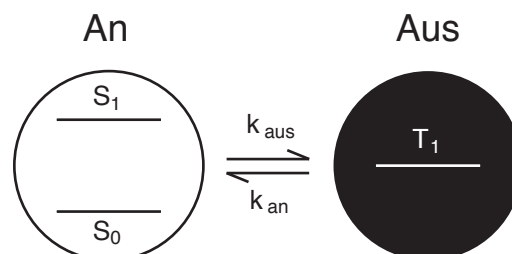


Abbildung 2.5: Vereinfachtes Drei-Niveau–Schema mit den effektiven Übergangsraten k_{aus} (in den Triplett–Zustand) und k_{an} (aus dem Triplett–Zustand heraus).

zenzzählrate I_{fl}^{det} zusammen [83]:

$$I_{an}^{det} = I_{fl}^{det} + I_b^{det} \quad . \quad (2.34)$$

Die detektierte Zählrate im Aus-Zustand I_{aus}^{det} entspricht somit der Hintergrundzählrate I_b^{det} . Unter kontinuierlicher (cw) Anregung und fern der Sättigung ($k_{21} \gg k_{12}$) ist I_{fl}^{det} gegeben durch das Produkt aus Anregungsrate k_{12} , Fluoreszenz-Quantenausbeute $Y_{fl} = k_{rad}/(k_{21} + k_{23})$ und der mittleren Detektionseffizienz η_{det} des Aufbaus:

$$I_{fl}^{det} = \eta_{det} k_{12} \frac{k_{rad}}{k_{21} + k_{23}} \quad . \quad (2.35)$$

Weiterhin können die Übergangsraten k_{an} und k_{aus} in die beiden Zustände (siehe Abbildung 2.5) hergeleitet werden [83, 84]:

$$k_{an} = k_{31} \quad (2.36)$$

$$k_{aus} = k_{12} \frac{k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \quad . \quad (2.37)$$

Während die Triplett-Depopulationsrate k_{an} der Triplett-Relaxationsrate k_{31} entspricht (vgl. Abbildung 2.2), ist die effektive Triplett-Populationsrate k_{aus} durch das Produkt aus Anregungsrate k_{12} und der Intersystemcrossing-Quantenausbeute $Y_{ISC} = k_{23}/(k_{21} + k_{23})$ gegeben. Durch Kombination der Gleichungen 2.37 und 2.35 mit $\tau_{fl}^{-1} = k_{21} + k_{23}$ erhält man letztendlich einen Ausdruck für die Intersystemcrossing-Rate:

$$k_{23} = \frac{\eta_{det} k_{rad}}{\tau_{an} I_{fl}^{det}} = \frac{\eta_{det} Y_{fl}}{\tau_{an} I_{fl}^{det} \tau_{fl}} \quad \text{mit} \quad \tau_{an} = k_{aus}^{-1} \quad . \quad (2.38)$$

Experimentell lassen sich die einzelnen Triplett-Parameter durch Aufzeichnung der Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität $g^{(2)}(\tau)$ bestimmen. Für den Zeit-

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

bereich $\tau \gtrsim 100$ ns reduziert sich $g^{(2)}(\tau)$ (Gl. 2.27) auf den zweiten Term zu:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + C_{exp} \exp(-\beta \tau) \quad (2.39)$$

mit

$$\beta = k_{an} + k_{aus} \quad , \quad (2.40)$$

$$C_{exp} = \frac{k_{an} k_{aus} (I_{an} - I_{aus})^2}{(k_{an} I_{an} + k_{aus} I_{aus})^2} \quad , \quad (2.41)$$

wobei der experimentelle Kontrast C_{exp} für ein hohes S/N-Verhältnis ($I_{an} \gg I_{aus}$) dem rein molekularen Kontrast $C_m \approx \frac{k_{aus}}{k_{an}}$ entspricht [83].

2.2.3 Potenzgesetz-Blinken

In der Fluoreszenz einzelner Emitter können nicht nur Übergänge in den Triplett-Zustand beobachtet werden [85], sondern man findet auch An- und Aus-Phasen, die durch Ladungstransfer mit der Umgebung verursacht werden und mehrere Millisekunden bis Sekunden andauern können [55]. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(t_{an/aus})$ dieser An- und Aus-Zeiten folgt einem Potenzgesetz (*power law*) gemäß:

$$P(t_{an/aus}) \propto t_{an/aus}^{-m_{an/aus}} \quad , \quad (2.42)$$

mit dem charakteristischen Potenzgesetz-Koeffizienten $m_{an/aus}$. Im Gegensatz zu den exponentiell verteilten Triplett-Dunkelphasen des Photon-Bunchings, die durch einen definierten Aus-Zustand erzeugt werden, deutet das Potenzgesetz darauf hin, dass es eine Vielzahl von Dunkelzuständen geben muss. Das Potenzgesetz-Blinken wurde zunächst bei einzelnen Halbleiter-Nanopartikeln beobachtet, wobei die Koeffizienten $m_{an/aus}$ in einem Bereich von [1.1;2.2] um ein Maximum von 1.5 variieren [86–91].

Im Falle von Farbstoffmolekülen konnte das Potenzgesetz-Blinken zunächst an kleinen

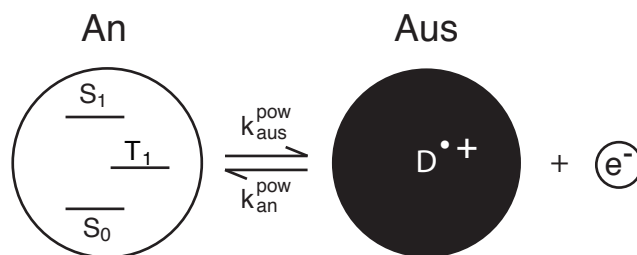


Abbildung 2.6: Vereinfachtes Energie-Niveau-Schema zur Beschreibung des Potenzgesetz-Blinkens auf Grundlage des Modells der Ladungstrennung. Die Übergangsraten k_{aus}^{pow} in den ionisierten Zustand und k_{an}^{pow} zurück in den fluoreszierenden Zustand sind nach Gl. 2.43 bzw. Gl. 2.44 eine Funktion des Abstandes r des geladenen Moleküls zu dem herausgelösten Elektron.

Molekül-Ensembles [92] und später auch an einzelnen Fluorophoren [55–58, 93, 94] nachgewiesen werden. Die Potenzgesetz-Koeffizienten liegen hier in einem Bereich von 1.2 [57] bis 2.8 [58]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Exponenten zum Teil stark von den experimentellen Bedingungen [95] und Analysemethoden [96] abhängen können.

Da für Halbleiter-Nanopartikel und Farbstoffmoleküle ähnliche experimentelle Befunde vorliegen und die Potenzgesetz-Koeffizienten in dem gleichen Bereich liegen, wird vermutet, dass es sich hierbei um ein allgemeines und grundlegendes photophysikalisches Phänomen handelt [57]. Sowohl für Nanopartikel als auch für Farbstoffmoleküle wurden bereits mehrere Modelle vorgeschlagen, die ausführlich in [97–100] diskutiert werden.

Die meisten Modelle beruhen auf dem Prinzip der Ladungstrennung (*charge separation*) [55–58, 92], das schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Hierbei gibt der Fluorophor ein Elektron (e^-) oder Loch (h^+) an die umgebende Matrix ab, und der resultierende geladene Zustand des Fluorophors, z.B. ein Radikal-Kation $D^{\bullet+}$, ist dann entweder nicht in der Lage das Anregungslicht zu absorbieren oder Fluoreszenzphotonen in dem betrachteten Wellenlängenbereich zu emittieren. Das Molekül befindet sich in einem Aus-Zustand. Für den ionischen Farbstoff Rhodamin 6G konnte die Entstehung eines Radikal-Ions durch Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) nachgewiesen werden [92]. Auf welche Weise das herausgelöste Elektron in der Matrix stabilisiert wird, ist zur Zeit noch unklar.

Zur Beschreibung der Dynamik bei der Erzeugung der ladungstrennten Zustände geht man davon aus, dass ein Elektron aus dem angeregten Partikel in die Umgebung

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

tunnelt [86, 88]. Unter der Annahme, dass in der Matrix eine kontinuierliche Verteilung von Fallen-Zuständen existiert, nimmt die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses exponentiell mit Abstand r vom Emitter zum Fallen-Zustand ab. Die Populations-Rate des Aus- bzw. An-Zustandes (siehe Abbildung 2.6) ergibt sich somit für den eindimensionalen Fall zu:

$$k_{aus}^{pow} \propto \exp(-\alpha r) \quad \text{und} \quad (2.43)$$

$$k_{an}^{pow} \propto \exp(-\beta r) \quad , \quad (2.44)$$

mit den Tunnelkoeffizienten in die Matrix α und zurück β . Es gilt $\alpha \leq \beta$, da der Fallen-Zustand eine niedrigere Energie als der angeregte Zustand besitzen muss. Die Potenzgesetz-Verteilung der Aus-Zeiten gemäß Gl. 2.42 ergibt sich nun, indem der Fallen-Abstand r als Funktion der Zeitdauer t_{aus} , die zur Rückkehr aus dem Dunkelzustand benötigt wird, ausgedrückt wird [88, 101]. Da für jeden populierte Fallen-Zustand eine einzelne Rate existiert, ist t_{aus} selbst eine Funktion, die exponentiell vom Abstand r abhängt. Man erhält letztlich einen Aus-Zeiten-Koeffizienten von:

$$m_{aus} = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \quad . \quad (2.45)$$

Die Potenzgesetz-Verteilung der An-Zeiten kann durch dieses Modell allerdings nicht erklärt werden, da die Populationsrate der Fallen durch eine einzelne Rate aus dem angeregten Zustand des Moleküls bestimmt wird. Kuno et al. schlugen daher fluktuierende Tunnelbarrieren vor [86, 95], um die breite Verteilung von An-Zeiten zu erklären.

Eine Erweiterung dieses Tunnelmodells stellt das Modell der *self-trapped states* dar [102]. Hierbei geht man nicht nur von bereits existierenden Fallen-Zuständen aus, sondern die herausgelösten Elektronen sind in der Lage sich durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Matrixmolekülen selbst zu stabilisieren (*self-trapping*). Die so polarisierte Umgebung erzeugt um das Elektron herum ein elektrisches Feld, das im Folgenden als Reaktionsfeld bezeichnet wird. Durch Wechselwirkung mit dem Reaktionsfeld wird das Elektron in der Matrix stabilisiert, und verhindert so ein schnelles

Zurücktunneln des Elektrons. Die Stabilisierungsenergie E_{St} einer Ladung q in einem Raum mit dem Radius R , der von einem homogenen Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ umgeben ist, ist gegeben durch

$$E_{St} = E_0 f(\epsilon) = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} f(\epsilon) \quad , \quad (2.46)$$

mit der maximalen Stabilisierungsenergie E_0 und dem Reaktionsfeldfaktor $f(\epsilon)$

$$f(\epsilon) = 1 - \frac{1}{\epsilon} . \quad (2.47)$$

Es konnte gezeigt werden, dass sich der Potenzgesetz-Koeffizient der Auszeiten-Verteilung dann ausdrücken lässt als

$$m_{aus} = 1 + \sqrt{\frac{\Delta E_f}{\Delta E_f + E_{St}}} . \quad (2.48)$$

ΔE_f beschreibt die Tunnelbarriere für das Elektron, um den Emitter zu verlassen. Durch Variation der Polymerumgebung konnte ein Einfluss der Dielektrizitätskonstanten ϵ auf den Potenzgesetz-Koeffizienten der Aus-Zeiten-Verteilung m_{aus} gefunden werden [57], was das Modell der *self-trapped states* unterstützt.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass zur Zeit kein einheitliches Modell zur Beschreibung des Potenzgesetz-Blinkens von Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen existiert, und es nicht Ziel der vorliegenden Arbeit war, ein Modell des Potenzgesetz-Blinkens zu erstellen. Vielmehr sollte der Einfluss verschiedener experimenteller Parameter auf das Blinkverhalten untersucht werden, um die in den Blinkprozess involvierten elektronischen Zustände der Farbstoffmoleküle zu identifizieren. Durch geeignete Wahl der Anregungsbedingungen konnte so das Potenzgesetz-Blinken reduziert oder sogar vollständig unterdrückt werden, was neben einer gesteigerten mittleren Fluoreszenz-zählrate auch zum Teil eine drastische Erhöhung der Photostabilität zur Folge hatte. Von Nutzen kann dies dann zur erfolgreichen Durchführung anderer Experimente wie

Antibunching–Messungen oder die Untersuchung der Triplet–Kinetik sein.

2.3 Grundlagen optischer Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle

Nach einer kurzen Einführung in die experimentellen Methoden zur Untersuchung einzelner Moleküle werden die theoretischen Grundlagen der konfokalen Mikroskopie und die Anforderungen an die Fluorophore zur erfolgreichen Detektion besprochen.

2.3.1 Einführung

Um gezielt die optischen Eigenschaften einzelner Fluorophore untersuchen zu können, sind neben Proben ausreichender Verdünnung auch Techniken zur Isolierung der einzelnen Moleküle notwendig. Bei tiefen Temperaturen ($T \approx 1.4$ K) ist eine spektrale Isolierung möglich, sofern die Moleküle scharfe Null–Phononenlinien zeigen [22, 103]. Entscheidend ist eine inhomogene Verbreiterung der Übergangsfrequenzen im Festkörper, die es letztendlich erlaubt, mit einem schmalbandigen Farbstofflaser gezielt die einzelnen Chromophore zu adressieren. Dies hat den Vorteil, dass sich auch mehrere Moleküle im Anregungsfokus befinden können. Beim Übergang zu Raumtemperatur–Bedingungen kommt es durch die Kopplung an Phononen der Wirtsmatrix zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien, so dass eine spektrale Selektion nicht mehr möglich ist. Die Proben müssen daher eine so geringe Konzentration aufweisen, dass sich in einem möglichst kleinen Anregungsvolumen auch nur *ein* Absorber befindet. Da alle Experimente in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, beschränken sich die folgenden Ausführungen auf die räumliche Isolierung der Farbstoffmoleküle. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Methoden, die im optischen Fernfeld und Nahfeld arbeiten:

Neben der konfokalen Mikroskopie, die in Abschnitt 2.3.2 näher besprochen wird, ist die **Weitfeld–Abbildung** eine Fernfeld–Methode, bei der durch einen entsprechend konditionierten Laserstrahl [104] ein relativ großer Probenbereich ausgeleuchtet und auf einen ortsauflösenden Detektor, z.B. eine CCD–Kamera (*charge coupled device*), abgebildet wird. Somit kann die Fluoreszenz vieler Moleküle gleichzeitig detektiert

und zeitlich verfolgt werden [87, 105]. Da diese Technik im Vergleich zur konfokalen Mikroskopie ein schlechtes axiales Auflösungsvermögen hat, sollten nur relativ dünne Proben verwendet werden.

In der optischen **Nahfeld–Mikroskopie** [106–109] wird als Lichtquelle eine dünn ausgezogene, metallbedampfte Glasfaserspitze mit einem Durchmesser von ≈ 100 nm, was kleiner als die verwendete Lichtwellenlänge ist, über die Probenoberfläche gerastert. Die Fluoreszenz wird mit gewöhnlicher Fernfeld–Optik detektiert und Punkt für Punkt auf einen Detektor abgebildet. Nachteile der Nahfeld–Mikroskopie sind die Begrenzung der Untersuchungen auf die Probenoberfläche und die erhöhte Wahrscheinlichkeit, die molekularen Eigenschaften zu verändern, da sich die Spitze in sehr geringem Abstand zu den Molekülen befindet. Die aufgedampfte Metallschicht kann unter Umständen die Fluoreszenz des untersuchten Moleküls vollständig löschen.

2.3.2 Die konfokale Mikroskopie

Als Methode, die im optischen Fernfeld arbeitet, bietet die konfokale Mikroskopie [28, 110–112] die bestmögliche Auflösung, wobei eine hohe Unterdrückung der Hintergrundfluoreszenz der Hauptvorteil ist. Das grundlegende Prinzip eines konfokalen Mikroskops ist in Abbildung 2.7 dargestellt und wurde 1957 von Marvin Minski patentiert [113, 114].

Im klassischen *Durchlicht–*Aufbau (Abbildung 2.7 (a)) wird eine als Punktlichtquelle fungierende Lochblende $\boxed{\text{AP}}$ (*Anregungspinhole*) durch eine Linse $\boxed{\text{L}_A}$ hoher numerische Apertur in einen kleinen Bereich der Probe $\boxed{\text{P}}$ abgebildet. Das von den Molekülen ausgesandte Fluoreszenzlicht wird von einer zweiten Linse $\boxed{\text{L}_D}$ auf der gegenüberliegenden Seite der Probe eingesammelt und beugungsbegrenzt auf einen Punktdetektor abgebildet. Die zweite Lochblende $\boxed{\text{DP}}$ (*Detektionspinhole*) vor dem Detektor ist für die Unterdrückung der Hintergrundfluoreszenz verantwortlich und wird exakt auf die Position des Anregungspinholes angepasst. Der Begriff *konfokal* bedeutet nun, dass sowohl das Anregungspinhole als auch das Detektionspinhole in den gleichen Punkt der Probe abgebildet werden. Das Detektionspinhole definiert somit den Bereich der Probe, aus der die Fluoreszenz detektiert wird. Das Licht aus anderen Bereichen der Probe wird an der Lochblende effizient unterdrückt (gepunktete Linie in Abbildung 2.7).

Die häufiger verwendete und einfacher zu justierende Aufbauvariante ist die sog.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

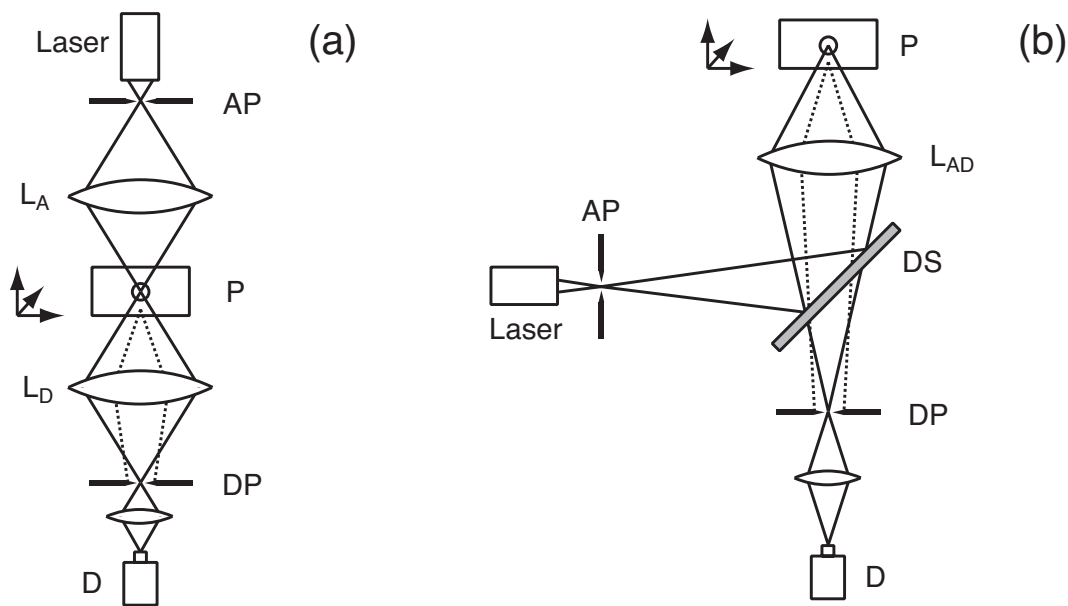


Abbildung 2.7: Das konfokale Prinzip. (a) Klassischer *Durchlicht*-Aufbau. (b) *Epifluoreszenz*-Geometrie. Anregungs- und Detektionsspinhole werden in den gleichen Probenbereich abgebildet, wobei die Probe in alle Raumrichtungen bewegt werden kann. Die einzelnen Bauteile werden im Text näher beschrieben.

Epifluoreszenz-Geometrie (Abbildung 2.7 (b)), in der dieselbe Linse L_{AD} zur Anregung und zur Detektion verwendet wird. Zentrales Element dieses Aufbaus ist ein dichroitischer Strahlteiler DS , der für das Laserlicht reflektierend und für das zu höheren Wellenlängen verschobene Fluoreszenzlicht transmittierend ist. Von der Probe zurückgestreutes Laserlicht wird somit schon zu einem großen Teil geblockt.

Wird nun der Laserfokus relativ zur Probe bewegt, kann so Punkt für Punkt ein Abbild der Probe erzeugt werden. Das Abrastern der Probe kann entweder durch Bewegen des Laserstrahls auf der ortsfesten Probe geschehen (*confocal laser scanning microscope*, CLSM) [112, 115], oder durch Bewegen der Probe durch den ortsfesten Anregungsfokus [28, 29] (siehe Abbildung 2.7, angedeutet durch die Pfeile in x-, y- und z-Richtung).

Das Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops

Beim Abrastern der Probe können zwei Moleküle nur getrennt voneinander abgebildet werden, wenn sie nach dem Rayleigh-Kriterium einen minimalen Abstand Δr_{Ray}

besitzen [116]:

$$\Delta r_{Ray} = \frac{0.61 \lambda}{n \sin(\alpha)} \quad , \quad (2.49)$$

der nur durch die Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts und der numerischen Apertur NA der abbildenden Linse

$$NA = n \cdot \sin(\alpha) \quad (2.50)$$

bestimmt wird. α beschreibt den halben Öffnungswinkel und n ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Da die Ausdehnung der untersuchten Fluorophore viel kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge ist, spiegelt die detektierte Fluoreszenzintensität also die Verteilung der Anregungsintensität im Laserfokus wieder.

Die Intensitätsverteilung im Anregungsfokus eines Mikroskopobjektiv bei Beleuchtung der Eingangsapertur mit einer ebenen Welle wird durch die sog. Punktabbildungsfunktion (*point spread function*, PSF) $h(u, v)$ beschrieben [116, 117]:

$$h(u, v) = \left| 2 \int_0^1 J_0(v\rho) \exp\left(\frac{1}{2}iu\rho^2\right) \rho \, d\rho \right|^2 \quad , \quad (2.51)$$

wobei J_0 die Bessel-Funktion nullter Ordnung bezeichnet. Die auf die Wellenlänge normierten Koordinaten u und v der axialen und radialen Koordinate z bzw. $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$u = \frac{8\pi n}{\lambda} z \sin^2(\alpha/2) \quad , \quad v = \frac{2\pi n}{\lambda} r \sin(\alpha) \quad . \quad (2.52)$$

Der Grenzfall der ebenen Welle lässt sich durch vollständiges Ausleuchten der Eingangsapertur des Mikroskopobjektivs (siehe Abschnitt 3.2.1) rechtfertigen. Die PSF

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

beschreibt also die Wahrscheinlichkeit, dass die Photonen einer Punktlichtquelle S in einem Punkt (u, v) im Fokus anzutreffen sind. Wegen der Umkehrbarkeit des Lichtweges ist dies aber auch die Wahrscheinlichkeit am gleichen Punkt (u, v) emittierte Photonen einzusammeln, die dann am Punkt S detektiert werden können. In einem konfokalen Mikroskop (siehe Abbildung 2.7) lässt sich somit die PSF $h_{konf}(u, v)$ als Produkt einer Anregungs-PSF $h_{Anr}(u, v)$ und einer Detektions-PSF $h_{Det}(u, v)$ beschreiben:

$$h_{konf}(u, v) = h_{Anr}(u, v) \times h_{Det}(u, v) \cong h_{Anr}^2(u, v) \quad . \quad (2.53)$$

Unter der Annahme gleicher Anregungs- und Detektionswellenlänge sind $h_{Anr}(u, v)$ und $h_{Det}(u, v)$ identisch. Prinzipiell kann man die Stokes-Verschiebung durch

$$h_{Det} \left(u \frac{\lambda_{Anr}}{\lambda_{Det}}, v \frac{\lambda_{Anr}}{\lambda_{Det}} \right) \quad (2.54)$$

berücksichtigen, was aber im vorliegenden Fall aufgrund ihres Betrages von ≈ 20 nm nicht unbedingt erforderlich ist ($\lambda_{Anr}/\lambda_{Det} \approx 1$).

Zur Veranschaulichung in welcher Weise die Quadrierung der PSF sich auf das Auflösungsvermögen im konfokalen Fall auswirkt sind $h_{Anr}(u, v)$ und $h_{konf}(u, v)$ in Abbildung 2.8 (a) bzw. (b) dargestellt. Die entsprechenden Intensitätsverteilungen entlang der axialen Achse $h_{Anr/konf}(u, 0)$ und entlang der radialen Achse $h_{Anr/konf}(0, v)$ (angedeutet durch die gepunkteten Linien in (a) und (b)) sind in den Teilen (c) bzw. (d) gezeigt. Die normierten Koordinaten u und v wurden dabei nach Gl. 2.52 in die absoluten Koordinaten z und r umgerechnet, wobei eine Wellenlänge von 600 nm, eine NA von 1.4 und ein Brechungsindex von 1.518 (Immersionöl) verwendet wurden. $h(0, v)$ beschreibt somit die Intensitätsverteilung in der Fokusebene und entspricht der bekannten Airyfunktion

$$h(0, v) = \left(\frac{2 J_1(v)}{v} \right)^2 \quad , \quad (2.55)$$

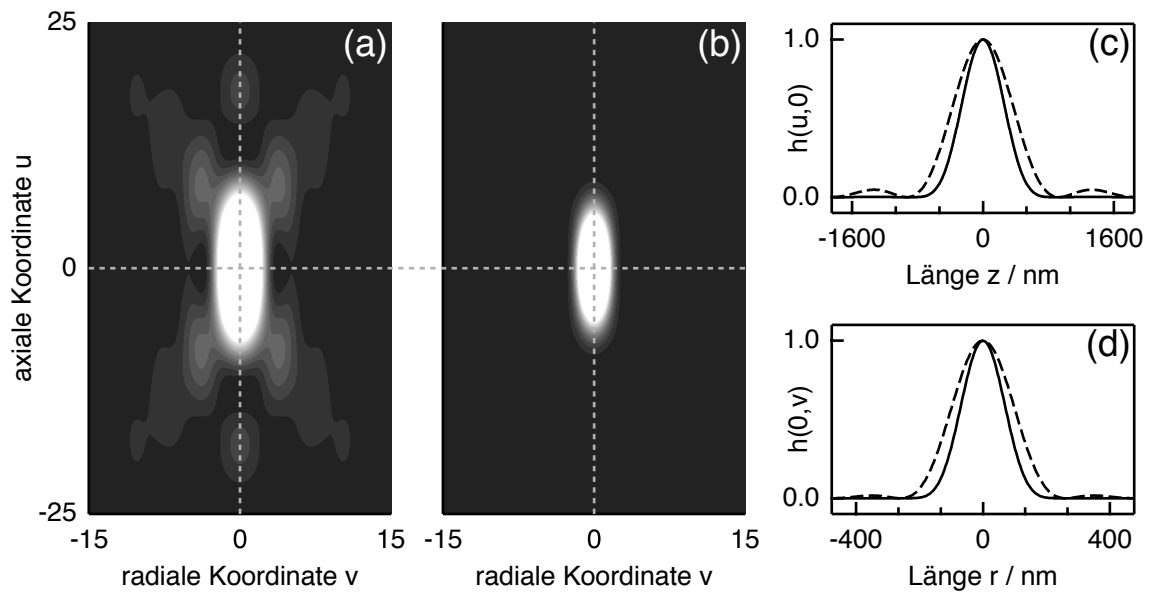


Abbildung 2.8: Die Punktabbildungsfunktion (PSF) $h(u, v)$ für (a) ein Weitfeldmikroskop ($h_{Anr}(u, v)$) und (b) ein konfokales Mikroskop ($h_{konf}(u, v)$). (c,d) $h(u, 0)$ entlang der axialen Achse und $h(0, v)$ entlang der radialen Achse auf einer absoluten Längenskala. Als Beispiel wurden die absoluten Koordinaten z und r nach Gl. 2.52 berechnet ($NA = 1.4$, $n = 1.518$ (Immersionsöl) und $\lambda = 600$ nm). In beiden Fällen verbessert sich die Auflösung für den konfokalen Fall (durchgezogene Linie) im Vergleich zu dem Weitfeld–Aufbau (gestrichelte Linie).

wobei J_1 die Bessel–Funktion erster Ordnung bezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl die axiale als auch radiale Auflösung im konfokalen Fall verbessert. Wie man zeigen kann [112, 118], gilt für das laterale und axiale Auflösungsvermögen Δr_{konf} bzw. Δz_{konf} in einem konfokalen Mikroskop:

$$\Delta r_{konf} = \frac{0.43 \lambda}{NA} \quad \text{und} \quad \Delta z_{konf} = \frac{2 n \lambda}{(NA)^2} \quad , \quad (2.56)$$

wobei sich die laterale Auflösung um den Faktor von $\approx \sqrt{2}$ erhöht, verglichen mit der Auflösung eines konventionellen Mikroskops (Gl. 2.49).

2.3.3 Detektion einzelner Moleküle

Nachdem in Abschnitt 2.3.2 die konfokale Mikroskopie als eine sehr effiziente Methode zur räumlichen Selektion einzelner Fluorophore vorgestellt wurde, sollen in den

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

folgenden Abschnitten einige grundlegende Aspekte zur erfolgreichen Detektion der Fluoreszenzphotonen besprochen werden.

Das Signal–zu–Rauschen Verhältnis

Die fundamentale Voraussetzung zur Durchführung aller Einzelmolekülexperimente ist ein ausreichend hohes Signal–zu–Rauschen Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR). Es gibt an, wie stark sich das Signal vom Schrotrauschen abhebt, das sich aus dem Rauschen von Signal– und Untergrund–Beiträgen zusammensetzt. Das Rauschen der Photonendetektion ist nach der Poisson–Statistik als Standardabweichung der mittleren Zählrate $\langle N_{det} \rangle$ definiert ($\sigma_{Poisson} = \sqrt{\langle N_{det} \rangle}$) [119]. Somit lässt sich das SNR durch den Quotient des Signals und der Quadratwurzel aus der Summe von Signal und Untergrundbeiträgen abschätzen [103]:

$$\text{SNR} = \frac{\eta_{det} R(P_0) \Delta t}{\sqrt{(\eta_{det} R(P_0) + C_b P_0 + N_{dark}) \Delta t}}, \quad (2.57)$$

wobei sich die detektierte Fluoreszenzrate in einem Zeitintervall Δt aus dem Produkt der Emissionsrate $R(P_0)$ und der gesamten Detektionseffizienz η_{det} des Aufbaus ergibt. Neben einem konstanten Beitrag zum Rauschen durch die Dunkel–Photonen des Detektors, trägt vor allem der durch den Laser hervorgerufene Untergrund C_b (Rayleigh– und Ramanstreuung), welcher linear mit der Anregungsleistung P_0 des Laserlichts skaliert, zum Gesamtuntergrund bei.

Anhand von Gl. 2.57 kann man erkennen, dass neben einer hohen Emissionsrate $R(P_0)$ pro Integrationsintervall Δt und einer effizienten Unterdrückung aller Hintergrundbeiträge eine hohe Detektionseffizienz des gesamten Aufbaus eine entscheidende Rolle zur erfolgreichen Untersuchung einzelner Moleküle spielt. Da die Emissionsrate eines Drei–Niveausystems nach Gl. 2.23 mit zunehmender Anregungsleistung bzw. –intensität nicht beliebig erhöht werden kann, also sättigt, existiert eine *optimale* Anregungsintensität, bei der das SNR am grössten ist. Danach nimmt das SNR trotz weiter zunehmender Fluoreszenzrate ab.

Weiterhin wird deutlich, dass eine längere Integrationszeit Δt das SNR verbessert. Möchte man allerdings dynamische Prozesse untersuchen, versucht man ein möglichst

kleines Δt bei einem gleichzeitig hohen Signal einzustellen. Der limitierende Faktor, der dann bei höheren Anregungsintensitäten eine immer bedeutendere Rolle spielt, ist die höhere Wahrscheinlichkeit für irreversible Photobleich-Prozesse.

Anforderungen an die Farbstoffmoleküle

Zur erfolgreichen Detektion bei Raumtemperatur sollten die Farbstoffmoleküle in der Lage sein, über einen hinreichend langen Zeitraum eine hohe Anzahl an Fluoreszenzphotonen zu emittieren. Die maximale Fluoreszenzrate R_∞ eines Drei-Niveau-Systems wurde bereits in Abschnitt 2.1.3 hergeleitet (Gl. 2.24):

$$R_\infty = \frac{1}{1 + k_{23}/k_{31}} \cdot \frac{Y_{fl}}{\tau_{fl}} \quad , \quad (2.58)$$

wobei die Depopulation des angeregten Zustandes ($k_{21} + k_{23}$) als Funktion der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} ausgedrückt werden kann:

$$Y_{fl} = k_{rad} \cdot \tau_{fl} \quad . \quad (2.59)$$

Anhand der Gleichungen 2.58 und 2.59 lassen sich nun direkt die Anforderungen an ein Farbstoffmolekül erkennen.

Die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} sollte nahe bei 1 liegen, was bei einer gleichzeitig niedrigen Fluoreszenzlebensdauer gleichbedeutend mit einer möglichst hohen strahlenden Rate k_{rad} aus dem angeregten Zustand ist. Weiterhin ist die maximale Fluoreszenzrate durch das Verhältnis der Intersystemcrossing-Rate k_{23} und der Triplett-Depopulationsrate k_{31} limitiert, was üblicherweise auch als Triplett-Flaschenhals (*triplet bottleneck*) bezeichnet wird. Analog zur Fluoreszenzquantenausbeute lässt sich die Population des Triplett-Zustandes durch die Quantenausbeute des Intersystem-

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

crossings charakterisieren:

$$Y_{ISC} = k_{23} \cdot \tau_{fl} \quad . \quad (2.60)$$

Der für alle Einzelmolekülexperimente limitierende Faktor ist der irreversible Photo-bleich-Prozess, der durch die Photobleich-Quantenausbeute Y_{bl} quantifiziert werden kann [24]:

$$Y_{bl} = \frac{k_{bl}}{k_{12}} \quad , \quad (2.61)$$

wobei die Bleichrate k_{bl} im einfachsten Fall proportional zur Anregungsrate k_{12} ist, solange man sich nicht im Bereich der Sättigung befindet. Sofern keine höher angeregten Zustände in den Photobleichprozess involviert sind, stellt Y_{bl} eine von der Anregungsrate unabhängige Größe dar.

Die Detektionseffizienz

Neben den Reflexions- und Streuverlusten an den optischen Bauteilen wie Filtern, Linsen oder Spiegeln sind es vor allem die Quanteneffizienz des Detektors und die geometrische Einsammeleffizienz des Mikroskopobjektivs, die die Detektionseffizienz des gesamten Aufbaus beeinflussen.

Durch die Wahl eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur NA wird einerseits die optische Auflösung verbessert und andererseits die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} entscheidend vergrößert. Betrachtet man eine punktförmige Lichtquelle, die in alle Raumrichtungen isotrop abstrahlen kann [120], so wird nur ein Teil des Lichts in Form eines Kegels mit dem halben Öffnungswinkel α_{NA} eingesammelt. Die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} errechnet sich aus dem Verhältnis des vom Lichtkegel

ausgefüllten Raumwinkels $\Omega_{geo} = 2\pi(1 - \cos(\alpha_{NA}))$ zum vollen Raumwinkel $\Omega_0 = 4\pi$:

$$\eta_{geo} = \frac{1 - \cos(\alpha_{NA})}{2} . \quad (2.62)$$

Der halbe Öffnungswinkel α_{NA} ist nach Gl. 2.50 mit der numerischen Apertur des Objektivs verknüpft. Alle Experimente in der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Ölimmersionsobjektiv ($NA = 1.4$, $n = 1.518$) durchgeführt, das eine geometrische Einsammeleffizienz von 31 % besitzt ($\alpha_{NA} = 67.3^\circ$).

In der oben angestellten Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, dass sich die Abstrahlcharakteristik eines Dipols ändert, wenn er sich nahe einer Grenzfläche unterschiedlicher Brechungsindizes befindet. Alle untersuchten Moleküle wurden in einen dünnen Polymerfilm eingebettet, und sind so nahe der Grenzfläche Polymer/Luft lokalisiert. Es wurde gezeigt [121, 122], dass die Abstrahlcharakteristik nicht mehr der eines Hertzschen Dipols entspricht [123]. Vielmehr wird der grösste Teil des emittierten Lichts unter dem Winkel der Totalreflektion³ (*total internal reflection*, TIR) α_{TIR} in das Medium mit dem höheren Brechungsindex abgestrahlt. Für den Übergang von Probe ($n_{Polymer} \approx 1.5$) zu Luft ($n_{Luft} \approx 1$) errechnet sich so ein Grenzwinkel von $\alpha_{TIR} \approx 42^\circ$. Somit gilt $\alpha_{NA} > \alpha_{TIR}$, so dass die abgeschätzten Detektionseffizienzen lediglich eine untere Grenze der tatsächlichen darstellen.

Um die gesamte Detektionseffizienz des Aufbaus zu optimieren, sollte die Anzahl der optischen Bauteile so gering wie möglich gehalten werden. Eine Abschätzung der Detektionseffizienz η_{det} des verwendeten Aufbaus wird in Abschnitt 3.2.2 gegeben.

³ $\alpha_{TIR} = \arcsin\left(\frac{n_{Luft}}{n_{Polymer}}\right)$.

3

Experimenteller Aufbau

Zur Untersuchung der photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften einzelner Farbstoffmoleküle wurde ein optisches Konfokal-Rastermikroskop (CSOM, *confocal scanning optical microscope*) [112] verwendet, das auf Experimente bei Raumtemperatur optimiert wurde. Nach einer Einführung in die verwendeten Lasersysteme, die speziell für einige Messungen ausgesucht wurden, beschäftigen sich die beiden folgenden Abschnitte mit der Funktionsweise und der Steuerung des eigentlichen konfokalen Mikroskops, sowie der Datenverarbeitung. Die Charakterisierung des räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögens wird in den Abschnitten 3.4 und 3.5 beschrieben. Die Vorstellung eines Aufbaus zur Messung von Ensemble-Fluoreszenzspektren und -abklingkurven in Lösung beschließt dieses Kapitel.

3.1 Lasersysteme

Für die spektral- und zeitaufgelösten Experimente an den Rylendiimid-Farbstoffen wurden Lasersysteme benötigt, die einerseits einen großen Wellenlängenbereich (450 –

750 nm) abdecken und andererseits kurze Laserpulse im Bereich von 200 fs bis 10 ps liefern konnten. Insgesamt kamen drei verschiedene Lasersysteme zum Einsatz, die im Folgenden näher beschrieben werden.

3.1.1 Argon/Krypton–Mischgasionenlaser

Für viele Messungen wurde ein luftgekühlter Argon/Krypton–Mischgasionenlaser (643-AP-A01, Melles Griot) verwendet, der im Dauerstrich–Modus (*continuous wave*, cw) arbeitet. Aufgrund seiner speziellen Gasmischung und Spiegelkombination liefert er diskrete Laserlinien mit Wellenlängen im Bereich von 476–676 nm, bei einer maximalen Ausgangsleistung von ≈ 20 mW. Mit Hilfe einer geeichten Mikrometer–Schraube lassen sich durch Drehen eines Prismas im Inneren des Laserresonators die einzelnen Wellenlängen selektieren. Standardmäßig wurde der Laser im Lichtregelung–Modus (*light control*) betrieben, wobei die Intensität des ausgekoppelten Laserlichts über einen Feedback–Kreis überwacht wird. Eine Abnahme (Zunahme) der Laserleistung hat eine Erhöhung (Erniedrigung) des Röhrenstroms (Betriebsstroms) zur Folge, was eine konstante Ausgangsleistung garantiert. Der ausgekoppelte Laserstrahl besitzt ein nahezu gaussförmiges Intensitätsprofil⁴ ($M^2 = 1.1 - 1.2$) mit einem Durchmesser von 0.7–0.8 mm [125].

Alternativ wurde ein zweiter Argon/Krypton–Mischgasionenlaser (Inova 70 Spectrum, Coherent) verwendet, der den Vorteil einer wesentlich höheren Ausgangsleistung im Bereich von ≈ 300 mW besitzt, die vor allem in Kombination mit einem Faseraufbau (siehe Abschnitt 3.2) zur Messung der Sättigungsintensität einzelner Farbstoffmoleküle notwendig war. Dieses Lasersystem ist näher in [126] beschrieben.

3.1.2 Nd:YLF–Laser

Für einen Großteil der zeitaufgelösten Untersuchungen, wie die Messung der Fluoreszenzabklingzeiten oder des Photon–Antibunchings, wurde ein gepulster Nd:YLF–Laser (GE-100, Time-Bandwidth Products) verwendet, der Pulse mit einer Länge von $\tau_p \approx 5$ ps bei einer Wiederholrate ν_{rep} von 40 MHz liefert [127]. Der Aufbau des Nd:YLF–Lasers ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

⁴ Strahlqualitätsfaktor M^2 nach ISO Standard 11146 [124].

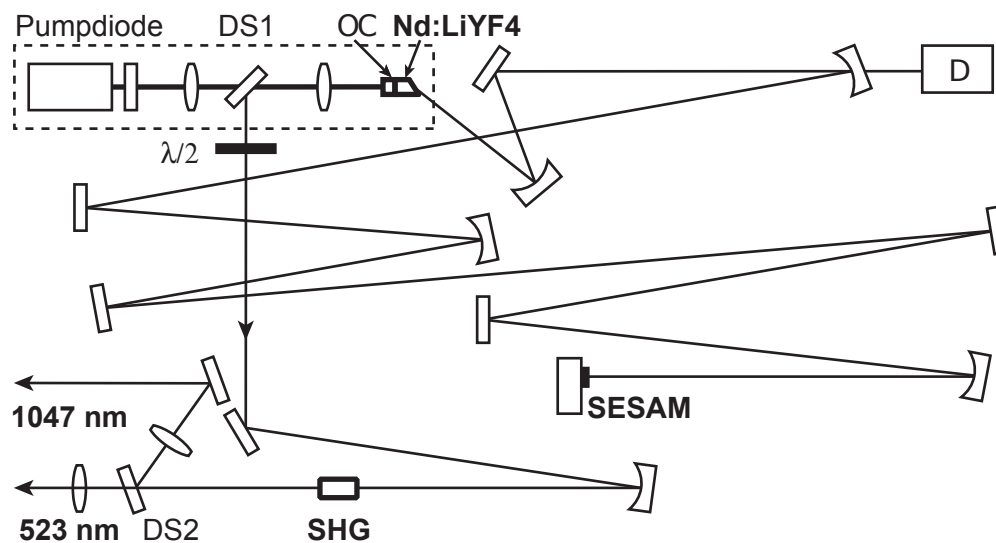


Abbildung 3.1: Der Nd:YLF-Laser. Dargestellt sind alle optischen Komponenten und die Pumpdiode, die Licht der Wellenlänge 793 nm emittiert. Die einzelnen Bauteile sind im Text näher erläutert.

Das Laserlicht einer Pumpdiode (793 nm) wird nach Passieren eines dichroitischen Strahlteilers [DS1] in einen [Nd:LiYF₄]-Kristall fokussiert, der wiederum Licht im Infraroten von 1047 nm erzeugt [128]. Das verstärkende Medium ist mit dem Auskoppelspiegel [OC] kombiniert und bildet das eine Ende der Laserkavität. Dieses sog. *gain-at-the-end* Design ermöglicht im Vergleich zum klassischen Aufbau einer Kavität (*gain-in-the-middle*) kürzere Pulsdauern (Faktor ≈ 3) [129].

Die kurzen Pulse werden mittels passiver Modenkopplung erzeugt, bei der die Verlustmodulation im Resonator vom Puls selbst gesteuert wird [130]. Hierzu wird ein sättigbarer Absorber benötigt, dessen Absorption mit steigender Lichtintensität abnimmt. Die Verluste sind daher für einen Laserpuls aufgrund der viel größeren Spitzenleistung geringer als für kontinuierliches (cw) Laserlicht, so dass der Pulsbetrieb bevorzugt wird. Hat sich ein Puls im Resonator ausgebildet, werden bei jedem Absorberdurchgang die Pulsflanken mit geringer Intensität absorbiert, während die Pulsspitze den Absorber passieren und verstärkt werden kann. Auf diese Weise wird der Laserpuls bei jedem Resonatorumlauf verkürzt, bis Pulsverbreiterungsmechanismen wie Dispersion einer weiteren Verkürzung entgegenwirken.

Als sättigbarer Absorber wird ein [SESAM] (*semiconductor saturable absorber mirror*) verwendet [131], der aus einem sättigbaren Halbleitermaterial (InGaAs) besteht, das in eine dielektrische Spiegelkonstruktion integriert ist. Der schematische Aufbau eines SESAMs ist in Abbildung 3.2 (a) dargestellt. Auf ein GaAs-Substrat [Sb] sind peri-

3 Experimenteller Aufbau

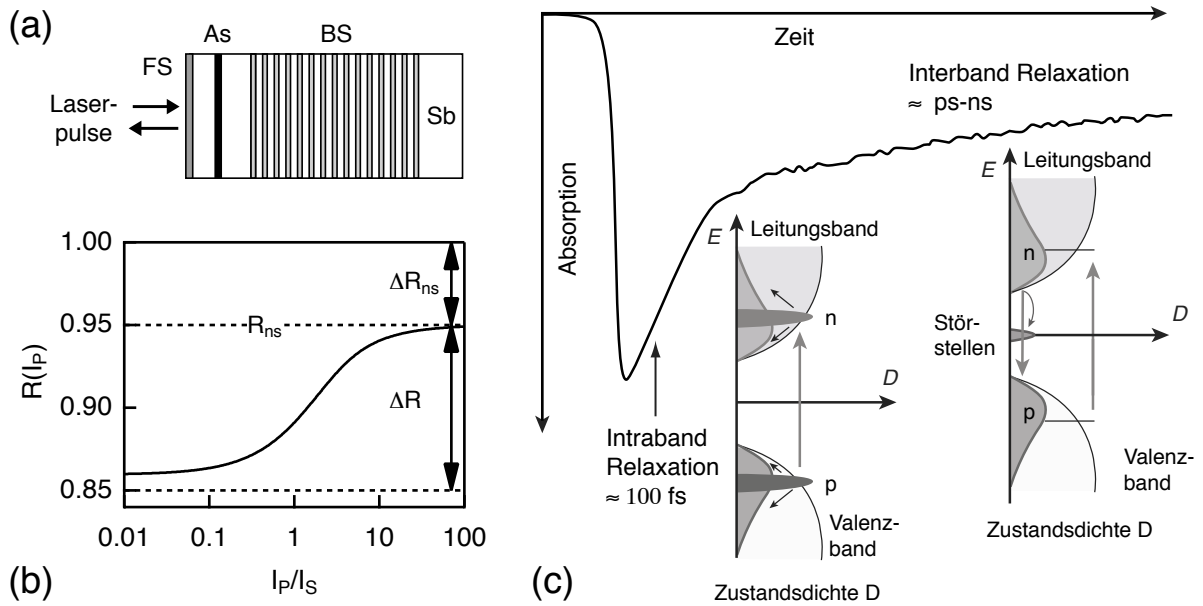


Abbildung 3.2: (a) Schematischer Aufbau eines SESAMs (Abbildung nach Ref. [131]). Die Abkürzungen sind im Text erläutert. (b) Berechnete Reflektivität eines SESAMs nach Gl. 3.1 für $\Delta R = 0.1$ und $\Delta R_{ns} = 0.05$ (F_P : Pulsfluenz; F_S : Sättigungfluenz; ΔR : Modulationstiefe; ΔR_{ns} : nichtsättigbare Verluste). (c) Relaxationsprozesse in einem Halbleiter nach der Absorption eines Photons (Abbildung nach Ref. [133]).

odisch angeordnete AlAs/GaAs-Schichtpaare aufgewachsen, die einen Bragg-Spiegel [55] **BS** bilden, auf den die Absorberschicht **As** aus InGaAs aufgedampft wird. Zuletzt wird eine dielektrische Frontschicht **FS** auf die Absorber-Sektion aufgebracht, die die Ankopplung des SESAM an die Laserkavität bestimmt und im einfachsten Fall aus einer Anti-Reflexions-Schicht (AR-Schicht) besteht. Der SESAM ist zugleich der zweite Endspiegel des Resonators. Die Reflektivität $R(F_P)$ des SESAMs, die nach [132]

$$R(F_P) = R_{ns} \frac{\ln \left\{ 1 + \exp(-\Delta R) \left[\exp\left(\frac{F_P}{F_S}\right) - 1 \right] \right\}}{F_P/F_S} \quad \text{mit} \quad R_{ns} = 1 - \Delta R_{ns} \quad (3.1)$$

berechnet werden kann, nimmt mit steigender Pulsfluenz⁵ F_P zu, da die Absorberschicht aufgrund der Sättigung zunehmend *transparent* wird. In Abbildung 3.2 (b) ist die nach Gl. 3.1 berechnete Reflektivität $R(F_P)$ gegen die auf die Sättigungfluenz F_S normierte Pulsfluenz für eine Modulationstiefe von $\Delta R = 0.1$ und nichtsättigbaren Verlusten von $\Delta R_{ns} = 0.05$ aufgetragen. Für einen stabilen Pulsbetrieb muss die Mo-

⁵ Fluenz = Energie/Fläche.

dulationstiefe, d.h. die Differenz zwischen der Absorption im gesättigten Zustand und bei niedriger Intensität, ausreichend groß sein.

Weiterhin muss die Relaxationszeit τ_A des Absorbers, also die Zeit bis die Absorption wieder unterhalb der Sättigungsschwelle liegt, deutlich kürzer sein als die Resonatorumlaufzeit $\tau_{rep} = v_{rep}^{-1}$, damit nachfolgende schwächere Pulse vollständig absorbiert werden können. Abbildung 3.2 (c) zeigt die Relaxationsprozesse, die in einem Halbleitermaterial nach der Absorption eines Laserpulses auftreten. Dargestellt sind die Zustandsdichten D von Leitungs- und Valenzband, sowie die Ladungsträgerdichten p und n der Löcher im Valenzband bzw. Elektronen im Leitungsband als Funktion der Energie E . Unmittelbar nach der Absorption eines Laserpulses geeigneter Energie, bei der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt wurden, findet auf einer Zeitskala von 60–300 fs die Intraband–Relaxation oder Thermalisierung statt, bis sich die Ladungsträgerdichten in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Danach folgt die Interband–Relaxation innerhalb von ps bis ns, bei der die Ladungsträger strahlungslos rekombinieren. Durch den Einbau von Störstellen, die energetisch innerhalb der Bandlücke liegen, wird die Rekombination beschleunigt und Relaxationszeiten von $\tau_A \approx 1–10$ ps erreicht. Während die schnelle Intraband–Relaxation entscheidend für den Pulsformungsprozess im Sub-ps–Zeitbereich ist, ermöglicht die langsamere Interband–Relaxation den Selbststart der Modenkopplung ausgelöst durch zufällige Leistungsspitzen im Resonator.

Um den Pulsbetrieb zu überwachen, wird ein geringer Teil des Laserlichts aus der Kavität ausgekoppelt und auf eine Photodiode \boxed{D} geleitet. Die elektronischen Triggerpulse der Diode, die synchron zu den Laserpulsen sind, können auf einem Oszilloskop dargestellt und gleichzeitig als Start– bzw. Stoppsignal bei der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (siehe Abschnitt 3.3.4) verwendet werden.

Die etwa 5 ps langen Pulse werden nach dem Verlassen des Resonators an dem dichroitischen Strahlteiler $\boxed{DS1}$ reflektiert und nach Passieren einer $\boxed{\lambda/2}$ –Platte zur Frequenzverdopplung (*second harmonic generation*, \boxed{SHG}) durch einen Kalium-Titanyl-Arsenat–Kristall (KTA, KTiOAsO_4) geleitet. Um neben den 523 nm auch die ursprünglichen 1047 nm verwenden zu können, wurde vor Austritt aus dem Laser ein weiterer dichroitischer Strahlteiler $\boxed{DS2}$ platziert, der das infrarote Licht reflektiert. Die Wiederholfrequenz von 40 MHz errechnet sich aus der Länge L der Kavität (3.7 m) mit $v_{rep} = 2L/c$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Der ausgekoppelte Laserstrahl besitzt ein nahezu gaussförmiges Intensitätsprofil⁴ ($M^2 = 1.1$) und hat bei 523 nm einem

3 Experimenteller Aufbau

Durchmesser von ≈ 2 mm [127]. Mit diesem System können maximale Ausgangsleistungen von 29 mW (523 nm) bzw. 329 mW (1047 nm) erreicht werden.

3.1.3 Ti:Saphir-Laser

Als Pumplaser des Ti:Saphir-Lasers (Mira) diene ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:Vanadat-Laser (Verdi V10, Coherent Radiation), der kontinuierliches Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 10.5 W liefert. Der Nd:YVO₄-Kristall wiederum wurde mit Laserlicht (808 nm) zweier Diodenbänke gepumpt, die eine Ausgangsleistung von 20 W besitzen. Das infrarote Licht von 1064 nm wird beim Durchgang durch einen temperaturstabilisierten Lithium-Triborat-Kristall (LBO, LiB₃O₅) frequenzverdoppelt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Erzeugung kurzer Laserpulse im fs-Bereich findet sich in [134].

Der Ti:Saphir-Laser erzeugt bei Verwendung eines Breitband-Spiegelsatzes wahlweise kurze Laserpulse von 120–400 fs oder etwa 2 ps Länge in einem Wellenlängenbereich von ca. 700–1000 nm [135]. Eine Übersicht über die erreichbare Ausgangsleistung in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge ist in Abbildung 3.3 gegeben. Durch den Einsatz eines Frequenzverdopplers der Firma APE (Angewandte Physik und

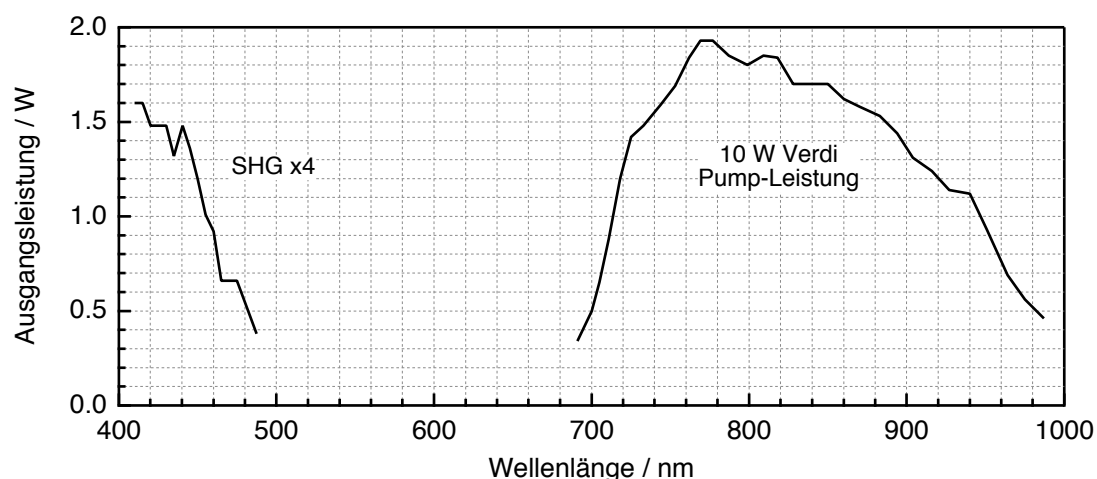


Abbildung 3.3: Mira Tuning-Kurve mit Breitband-Spiegelsatz in fs-Konfiguration. Dargestellt ist die Ausgangsleistung des Mira-Lasers als Funktion der Wellenlänge bei einer Pumpleistung von 10 W. Zusätzlich wurde die Ausgangsleistung nach der Frequenzverdopplung (SHG) eingezeichnet.

Elektronik, Berlin) lässt sich die Strahlung des Ti:Saphir-Lasers frequenzverdoppeln, womit in fs-Konfiguration ein Wellenlängenbereich von 400–500 nm zugänglich ist. Unterhalb von 400 nm konnte der Frequenzverdoppler nicht betrieben werden, da auftretende Rückreflektionen in den Mira-Resonator den Pulsbetrieb beeinträchtigen. Mit Hilfe eines optisch-parametrischen Oszillators (OPO) von APE, dessen Aufbau ebenfalls in [134] näher erläutert ist, kann die Lücke im Wellenlängenbereich von 500–700 nm bei einer mittleren Ausgangsleistung von 200 mW geschlossen werden. Die Kombination aus Ti:Saphir-Laser und OPO liefert somit gepulstes Laserlicht im Wellenlängenbereich von 400–1000 nm und stellt ein sehr flexibles Lasersystem für zeitaufgelöste Experimente dar.

Der Puls-Selektor

Zur erfolgreichen Durchführung der Messung von Fluoreszenzlebensdauern ist es erforderlich, dass die Puls-Abstände τ_{rep} des Lasers ausreichend groß sind, um ein vollständiges Abklingen der Fluoreszenz innerhalb einer Anregungsperiode zu ermöglichen. Bei einem zeitlichen Abstand zweier Pulse $\tau_{rep} = 1/\nu_{rep}$ in der Größenordnung des Fünffachen der Fluoreszenzlebensdauer ist dies in der Regel gewährleistet. Da die Umlauffrequenz des Lichtes im Laserresonator des Ti:Saphir-Laser 76 MHz beträgt, was einem Pulsabstand von 13 ns entspricht, können Fluoreszenzlebensdauern nur bis ≈ 2.5 ns aufgelöst werden. Um nun den Ti:Saphir-Laser zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten größer 2.5 ns verwenden zu können, wurde dieser mit einem Einzelpuls-Selektor der Firma APE (PulseSelect) kombiniert. Durch Beugung des Laserlichtes an einem Modulatorkristall (z. B. Quarz, TeO_2) können so einzelne Pulse ausgewählt werden. Die Selektion der einzelnen Pulse erfolgt durch wiederholtes Anlegen eines hochfrequenten Schallsignals, das kurzzeitig die Dichte dieses Kristalls verändert. Durch die Brechungsindexmodulation wird also ein räumliches optisches Gitter zur Ablenkung der Pulse erzeugt.

3.2 Das konfokale Mikroskop

Die Untersuchung der Fluoreszenz einzelner Moleküle bei Raumtemperatur erfordert neben einer geeigneten Probenpräparation ein Mikroskop, das nicht nur die räumliche

Selektion der einzelnen Fluorophore, sondern auch die Detektion des emittierten Fluoreszenzlichtes mit hoher Effizienz bei gleichzeitig hohem Signal-zu-Rauschen Verhältnis gewährleisten kann. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an einem konfokalen Mikroskop durchgeführt, dessen Aufbau zusammengefasst in Abbildung 3.4 dargestellt ist und im Detail in den folgenden Abschnitten vorgestellt wird, wobei sich eingerahmte Bezeichnungen auf die Abbildung beziehen.

3.2.1 Anregungsstrahlengang

Die je nach Aufgabenstellung verwendeten Laser wurden bereits ausführlich in Abschnitt 3.1 vorgestellt und sind in Abbildung 3.4 als Lasersysteme zusammengefasst. Befand sich der verwendete Laser in einem anderen Labor, wurde dessen Licht über eine 50 m lange Glasfaserverbindung zu dem Aufbau geleitet. Als Faser wurde eine *single mode*-Glasfaser der Firma Fibercore (HB450, $\lambda_{cut-off} = 450$ nm, polarisationserhaltend) verwendet. Als Ein- und Auskoppler kamen Bauteile von Schäffter & Kirchhoff zum Einsatz, da sie sich als relativ einfach zu justieren und als sehr stabil erwiesen.

Um mit den drei Lasern möglichst flexibel arbeiten zu können, wurden sie alle zur räumlichen Stabilisierung in eine nicht-polarisationserhaltende Glasfaser eingekoppelt (S460-HP, Nufern). Die Faser besitzt eine *cut-off*-Wellenlänge von 460 nm, so dass problemlos alle Laserwellenlängen in Form einer sauberen TEM₀₀-Mode durch die Faser geleitet werden können. Für die Einkopplung in die Glasfaser wurde ein Koppler EK von Schäffter & Kirchhoff (60-SMS-1-4M12-33, $f = 12$ mm, $NA = 0.2$, AR-Beschichtung (390–670 nm)) verwendet, der in Kombination mit der Brennweite des Kopplerobjektivs und der numerischen Apertur der Faser ($NA = 0.14$) für eine optimale Einkoppeleffizienz einen Strahldurchmesser des Laserlichts von 2.8 mm erfordert. Die Kombination aus schräg orientierter Koppelachse und einem 8°-Schliff der Faser vermindert den Anteil an Rückreflexen in den Laser, die vor allem im Falle gepulster Laser zu einem instabilen Pulsbetrieb führen können. Die Einkoppeleffizienz der verwendeten Faser/Koppler-Kombination lag im Bereich von 20–30 %.

Da sowohl die nicht polarisationserhaltende Glasfaser als auch die optischen Komponenten bis zum Mikroskopobjektiv den Polarisationszustand des Anregungslichtes verändern, muss dieser vor dem Einkoppeln in die Faser so eingestellt werden, dass letztendlich vor dem Eintritt in das Objektiv ein definierter Polarisationszustand vor-

liegt. Durch die Kombination aus einem Polarisator **P** sowie einer $\lambda/2$ - und einer $\lambda/4$ -Wellenplatte (beide Melles Griot) wurde dies gewährleistet.

Die Anregungsleistung wurde durch einen variablen Abschwächer **A** in Form eines runden Stabes eingestellt, in dem ein Teil des Laserstrahls vor dem Einkoppeln in die Glasfaser abgelenkt wurde. Durch die Montage auf einem im Mikrometerbereich verstellbaren Verschiebetisch konnte die Anregungsleistung für die durchgeführten Experimente in einem Bereich von 1–200 μW (gemessen vor Eintritt in das Mikroskopobjektiv) stufenlos eingestellt werden.

Zum Auskoppeln des Laserlichts wurde ein 5-Achsen-Positionierer **AK** (Modell 9091, New Focus) mit sub-Mikrometer Präzision verwendet, der in Kombination mit der achromatischen Linse **LA** ($f = 40 \text{ mm}$, 01LAO037, Melles Griot) die Einstellung eines in hohem Maße parallelen Laserstrahls erlaubt. Mit Hilfe einer Lochblende **LB** wurde der Durchmesser des kollimierten Laserstrahls auf $\approx 5\text{--}6 \text{ mm}$ eingestellt, damit er die Eingangsapertur (EA) des **Mikroskopobjektivs** ($\varnothing = 4.61 \text{ mm}$, siehe Tabelle 3.1) voll ausleuchtet, so dass im Schnitt etwa 85 % des Laserlichts das Objektiv passieren können. Wird die EA nicht voll ausgeleuchtet, kann der einlaufende Laserstrahl nicht mehr in der Näherung einer ebenen Welle betrachtet werden. In diesem Fall muss die Fokussierung des Laserstrahls entsprechend der Gauß-Optik behandelt werden, was eine Änderung der Punktabbildungsfunktion (PSF) und damit des Auflösungsvermögens zur Folge hat (siehe Abschnitt 2.3.2).

Der etwa $3 \mu\text{m}$ große Faserkern ersetzt die nach dem konfokalen Prinzip notwendige Punktlichtquelle (siehe Abbildung 2.7) und wird durch die Objektiv-Linsenkombination ($f(\text{Obj})/f(L_A) \approx 0.04$) als $\approx 120 \text{ nm}$ große Anregungsfläche in die Probenebene abgebildet, was deutlich unter dem Beugungslimit (siehe Gl. 2.49) liegt.

Im Vergleich zu dem Aufbau in Abbildung 2.7, wurde das Mikroskop in ∞ -Optik konstruiert. Zur Anregung wird ein kollimierter Laserstrahl verwendet, so dass der Anregungsfokus in der Brennebene des Objektivs liegt. Das von demselben Punkt eingesammelte Fluoreszenzlicht wird durch das Objektiv ebenfalls kollimiert und erzeugt so ein Bild im *Unendlichen*. Da erst durch eine Tubuslinse ein reales Zwischenbild erzeugt wird, ist der gesamte Aufbau sehr flexibel und die Justage aller optischen Bauteile verhältnismäßig einfach.

Zur spektralen Reinigung des Laserlichts wird als Anregungsfilter **AF** ein der Anregungswellenlänge angepasster Bandpassfilter verwendet, dessen genaue Bezeichnung

3 Experimenteller Aufbau

an geeigneter Stelle im experimentellen Teil angegeben wird. Da der Anregungsfilter zusätzlich auftretende Faserfluoreszenz unterdrücken kann, sollte er immer nach der Faser positioniert werden. Ein *shutter* [Sh] ermöglicht die flexible Unterbrechung des Anregungslichtes, um z.B. die Anregungswellenlänge oder –leistung zu verändern.

Der dichroitische Strahlteiler

Ein zentrales Element des hier vorgestellten konfokalen Aufbaus in *Epifluoreszenz*–Geometrie (siehe Abbildung 2.7 (b)) ist der dichroitische Strahlteiler [FT]. Einerseits reflektiert er das Anregungslicht in das Mikroskopobjektiv, und andererseits ist er für das zu höheren Wellenlängen verschobene Fluoreszenzlicht, das durch das gleiche Objektiv eingesammelt wird, transmittierend. Je nach verwendeter Laserwellenlänge und Kantenlage des Dichroiten kann das Fluoreszenzlicht der Farbstoffe, welches im vorliegenden Fall nur eine geringe Stokes–Verschiebung (≈ 20 nm) aufweist (siehe Kapitel 5), den Strahlteiler nicht vollständig passieren. Um nun die Detektionseffizienz zu erhöhen, wurde der dichroitische Strahlteiler durch ein Glasplättchen mit AR–Beschichtung ersetzt, das ein Teilungsverhältnis von 10:90 (10 % Reflexion, 90 % Transmission) bzw. 20:80 besitzt. Je nach Polarisationszustand des Lichts kann sich das Verhältnis um 5–10 % in beide Richtungen verschieben, so dass für polarisationsaufgelöste Experimente ein präziser dichroitischer Strahlteiler verwendet werden sollte.

Unmittelbar nach dem Strahlteiler besteht die Möglichkeit den Polarisationszustand des Lichts durch eine einklappbare Kombination aus einem Polarisator [P] und einer $\lambda/4$ –Wellenplatte (Melles Griot) zu bestimmen bzw. einzustellen. Somit werden alle eventuell auftretende Veränderungen in der Polarisation durch die Glasfaser und die optischen Bauteile bis zum Objektiv berücksichtigt. Unmittelbar vor dem Mikroskopobjektiv befindet sich ein Leistungsmessgerät [LMG] (13PDH001, Melles Griot), so dass auch die eingestrahlte Laserleistung schon auf alle Elemente im Anregungsstrahlengang korrigiert ist.

Das Mikroskopobjektiv

In Abschnitt 2.3.3 wurde bereits besprochen, dass bei einem Einzelmolekülexperiment die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} des verwendeten Mikroskopobjektivs

so hoch wie möglich sein sollte. Aus diesem Grund wurde für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ein Ölimmersionsobjektiv Plan-Apochromat (440780, Zeiss) mit einer numerischen Apertur von $NA = 1.4$ verwendet, was bei einem Brechungsindex des Immersionsöls von $n = 1.518$ eine geometrische Einsameneffizienz von 31 % ergibt. Die wichtigsten Kenndaten des Objektivs sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Kenndaten des verwendeten Mikroskopobjektivs^a.

Plan-Apochromat 100×1.4 (440780, Zeiss)	
Medium	Immersionsöl ($n = 1.518$)
NA	1.4
$\alpha_{NA}/^\circ$	67.3
η_{geo}	0.31
η_{trans}	0.80 (488 nm)
	0.77 (647 nm)
	0.68 (705 nm)
ω_0/nm	174 (488 nm)
f/mm	1.645 mm
AA/mm	0.17 mm
EA/mm	4.61 mm

^a Optimiert für eine Vergrößerung von $V = 100$ in Kombination mit einer entsprechenden Tubuslinse. Die Abkürzungen sind an geeigneter Stelle im Text näher erläutert. Die Transmission des Objektivs η_{trans} ist beispielhaft für drei verwendete Laserwellenlängen angegeben.

Weiterhin zeichnet sich das Objektiv durch eine hohe Transmission über einen großen Wellenlängenbereich aus, was für die Untersuchungen an den Rylendiimid-Farbstoffen eine entscheidende Rolle spielt. Durch die hohe numerische Apertur wird das Laserlicht sehr stark in die Probenebene fokussiert, was bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm einer minimalen Halbwertsbreite (FWHM) des Laserfokus' von $\omega_0 \approx 174$ nm entspricht⁶. Die Größe des Anregungsfokus' ist entscheidend für die letztendlich eingestrahelte Lichtintensität, die nach Gl. 3.7 abgeschätzt werden kann. Zur Fokussierung wird ein Piezo-getriebener Objektiv-Positionierer (P-721, PIFOC) verwendet. Der Vorgang des Fokussierens kann sowohl über ein Okular als auch über eine computergesteuerte CCD-Kamera im Detektionsstrahlengang nach Passieren des dichroitischen Strahlteilers kontrolliert werden.

⁶ Theoretische Halbwertsbreite der Strahlenteile in der Fokalebene: $\omega_0 \approx 0.5 \lambda / NA$ [126].

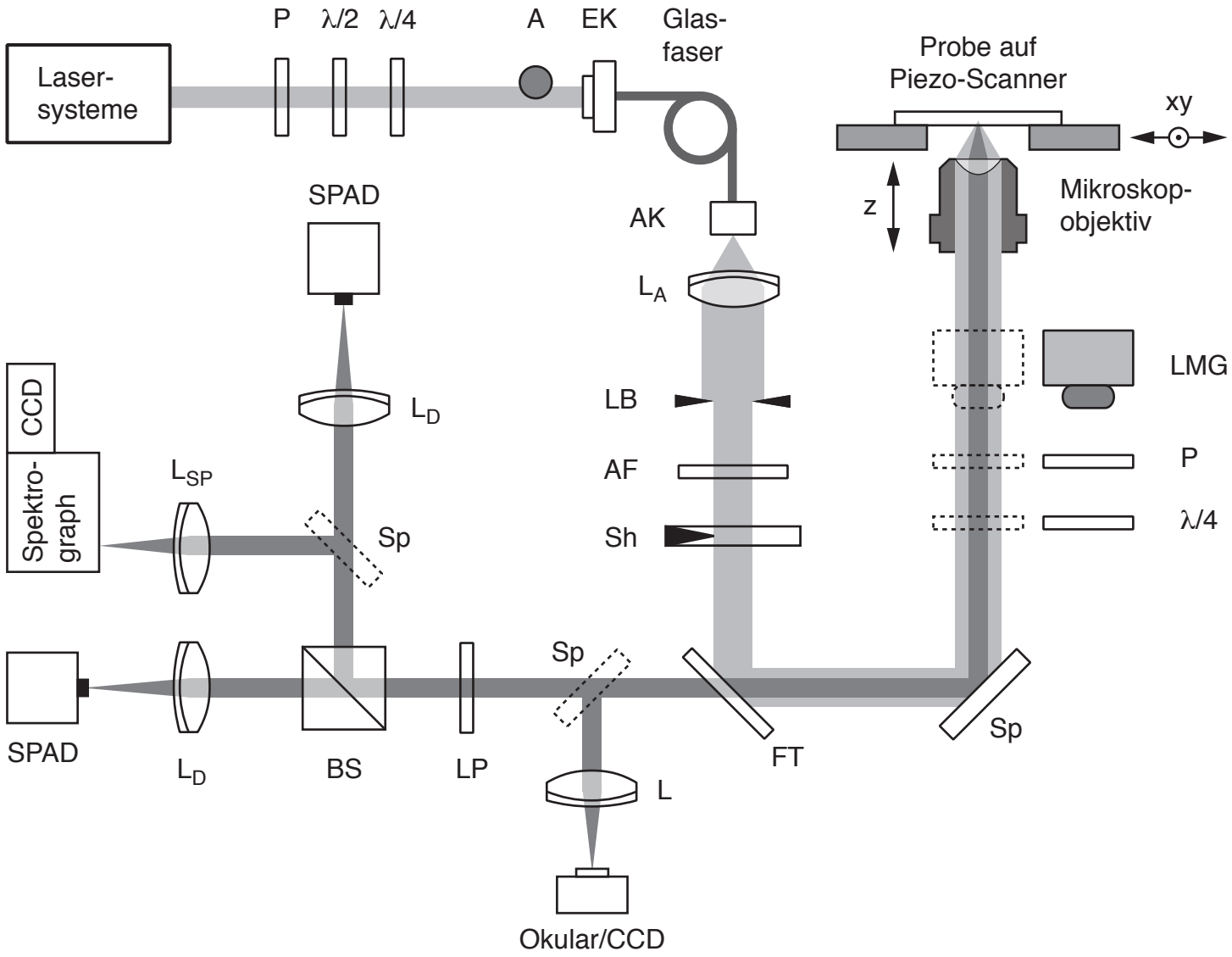


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des optischen Kontakal-Rastermikroskops. Die einzelnen Komponenten werden im Text näher beschrieben.

Die **Probe** selbst befindet sich auf einem Deckgläschen mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 0.17 mm, was dem Arbeitsabstand (AA) des Mikroskopobjektivs entspricht (siehe Tabelle 3.1). Das Deckgläschen wiederum wird mittels einer magnetischen Folie auf einem piezoelektrisch verstellbaren Verschiebetisch (P-731.8C, Physik Instrumente) fixiert, der in alle Raumrichtungen bewegt werden kann (siehe Abschnitt 3.3.1).

3.2.2 Detektionsstrahlengang

Zusammen mit dem Fluoreszenzlicht der Moleküle wird das an der Probe zurückgestreute Laserlicht durch das gleiche Mikroskopobjektiv eingesammelt und als kollimierter Strahl in Richtung der Detektoren weitergeleitet. Ein Großteil des rückgestreuten Anregungslichtes wird bereits am Farbteiler abgetrennt, zur vollständigen Unterdrückung wird jedoch ein weiterer Filter **LP** im Detektionsstrahlengang verwendet. Je nach untersuchtem Spektralbereich wurde entweder ein Langpass- oder ein Bandpass-Filter verwendet, dessen genaue Bezeichnung an geeigneter Stelle im experimentellen Teil angegeben wird. Das Fluoreszenzlicht wurde anschließend in den meisten Fällen durch einen 50/50-Strahlteilerwürfel **BS** in zwei gleichberechtigte Kanäle aufgetrennt und durch zwei Einzel-Photonen-Detektoren detektiert. Um die simultane Aufnahme von Fluoreszenzspektren und -zeitspuren zu ermöglichen, wurde das Licht eines Kanals durch einen einklappbaren Spiegel in einen Spektrographen geleitet.

Avalanche-Photodioden

Für die Detektion der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Typen einer Einzel-Photonen-Avalanche-Photodiode (*single photon avalanche photo diode*, **SPAD**) verwendet. Für die meisten Experimente wurde eine SPAD von EG&G (SPCM-AQR14) verwendet, da sie über einen großen Wellenlängenbereich eine hohe Quanteneffizienz (QE) besitzt (siehe Abbildung 3.5 (a)). Das Maximum der QE beträgt 0.73 bei 703 nm. Eine andere SPAD der Firma MPD (PDM-50) besitzt zwar eine deutlich geringere Quanteneffizienz (siehe Abbildung 3.5 (a)), dafür aber ein besseres zeitliches Auflösungsvermögen (siehe Abbildung 3.10), wodurch sie für einige Messungen die bessere Wahl war.

3 Experimenteller Aufbau

Zur Optimierung der Detektionseffizienz des gesamten Aufbaus wurde auf eine zusätzliche Lochblende im Detektionsstrahlengang verzichtet. Um dennoch die effiziente Streulichtunterdrückung eines konfokalen Aufbaus zu erzielen, werden die aktiven Flächen der beiden SPADs als konfokales Detektionsspinnhole verwendet. Die Brennweite der fokussierenden Linse L_D wurde so gewählt, dass die Detektorfläche etwa 1.4–2 mal so groß ist wie das Bild der Probe auf der aktiven Fläche. Im Falle der EG&G–SPAD mit einem Durchmesser der aktiven Fläche von $170 \mu\text{m}^2$ wurde eine Linse mit 400 mm Brennweite verwendet, für die MPD–SPAD mit einer Fläche von $50 \mu\text{m}^2$ Durchmesser wurde eine Linse mit 75 mm Brennweite verwendet.

Beide SPADs haben mit 75 cts/s (MPD) und 100 cts/s (EG&G) eine geringe Dunkelzählrate und besitzen mit $\approx 0.5 \%$ eine geringe Nachpuls–Wahrscheinlichkeit, was vor allem für die Messung von Autokorrelationsfunktionen ein wichtiges Kriterium ist (siehe Abschnitt 6.5.1). Als Ausgangssignal liefern sie beide einen TTL–Puls (*Transistor–Transistor–Logik*), wobei die MPD–SPAD für eine bessere Zeitauflösung auch einen NIM–Puls (*Nuclear Instrumentation Module*) zur Verfügung stellt. Das mit den beiden SPADs in Kombination mit TCSPC mögliche zeitliche Auflösungsvermögen zur Messung von Fluoreszenzabklingkurven wird in Abschnitt 3.5 näher betrachtet.

Spektrograph/CCD–Kameras

Durch einen einklappbaren Spiegel SP können 50 % des Fluoreszenzlichts in einen *Imaging–Spektrographen* ($f = 300 \text{ mm}$, SpektraPro 300i, Acton Research) geleitet werden, so dass simultan Fluoreszenz–Zeitspuren und –Spektren aufgenommen werden können. Das kollimierte Licht wird mit einer achromatischen Linse L_{SP} ($f = 50 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen fokussiert, der die Funktion eines Raumfilters besitzt. Das dispergierende Element in diesem Spektrographen ist ein Reflexions–Gitter mit 50 Linien/mm und einer Mittenwellenlänge (*blaze–Wellenlänge*) von 600 nm, was die Untersuchung eines großen Wellenlängenbereichs ermöglichte. Bei der Auswahl der Linsenbrennweite wurde darauf geachtet, dass das Gitter möglichst vollständig ausgeleuchtet wurde, um die bestmögliche spektrale Auflösung zu erzielen. Das in seine Wellenlängenbestandteile dispergierte Fluoreszenzlicht wird anschließend orts aufgelöst von einer CCD–Kamera detektiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene CCD–Kameras verwendet, die sich im wesentlichen in ihrer Quanteneffizienz im nahen Infraroten unterscheiden (siehe Abbildung 3.5 (b)).

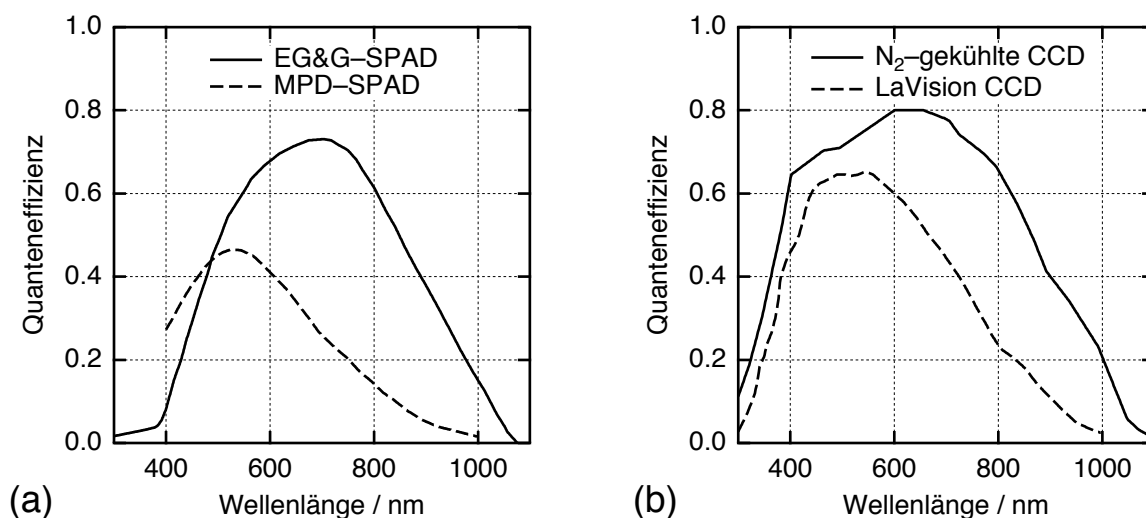


Abbildung 3.5: Quanteneffizienzen der verwendeten SPADs und CCD-Kameras.

Für viele der spektral aufgelösten Untersuchungen wurde eine CCD-Kamera der Firma LA Vision verwendet (Modell Imager QE früher Imager 3LS ER). Die Kamera besitzt einen Sony-Chip (ICX285AL) mit einer Größe von $8.9 \times 6.7 \text{ mm}^2$, eingeteilt in 1376×1040 Pixel. Aufgrund einer Peltier-Kühlung ($-11 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht die Kamera eine niedrige Dunkelzählrate von $\approx 1 \text{ cts}/(\text{Pixel} \cdot \text{h})$ und besitzt ein Ausleserauschen von 1–2 cts. Das Maximum der Quanteneffizienz liegt bei 540 nm und beträgt 65 %. Die Kamera kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden, einem *Standard-Modus* und einem *HighQE-Modus*, dessen Kurve in Abbildung 3.5 (b) dargestellt ist, und bei allen Messungen verwendet wurde. Im HighQE-Modus wird eine höhere Substratspannung verwendet, um besser die Photonen mit größeren Wellenlängen (500–1000nm) detektieren zu können, was eine Steigerung der Effizienz um einen Faktor 2.5 ergibt.

Für die Aufnahme von Spektren im nahen Infraroten (750–900 nm) wurde eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera der Firma Roper Scientific verwendet (LN/CCD 512-TKB/VISAR), die sich durch eine hohe Quanteneffizienz in Wellenlängenbereich auszeichnet (siehe Abbildung 3.5 (b)). Der CCD-Chip von (Tektronix) hat eine Größe von $12.3 \times 12.3 \text{ mm}^2$ und ist in 512×512 Pixel eingeteilt. Durch die Stickstoffkühlung ($-120 \text{ }^\circ\text{C}$) lässt sich eine Dunkelzählrate von $\approx 0.1 \text{ cts}/(\text{Pixel} \cdot \text{h})$ und ein Ausleserauschen von 1–2 cts erreichen.

Detektionseffizienz

Eine wichtige Größe, die eine Aussage über die Qualität des experimentellen Aufbaus und damit über die erfolgreiche Durchführung der Einzelmolekül-Experimente macht, ist die gesamte Detektionseffizienz η_{det} der Apparatur, die angibt, wieviel Prozent der emittierten Photonen auch tatsächlich detektiert werden. Neben der geometrischen Einsammeleffizienz des Mikroskopobjektivs η_{geo} ist die Quanteneffizienz des verwendeten Detektors ein entscheidender Faktor. In Abbildung 3.5 sind die von den Herstellern gemessenen Quanteneffizienzen der verwendeten SPADS (Teil (a)) und CCD-Kameras (Teil (b)) als Funktion der Detektionswellenlänge dargestellt.

Die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz des gesamten Aufbaus errechnet sich nach

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

aus dem Produkt aller Transmissions- und Quanteneffizienzen der verwendeten Bauteile, zu denen Optiken, Linsen, Spiegel, Filter, Strahlteiler, Gitter des Spektrographen und Detektoren zählen. Die Transmission η_{trans} und die geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} des Objektivs sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Um das gesamte Fluoreszenzspektrum eines Chromophors in die Berechnung einer mittleren Quanteneffizienz $\langle \eta_{det} \rangle$ einfließen zu lassen, wurde das auf die Fläche normierte Lösungs-Spektrum (siehe Kapitel 5) mit der entsprechenden Detektionseffizienz-Kurve nach Gl. 3.2 multipliziert und integriert. In Abhängigkeit von den untersuchten Farbstoffen kamen verschiedene Anregungswellenlängen und Filterkombinationen zum Einsatz. Daher sind die Werte von $\langle \eta_{det} \rangle$ an entsprechender Stelle im Text angegeben.

3.3 Steuerung und Datenverarbeitung

Die Steuerung der Experimente und die Datenerfassung wurde rechnergestützt durchgeführt und erforderte je nach Anwendung bis zu 3 PCs. In den folgenden Abschnitten wird die Durchführung der einzelnen Experimente näher erläutert.

3.3.1 Fluoreszenzbilder und –zeitspuren

Die zentrale Schnittstelle des Experiments ist ein ADWIN-Pro System der Firma Jäger zur Datenerfassung in Echtzeit, das durch ein in dieser Arbeitsgruppe entwickeltes Scan-Programm unter der graphischen Programmierumgebung LabVIEW (National Instruments) gesteuert wird. Der Kern des Systems ist ein Prozessormodul (Pro-CPU-T9, 40 MHz), welches die Kommunikation über eine USB-Schnittstelle mit dem Messrechner und den anderen ADWIN-Modulen übernimmt. Ein analoges Ausgangsmodul (Pro-AOut-4/16), das vier 16-Bit Digital/Analog-Wandler (DA-Wandler) besitzt, wird zur Ansteuerung des piezoelektrischen Verschiebetischs verwendet. Eine digitale Zählerkarte (Pro-CO-4T) verarbeitet die TTL-Ausgangssignale von bis zu 4 SPADs, die zur zuverlässigen Weiterverarbeitung an die Referenzfrequenz von 40 MHz des Pro-CO-4T angepasst werden mussten.

Die Aufnahme eines **Fluoreszenzbildes** erfolgt wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben durch sukzessives Abrastern der Probe, die auf einen piezoelektrischen xy-Verschiebetisch (P-731-8C) montiert wurde. Durch Kombination mit einem weiteren Piezoelement (P-721, PIFOC) kann das Mikroskopobjektiv zur Fokussierung in z-Richtung verschoben werden. Alle Piezoelemente und deren Ansteuerung wurden von der Firma Physik Instrumente (PI) hergestellt und kalibriert.

Zur Aufnahme eines Fluoreszenzbildes bei konstanter z-Position werden die xy-Koordinaten (*Soll-Position*) an das ADWIN-System übergeben, das für jede Raumrichtung über den DA-Wandler eine Spannung im Bereich von 0–10 V an die Steuerung des piezoelektrischen Verschiebetischs übergibt. Nach Verstärkung der Spannungssignale (Modul E-503.00) kann der Verschiebetisch in einem Bereich von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ verschoben werden, wobei die minimale Schrittweite durch die effektive Auflösung des DA-Wandlers von 14 Bit auf 6.1 nm beschränkt ist (die theoretische Auflösung beträgt 1.5 nm). Eine interne Regelelektronik in Form eines kapazitiven Sensors (Modul E-509.C3), die permanent die aktuelle Position des Scanners misst (*closed loop*), sorgt für eine hohe Genauigkeit in der Positionierung. Das Fluoreszenzbild wird nun zeilenweise aufgebaut, wobei die Verweildauer (Integrationszeit) pro Pixel und die Größe des Probenbereichs in dem Scan-Programm eingestellt werden. Die innerhalb der Integrationszeit gezählten Photonen werden anschließend in einer Matrix abgespeichert.

Zur Aufnahme einer **Fluoreszenzzeitspur**, der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit, wird ein Molekül aus dem aufgenommenen Probenbereich ausgesucht und mit

Hilfe des Verschiebetisches im Zentrum des Anregungsfokusses platziert. Die Fluoreszenzphotonen werden dann von dem digitalen Zählermodul innerhalb einer im Scan-Programm festgelegten Zeitspanne (Binzeit) gezählt und an den Messrechner übergeben. Ein ADWIN-Programm zum Auslesen des Zählerbausteins begrenzt dabei die minimale Binzeit auf $\approx 10 \mu\text{s}$. Möchte man Zeitspuren mit einer höheren Zeitauflösung aufnehmen, können die beiden TCSPC-Module verwendet werden, die in Abschnitt 3.3.4 beschrieben werden, wobei eine Zeitauflösung in der Größenordnung der Totzeit des Detektionssystems ($\approx 100 \text{ ns}$) für einen Zählerkanal erreicht werden kann.

3.3.2 Fluoreszenzspektren

Die Aufnahme von Fluoreszenzspektren erfordert einen zusätzlichen PC, der über eine serielle RS 232-Schnittstelle mit dem Spektrographen kommuniziert. Die Steuerung des Spektrographen kann mit Hilfe der jeweiligen Softwarepakete zur Ansteuerung der CCD-Kameras, DaVis (La Vision) bzw. WinSpec/32 (Roper Scientific), durchgeführt werden. Die La Vision-Kamera wird über ein PCI-Interface-Board mit einer Koaxialkabel-Verbindung, die N₂-gekühlte Kamera wird über einen externen CCD-Controller (ST-138, Princeton Instruments) angesteuert. Letztere übergibt die ausgelesenen Daten über eine serielle Schnittstellenkarte (ISA-TAXI-Board, Princeton Instruments) an den Rechner.

Die Eichung des Spektrographen kann mit Hilfe beider Softwarepakete durchgeführt werden, wobei wahlweise eine Quecksilberdampfampe oder die beiden stärksten Grenzwellenlängen des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Ar/Kr-Mischgasionenlasers (488 und 647 nm) verwendet wurden. Typische Integrationszeiten betragen je nach Photostabilität der untersuchten Fluorophore zwischen 1–20 s. Die Synchronisation zu einer parallel aufgenommenen Zeitspur erfolgte zum Zeitpunkt der Messungen manuell, kann aber mittlerweile auch rechnergestützt durchgeführt werden.

3.3.3 Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion

Zur Messung der Fluoreszenzintensitäts-Autokorrelationsfunktion wurde eine digitale Korrelatorkarte ALV5000/E (ALV, Langen) verwendet, deren Prinzip in Abbildung 3.6

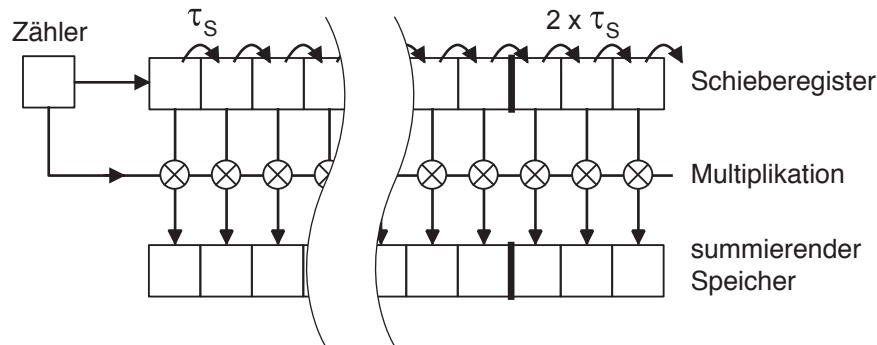


Abbildung 3.6: Funktionsweise des digitalen Hardwarekorrelators ALV5000/E (Erläuterungen siehe Text) [136]. Abbildung aus [134].

schematisch dargestellt ist [136].

Die Fluoreszenzphotonen werden innerhalb eines Zeitintervall τ_S gezählt und in einem Zählregister gespeichert. Nach Ablauf des Zeitintervalls werden die schon vorhandenen Werte n eines Schieberegister in den nächst höheren Kanal verschoben, und der Wert des Zählregisters wird in den ersten Kanal des Schieberegisters übertragen. Gleichzeitig wird dieser Wert mit jedem Wert des Schieberegisters multipliziert und in einem Speicher aufsummiert. Der Speicher enthält somit die nicht normierte Korrelationsfunktion $G^{(2)}(j)$:

$$G^{(2)}(j) = \sum_{i=1}^N n(i) n(i-j) \quad , \quad (3.3)$$

wobei i und j die Kanalnummern des ursprünglichen bzw. zeitlich verzögerten Kanals sind. Um die Korrelationsfunktion auch für große Zeiten ausrechnen zu können, arbeitet der ALV5000/E im sog. *multiple tau* Verfahren. Hierzu wird das Schieberegister in Blöcke eingeteilt, wobei bei jedem Übergang (breiter Strich in Abbildung 3.6) zu einem neuen Block die Integrationszeit pro Zelle verdoppelt wird. Der Korrelator verwendet insgesamt 35 Blöcke, wobei der erste in 16 und die restlichen 34 Blöcke jeweils in 8 Kanäle unterteilt sind, was einer höhere Zeitauflösung für kurze Zeiten bedeutet. Bei einer anfänglichen Integrationszeit τ_S von 200 ns erreicht man mit den insgesamt 288 Kanälen eine maximale Korrelationszeit τ_{max} ($= 2^{34} 16 \tau_S$) von 54976 s bei einer maximalen Zählrate von 100 MHz.

3 Experimenteller Aufbau

Zur Normierung werden parallel sog. Monitorkanäle M_j aufgezeichnet

$$M_j = \sum_{i=1}^N n(i-j) \quad , \quad (3.4)$$

mit deren Hilfe man die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(j) - 1$ berechnen kann:

$$g^{(2)}(j) - 1 = \frac{N G^{(2)}(j) - M_0 M_j}{M_0 M_j} = \frac{N G^{(2)}(j)}{M_0 M_j} - 1 \quad . \quad (3.5)$$

Der Hardwarekorrelator wurde als ISA-Bus-Einsteckkarte gebaut, die eine maximale Taktfrequenz von 8 MHz und somit einen zusätzlichen PC benötigt.

Möchte man die Korrelationsfunktion in einem Zeitbereich $< 10 \mu\text{s}$ messen, ist der Autokorrelation eine Pseudo-Kreuzkorrelation vorzuziehen, da dadurch das Nachpulsen der SPADs keine Rolle mehr spielt. In diesem Fall wird das Signal von 2 Detektoren aufgenommen, wobei der eine Kanal das Schieberegister füllt und andere Kanal den Wert zur Multiplikation liefert.

3.3.4 Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die am häufigsten verwendete Methode zur Messung von Fluoreszenzabklingkurven ist die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) [137], die es ermöglicht Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von einigen ps bis mehreren hundert ns zu bestimmen. Die Methode basiert auf der wiederholten Detektion einzelner Fluoreszenzphotonen und die Aufzeichnung ihrer Ankunftszeiten. Im Folgenden sollen nun der Aufbau und die Funktionsweise der beiden verwendeten Module **SPC 630** (Becker & Hickl, Berlin) und **PicoHarp 300** (Picoquant, Berlin) näher erläutert werden.

Messprinzip

Beide in dieser Arbeit verwendeten TCSPC-Module sind in der Lage, sowohl die Zeit zwischen einem detektierten Photon und dem anregenden Laserpuls (**Mikrozeit**), als auch die Zeit der Detektion relativ zum Start des Experiments (**Makrozeit**) zu speichern. Der Unterschied besteht nun darin, daß die **SPC 630** in dem sog. invertierten Start-Stop-Modus arbeitet, der nicht wie bei der **PicoHarp 300**, die Zeitdifferenz zwischen dem Laserpuls und dem darauffolgenden Fluoreszenzphoton misst, sondern die Zeit zwischen einem detektierten Photon und dem nächsten Laserpuls. Der Grund der verschiedenen Arbeitsweisen liegt in dem unterschiedlichen elektronischen Aufbau, der im nächsten Abschnitt erläutert wird. Zählt man nun die gespeicherten Zeitdifferenzen in einem Histogramm zusammen, erhält man im Falle der Mikrozeit die *Fluoreszenzabklingkurve* und im Falle der Makrozeit die für ein Einzelmolekülexperiment typische *Fluoreszenzzeitspur*. Bei den Experimenten ist darauf zu achten, dass die Zeit zwischen zwei anregenden Laserpulsen groß genug ist, um ein vollständiges Abklingen der Fluoreszenz zu ermöglichen. Die benötigte Zeit, das Inverse der Wiederholfrequenz des Lasers, sollte erfahrungsgemäß etwa das 5-fache der Fluoreszenzlebensdauer betragen. Ferner sollte gewährleistet sein, daß die Wahrscheinlichkeit mehr als ein Fluoreszenzphoton während eines Anregungszyklus zu detektieren möglichst gering ist, was bei Einzelmoleküluntersuchungen von Natur aus gewährleistet ist (siehe Abschnitt 2.2.1).

Elektronischer Aufbau

In Abbildung 3.7 ist der elektronische Aufbau der beiden Module vereinfacht dargestellt. Das Kernstück der **SPC 630** ist ein Zeit-zu-Amplituden Konverter (*time-to-amplitude converter*, **TAC**), der beim Eintreffen eines Startsignals von einer SPAD eine lineare Spannungsrampe generiert, die beim Eintreffen eines Stoppsignals vom Laser abgebrochen wird. Die erreichte Spannung (Amplitude) ist proportional zur Zeitdifferenz der beiden Signale und wird einem Analog-zu-Digital Wandler (*analog-to-digital converter*, **ADC**) übergeben, der dieses Analogsignal dem Speicher **SP** übergibt, indem er es in vorher eingestellte Zeitkanäle einsortiert. Das Stoppsignal wird von einer separaten Diode erzeugt welche die Laserpulse registriert. Im Falle des Nd:YLF-Lasers befindet sich diese Diode **D** im Innern des Lasers (siehe Abbildung 3.1), bzw. bei Verwendung des Ti:Saphir-Lasers wurde eine externe Trigger-Diode PHD-400-N (Becker

3 Experimenteller Aufbau

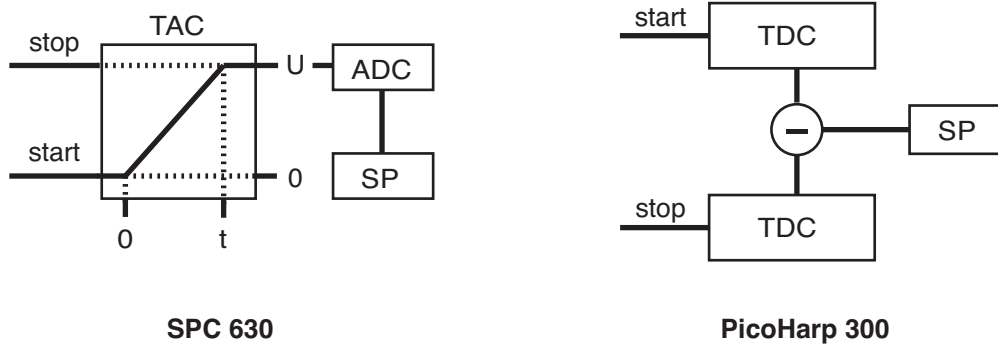


Abbildung 3.7: Vereinfachte Blockdiagramme der verwendeten TCSPC-Module. Die einzelnen Bauteile werden im Text näher erläutert.

& Hickl) verwendet. Es können bis zu 4096 Kanäle verwendet werden, was einer maximalen Zeitauflösung von ≈ 4 ps pro Kanal entspricht. Die Makrozeit wird mit einer Zeitauflösung von 50 ns pro *bin* aufgezeichnet, was bei einer Totzeit des gesamten elektronischen Systems von ≈ 100 ns und einer Zählrate < 1 MHz mehr als ausreichend ist.

Der oben schon erwähnte invertierte Start–Stop–Modus ermöglicht die Detektion einer Fluoreszenzrate von bis zu 8 MHz, da nur Zeitdifferenzen gemessen werden, wenn ein Photon detektiert wird. Würde die Karte im normalen Start–Stop–Modus arbeiten, wäre sie bei den hohen Wiederholraten der Laser die meiste Zeit damit beschäftigt Zeitdifferenzen auszurechnen, obwohl gar keine Photonen detektiert werden. Dies würde zu einem erheblichen Datenverlust führen. Zusätzlich zur SPC 630 wurde ein Routing-Modul HRT 82 (Becker & Hickl) verwendet, welches Messungen mit bis zu 8 SPADs ermöglicht.

Die **PicoHarp 300** ist etwas anders konzipiert. Sie besitzt zwei Zeit–zu–Digital Wandler (*time-to-digital converter*, [TDC]), wobei jeder den oben beschriebenen TAC ersetzt. Somit besitzt sie den Vorteil, zwei unabhängig voneinander arbeitende Kanäle zu besitzen, die mit einer Zeitauflösung von 4 ps die Ankunftszeiten der Photonen (Makrozeit) aufzeichnen können. Die Mikrozeit kann dann entweder *online* oder nach Beenden des Experiments *offline* durch Subtraktion der beiden TDC–Kanäle gebildet und in das entsprechende Histogramm einsortiert werden. Die Verwendung zweier TDCs und eines programmierbaren Teilers vor dem Eingang des Trigger–Signals des Lasers macht ein Arbeiten im normalen Start–Stop–Modus möglich. Der Teiler reduziert dabei die Trigger–Periode auf die Länge einer Totzeit, die später wieder auf die normale Eingangszählrate zurückgerechnet wird. Für die Aufnahme von mehreren Kanälen steht

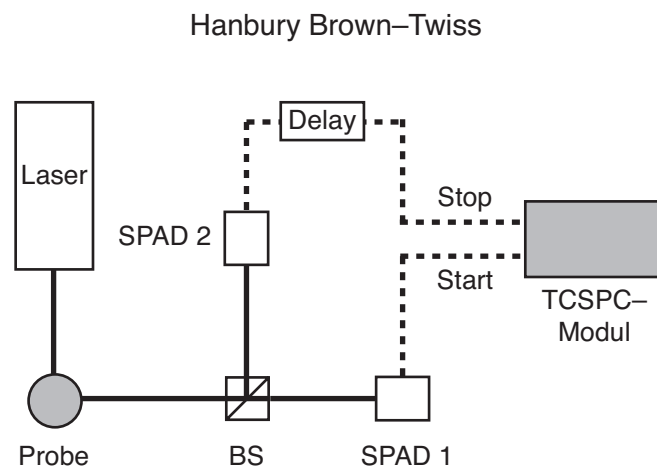


Abbildung 3.8: Der Hanbury Brown–Twiss Aufbau [80]. Die einzelnen Bauteile werden im Text näher erläutert.

ein Routing-Modul (PHR 403, PicoQuant) zur Verfügung.

3.3.5 Der Hanbury Brown–Twiss Aufbau

Für die Messung des Photon–Antibunchings wurde ein Hanbury Brown–Twiss (HBT) Aufbau [80] in Kombination mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung realisiert. Es wurden die Verzögerungszeiten (Koinzidenzen) zweier aufeinander folgender Photonen gemessen und analog zur Messung von Fluoreszenzlebensdauern in einem Histogramm aufsummiert. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt.

Die von den einzelnen Molekülen **Probe** emittierten Fluoreszenz–Photonen werden mittels eines 50/50 Strahlteilerwürfels **BS** in zwei gleichberechtigte Detektionskanäle aufgeteilt und mit Hilfe zweier **SPADs** detektiert. Die Ausgangssignale der SPADs werden als Start– und Stop–Signal an ein **TCSPC–Modul** übergeben. Um die Totzeit des TCSPC–Moduls zu umgehen, wird dabei ein Kanal durch Verlängern der Kabelverbindung gegenüber dem anderen zeitlich verzögert **Delay** und als Stop–Signal verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Antibunching–Messungen wurden mit dem SPC 630–Modul durchgeführt, wobei der Sync–Eingang als Stop–Signal verwendet wurde, da dieses Modul im *reverse* Start/Stop–Modus arbeitet (siehe Abschnitt 3.3.4). Die zeitliche Auflösung dieses Aufbaus kann maximal 4 ps betragen. Die Größe des Delays variierte je nach Experiment und wird an betreffender Stelle im experimentellen Teil angegeben.

3.4 Räumliches Auflösungsvermögen des Aufbaus

Die räumliche Auflösung des Aufbaus konnte bei verschiedenen Anregungswellenlängen bestimmt werden, indem Fluoreszenzbilder von Proben mit den Farbstoffen PDI, TDI und QDI (Strukturformeln siehe Abbildung 4.1) aufgenommen wurden. Da die Ausdehnung der Fluorophore wesentlich geringer als der Fokaldurchmesser ist, spiegelt die detektierte Verteilung der Fluoreszenzintensität die Intensitätsverteilung des Anregungslichtes wieder. Ein einzelnes Molekül wird dabei als Airy-Funktion (Gl. 2.55) abgebildet. Die verwendeten Laserintensitäten wurden so gering gewählt, dass keine Sättigungseffekte auftraten (vgl. Abschnitt 6.2), die zu einer Verschlechterung der Auflösung führen würden.

Abbildung 3.9 (a–c) zeigt typische Fluoreszenzbilder für die drei Farbstoffe PDI, TDI und QDI in PMMA unter Luft, angeregt mit Laserlicht geeigneter Wellenlänge von 488 nm, 647 nm und 705 nm. In den Teilen (d–f) sind die korrespondierenden Linienprofile in lateraler x- (oberer Teil) und lateraler y-Richtung (unterer Teil) der eingekreisten Moleküle dargestellt. Durch Anpassung einer Gaussfunktion an das jeweilige Intensitätsprofil kann die Halbwertsbreite des Anregungsfokus bestimmt werden, aus der sich dann nach

$$\Delta r_{konf} \approx 0.86 \omega_0 \quad (3.6)$$

die laterale Auflösung für ein konfokales Mikroskop berechnen lässt. Die Werte von ω_0 und Δr_{konf} für die drei Laserwellenlängen 488 nm, 647 nm und 705 nm sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Räumliches Auflösungsvermögen des konfokalen Aufbaus. Angegeben sind die lateralen Fokus-Halbwertsbreiten ω_0 in x- und y-Richtung und das entsprechende konfokale Auflösungsvermögen Δr_{konf} .

Substanz	λ_{ex}/nm	ω_0/nm		$\Delta r_{konf}/\text{nm}$	
		x	y	x	y
PDI	488	215	251	185	216
TDI	647	300	340	258	292
QDI	705	400	420	344	361

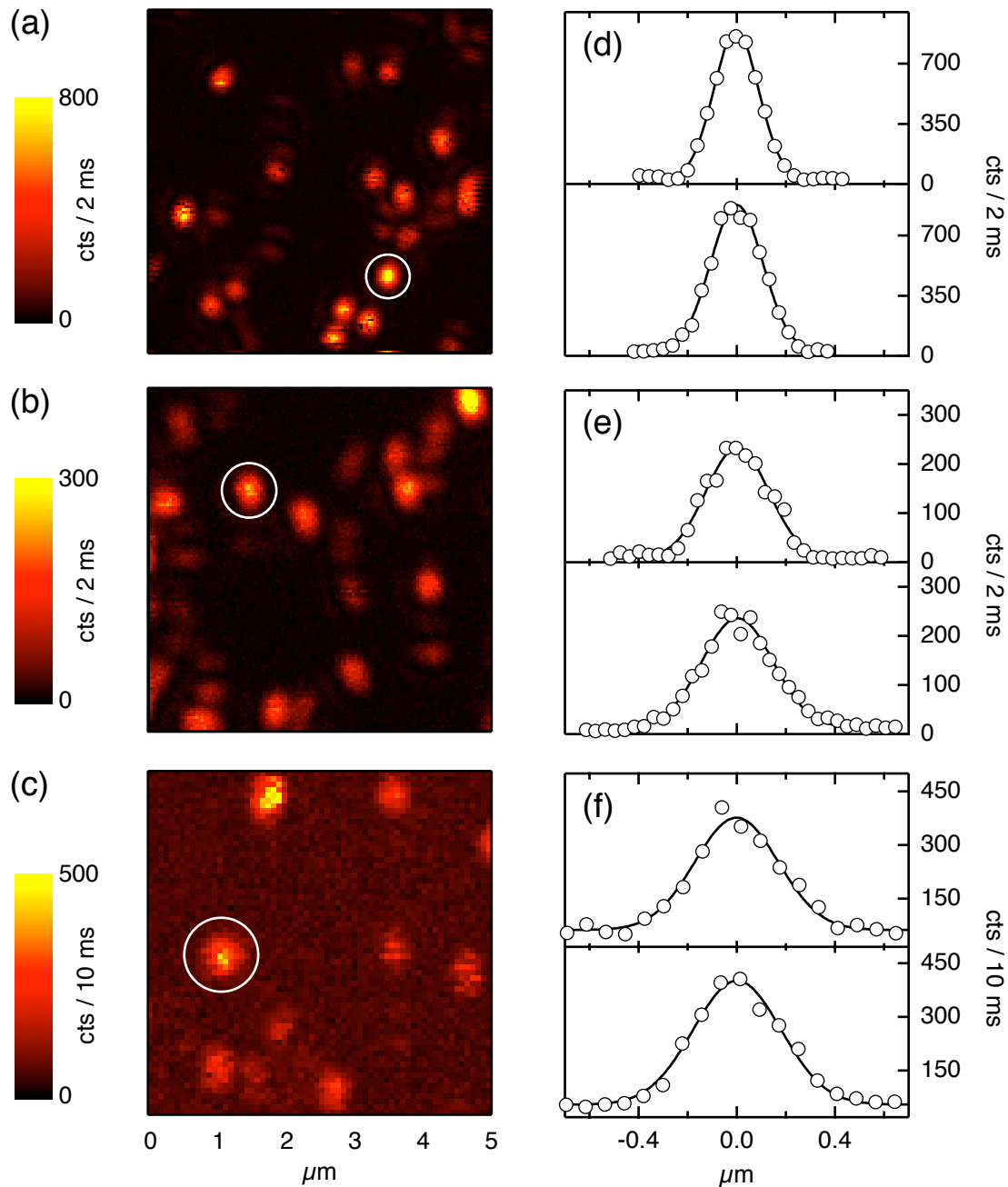


Abbildung 3.9: Fluoreszenzbilder von (a) PDI, (b) TDI und (c) QDI in PMMA unter Luft. Der ursprünglich abgerasterte Bereich betrug für PDI und TDI $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und für QDI $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ bei gleicher Anzahl von 128×128 Bildpunkten. Die Integrationszeit betrug im Falle von PDI und TDI 2 ms und im Falle von QDI 10 ms pro Bildpunkt. Die Fluoreszenzintensität der einzelnen Moleküle kann aus dem nebenstehenden Skalierungsfarbbalken abgeschätzt werden. Der rechte Teil der Abbildung (d–f) zeigt die Intensitätsprofile in lateraler x- (oberer Teil) und lateraler y-Richtung (unterer Teil) der eingekreisten Moleküle. An die Kurven wurde jeweils eine Gaussfunktion (durchgezogene Linie) angepasst, die die Fokus-Halbwertsbreite ω_0 liefert. Die Werte von ω_0 sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

3 Experimenteller Aufbau

Berechnet man das theoretisch mögliche Auflösungsvermögen des konfokalen Aufbaus nach Gl. 2.56, stellt man fest, dass die experimentell bestimmten Werte für alle Anregungswellenlängen größer sind. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Verwendung der aktiven Fläche der SPADs als Detektions-Pinhole. Die Brennweite der fokussierenden Linse scheint nicht auszureichen, um die konfokale Auflösung zu erreichen. Dieser Verlust wurde allerdings in Kauf genommen, da so die detektierte Fluoreszenzzählrate gesteigert werden konnte.

Weiterhin wird die Fokus-Halbwertsbreite zur Berechnung der Anregungsintensität I_0 am Ort der Moleküle benötigt [67], die sich aus der Anregungsleistung P_0 (unmittelbar vor Eintritt in das Mikroskopobjektiv gemessen, siehe Abbildung 3.4) durch folgende Gleichung abschätzen lässt [138, 139]:

$$I_0 = \frac{4 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{P_0 \eta_{trans}(\lambda_{ex}) 0.85}{\omega_0^2} . \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet $\eta_{trans}(\lambda_{ex})$ den Transmissionsgrad des Mikroskopobjektivs bei der entsprechenden Anregungswellenlänge, und der Faktor 0.85 berücksichtigt die Überleuchtung der Eingangsapertur des Objektivs, um im Grenzfall der ebenen Welle zu bleiben (siehe Abschnitt 2.3.2) [116, 117]. Die Werte für P_0 bzw. I_0 sind an entsprechender Stelle im Text angegeben.

3.5 Zeitliches Auflösungsvermögen des Aufbaus

Im vorliegenden Abschnitt soll das zeitliche Auflösungsvermögen der Apparatur diskutiert werden, das mit der Methode des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens erzielt werden kann. Hierzu wurde eine Instrumentenfunktion (*instrumental response function*, IRF) des gesamten Aufbaus gemessen, indem an einem Glasdeckgläschen zurückgestreutes Laserlicht detektiert wurde, wobei alle Filter im Detektionsstrahlengang entfernt wurden. Das eingestrahelte Laserlicht wurde vorher mit einem OD-Filter abgeschwächt, so dass die detektierte Zählrate schließlich ≈ 10000 cts/s betrug. In Abbildung 3.10 sind die IRFs dargestellt, die mit verschiedenen SPADs und Lasern unterschiedlicher Pulsbreiten erzielt wurden.



Abbildung 3.10: Vergleich der Instrumentenfunktionen des konfokalen Aufbaus bei Verwendung unterschiedlicher SPADs. Die Länge des Integrationsintervalls betrug bei der EG&G-SPAD 195 ps und bei der MPD-SPAD 4 ps.

Für die Messung der IRF der EG&G-SPAD wurde der Nd:YLF-Laser mit einer Wellenlänge von 523 nm und einer Pulsbreite von ≈ 5 ps verwendet. Sie besitzt eine Halbwertsbreite (FWHM) von 690 ps. Die IRF der MPD-SPAD wurde mit dem Ti:Saphir-Laser aufgenommen, der Licht mit einer Wellenlänge von 705 nm und kurze Pulse mit einer Breite von $\tau_p = 380$ fs lieferte (siehe Abschnitt A.1). Die FWHM der MPD-IRF erreichte einen Wert von 40 ps. Die schlechtere Zeitauflösung um mehr als einen Faktor 10 der EG&G-SPAD kann folgendermaßen erklärt werden: Im Gegensatz zur MPD-SPAD zeigt die EG&G-SPAD eine Verbreiterung der IRF, wenn sich die Fokusposition nicht im Zentrum der Detektorfläche befindet. Da in dem vorliegenden Aufbau durch den Verzicht auf ein Detektionsspinhole nahezu die gesamte Detektorfläche ausgeleuchtet wird, hat dies eine starke Verbreiterung der IRF zur Folge. Durch die Verwendung eines Detektionsspinholes in Kombination mit einer kurzbrennweitigen Linse kann der ausgeleuchtete Bereich auf der Detektorfläche verringert und eine FWHM der IRF von ≈ 450 ps erreicht werden.

Für einige Experimente wurde das gepulste Laserlicht des Ti:Saphir-Lasers (705 nm) über eine 50 m lange Glasfaserverbindung zum eigentlichen Mikroskop-Aufbau transportiert. Dies hatte allerdings zur Folge, dass die Laserpulse mit einer ursprünglichen Pulslänge von $\tau_p^{\text{in}} = 380$ fs durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion in der Glasfa-

3 Experimenteller Aufbau

ser so stark verbreitert wurden [140], dass die resultierende Pulslänge nach der Faser τ_p^{out} mit dem Autokorrelator der Firma APE (siehe Abschnitt A.1) nicht mehr gemessen werden konnte. Zur Abschätzung der Pulslänge wurde die Instrumentenfunktion des Aufbaus nach der Glasfaser IRF_{out} in Kombination mit einer MPD–SPAD gemessen. Da IRF_{out} einer Faltung aus Detektor–Funktion IRF_{Det} und dem Laserpuls entspricht, lässt sich aus den Halbwertsbreiten $\Delta t_{IRF_{out}}$ und Δt_{Det} gemäß der statistischen Fehlerfortpflanzung nach⁷

$$\tau_p^{out} \approx \sqrt{\Delta t_{IRF_{out}}^2 - \Delta t_{Det}^2} \quad (3.8)$$

die Pulsbreite τ_p^{out} abschätzen. Mit $\Delta t_{Det} = 40$ ps (MPD–SPAD) und $\Delta t_{IRF_{out}} = 83$ ps (Daten nicht gezeigt) konnte eine Pulsbreite von $\tau_p^{out} \approx 80$ ps ermittelt werden.

3.6 TCSPC–Aufbau für Ensembleexperimente

Zur kombinierten Messung von Fluoreszenzabklingkurven und Fluoreszenzspektren in Lösung wurde ein Küvettenaufbau realisiert, der in Abbildung 3.11 dargestellt ist.

Das Licht des Lasers wird nach Passieren eines variablen Abschwächungsfilters **OD** und eines Laserlinienfilters **AF** mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs **Ob** (NA=0.2, 10×, Melles-Griot) in die in einer Quarz–Küvette **K** befindliche Probenlösung fokussiert. Es wurde ein Aufbau gewählt, in dem der Laserstrahl nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von $\approx 10^\circ$ auf die Küvettenoberfläche trifft. Das emittierte Fluoreszenzlicht der Probenlösung wird im rechten Winkel durch eine Linse **L** ($f = 30$ mm) eingesammelt und von gestreutem Laserlicht durch einen Langpassfilter **LF** abgetrennt, um anschließend mittels einer weiteren Linse **L** ($f = 75$ mm) auf die $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ große Fläche der MPD–SPAD (PDM-50, MPD) fokussiert zu werden. Das Ausgangssignal der **SPAD** in Form eines NIM–Pulses wird zusammen mit dem Synchronisationssignal des Lasers an das in Abschnitt 3.3.4 beschriebene TCSPC–Modul PicoHarp 300 (PicoQuant) weitergeleitet.

Der Grund für den kleinen Winkel in der Küvetten–Einbaulage relativ zum einfallen-

⁷ Streng genommen lässt sich Gl. 3.8 nur für die Faltung zweier Gauß–Funktionen anwenden.

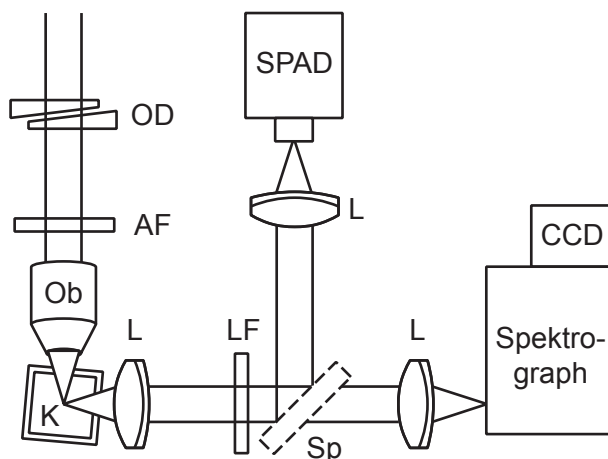


Abbildung 3.11: Kombiniertes Küvetten-Aufbau zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten und –spektren in Lösung. Die einzelnen Bauteile werden im Text näher erläutert.

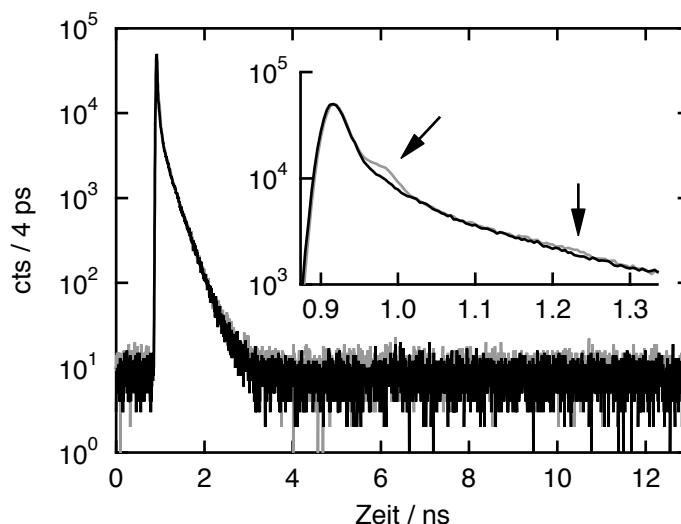


Abbildung 3.12: Instrumentenfunktionen des Küvetten–Aufbaus aus Abbildung 3.11 mit und ohne Reflektionen je nach Einbaulage der Quarz–Küvette. Die Pfeile weisen auf die entscheidenden Stellen hin.

den Laserstrahl zeigen die in Abbildung 3.12 dargestellten Instrumentenfunktionen, die mittels an reinem Toluol gestreuten Laserlicht gemessen wurden, wobei der Langpassfilter im Detektionsstrahlengang entfernt wurde. Die IRF des konventionellen Aufbaus zeigt Reflektionen des Laserlichts an den Küvettenfenstern, die sich in den zusätzlichen, durch die Pfeile markierten *Peaks* äußern. Die Halbwertsbreite (FWHM), die letztendlich ein Maß für die Zeitauflösung des Aufbaus ist, beträgt in beiden Fällen 40 ps.

3 Experimenteller Aufbau

Wahlweise können durch Umklappen eines Spiegels Sp Fluoreszenzspektren aufgenommen werden. Das Fluoreszenzlicht wurde mittels einer achromatischen Linse ($f = 50$ mm) auf den Eingangsspalt des Spektrographen (SpectraPro(R) 2300i, *Acton Research Corp.*) fokussiert. Ein Gitter niedriger spektraler Auflösung (50 l/mm) dispergiert das Fluoreszenzlicht und bildet es auf den Chip einer CCD-Kamera (SIS1-s285, *Theta System Elektronik GmbH*) ab. Bei der Wahl der Linse wurde auf eine möglichst vollständige Ausleuchtung des Gitters geachtet.

4

Proben und Probenpräparation

4.1 Untersuchte Farbstoffe

Die Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe aus der Reihe der Rylendiimide sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Neben der homologen Reihe Perylendiimid (**PDI**), Terrylendiimid (**TDI**) und Quatterrylendiimid (**QDI**), wurde auch ein bichromophores System, **PDI-3Ph-TDI**, untersucht. Diese Diade setzt sich aus einem PDI- und einem TDI-Molekül zusammen, die entlang der langen Molekülachse mit einem *p*-Terphenyl-Brücke verbunden sind. Der Einfluss einer Substitution der in *bay*-Position befindlichen Wasserstoffatome durch Brom-Atome auf die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften wurde an einem Derivat des QDIs (**QDI-6Br**) untersucht. Dieses Molekül liegt als Stereoisomeres vor, wobei ein Bromatom entweder an Position 8 oder 9 lokalisiert ist (angedeutet durch die Klammern in Abbildung 4.1). Das Grundgerüst aller Rylenfarbstoffe besteht aus Naphthalin-Einheiten, die in der *peri*-Position miteinander verknüpft sind. Die Funktionalisierung mit Imid-Gruppen zu den Rylen(tetracarbonsäure)diimiden erhöht neben der Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie Toluol oder Chloroform auch die für die Einzelmolekülspektrosko-

4 Proben und Probenpräparation

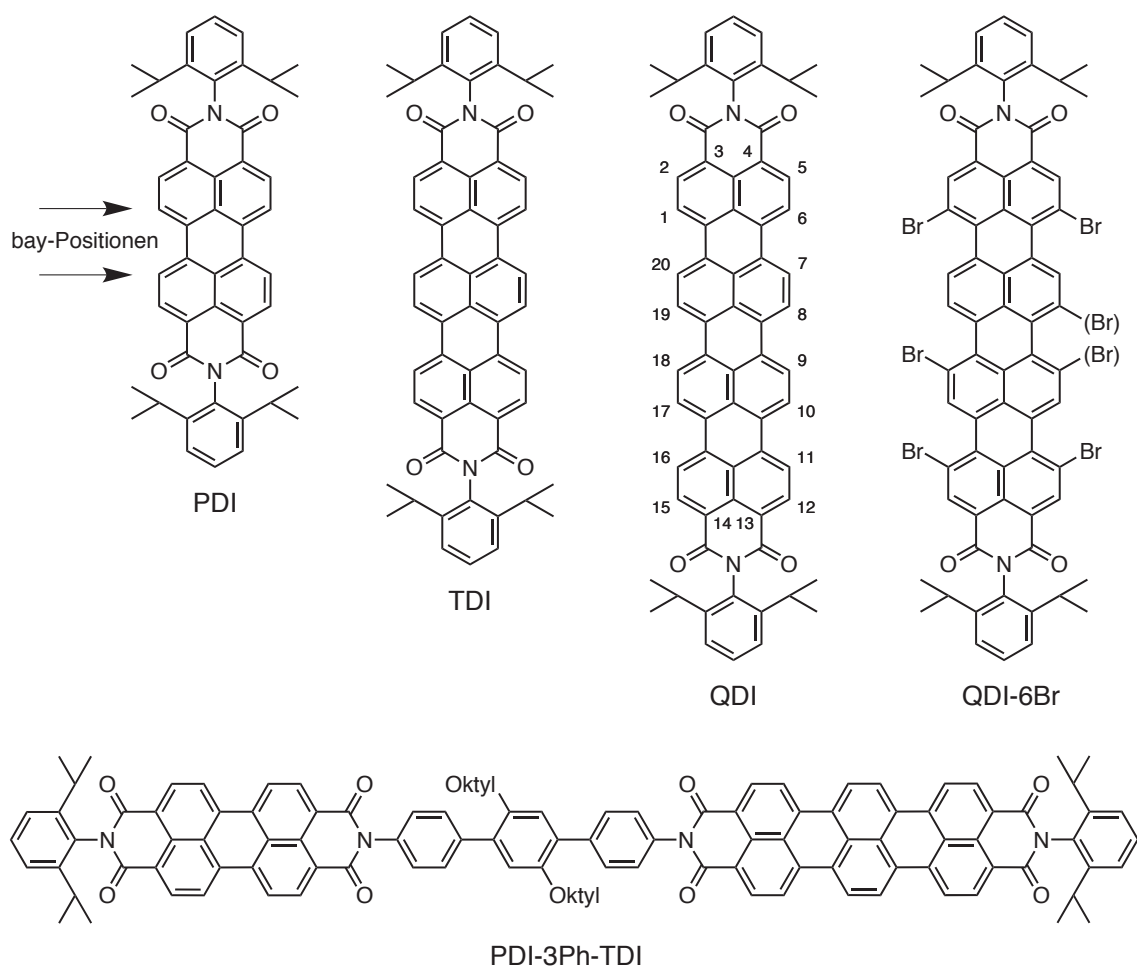


Abbildung 4.1: Strukturformeln der untersuchten Farbstoffmoleküle aus der Reihe der Rylendiimide. Die Abkürzungen sind im Text erläutert.

pie entscheidende Photostabilität [4, 141]. Die Löslichkeit kann zusätzlich durch die Einführung weiterer Substituenten in der *bay*-Position gesteigert werden, da die so entstehende *Verdrillung* des Grundgerüsts die Bildung von kristallinen Pigmenten erschwert [142, 143].

Die Synthese der Farbstoffe wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt und ist an anderer Stelle detailliert beschrieben [6–8, 61].

4.2 Probenpräparation

Für alle spektroskopischen Untersuchungen auf Ensemble- und Einzelmolekülebene ist eine sorgfältige Probenpräparation für das Gelingen der Experimente von zentraler Bedeutung. Alle verwendeten Substanzen (Farbstoffe, Polymere, Lösemittel) wurden vor Verwendung auf ihren Grad an Verunreinigungen getestet. Die Lösemittel waren alle von spektroskopischem Reinheitsgrad.

4.2.1 Ensemblemessungen

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren in Toluol-Lösung, die in Abschnitt 5.1 beschrieben sind, wurden Konzentration von $\approx 10^{-7}$ mol/L verwendet. Die durchschnittliche optische Dichte (Absorption) dieser Stamm-Lösungen lag im Bereich von ≈ 1 . In diesem Bereich ist der zu erwartende relative Fehler von Absorptionsmessungen am geringsten [63]. Für die Messung der Fluoreszenzquantenausbeuten (Abschnitt 5.2) wurde die Konzentration der Lösung so eingestellt, dass die optische Dichte einen Wert von 0.05 bei der verwendeten Anregungswellenlänge nicht überschritt. Dies verringert den Grad an Reabsorptionsprozessen, die insbesondere bei einem quantitativen Vergleich der integralen Fluoreszenz das Ergebnis verfälschen [144]. Typische Konzentrationen für die Fluoreszenzmessungen betragen $\approx 10^{-8}$ mol/L und wurden durch Verdünnen der Stamm-Lösung mit dem reinen Lösemittel im Verhältnis 1:10 hergestellt.

Um die in Abbildung 5.1 dargestellten Absorptions- und Emissionsspektren der Rylenidiimide in PMMA (*Polymethylmethacrylat*) aufnehmen zu können, wurden die in Toluol gelösten Farbstoffmoleküle ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) in eine hochkonzentrierte PMMA-Lösung ($c = 200$ g/L in THF) eingebracht. Hierzu wurden 300 μ L der Farbstoff-Lösung zu 3.3 mL der PMMA-Lösung gegeben und gut vermischt. Diese Lösung wurde nun zügig und gleichmäßig auf einen Objektträger (7.6×2.6 cm²) aufgebracht und in einem mit THF-Dampf gesättigten Exsikkator über mehrere Stunden gelagert. Ist die Oberfläche der aufgequollenen Filme schön gleichmäßig, werden sie sehr langsam unter einer Argonatmosphäre eingetrocknet, bis sie einen dünnen, festen Film bilden. Anschließend werden sie in einem Vakuum-Trockenschrank zunächst 24 h bei 50–75 °C und Atmosphärendruck und anschließend für 2–3 Tage bei 75 °C unter Vakuum ($P < 10^{-4}$ bar) getrocknet. Die resultierende Schichtdicke der Filme wurde mittels einer Schieb-

lehre zu ≈ 0.3 mm abgeschätzt und kann über den gesamten Probenbereich stark variieren. Somit lassen sich die mit dieser Methode hergestellten Farbstoff/Polymerfilme nicht zur quantitativen Bestimmung des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ verwenden.

4.2.2 Einzelmoleküluntersuchungen

Für die Untersuchungen einzelner Moleküle bei Raumtemperatur wurden Farbstoffmoleküle in einen dünnen Polymerfilm eingelagert, der mittels Spin-Coating auf ein Objektivdeckgläschen ($\varnothing = 20$ mm, Dicke = 0.17 mm) aufgebracht wurde. Dabei wurde die Konzentration der Fluorophore so eingestellt, dass die Flächendichte $\approx 1 \mu\text{m}^{-2}$ betrug. Kontrollproben der reinen Polymerfilme ergaben eine Flächendichte der fluoreszierenden Verunreinigungen von $< 0.05 \mu\text{m}^{-2}$. Somit können die Farbstoffe mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen konfokalen Mikroskop räumlich selektiert und die Fluoreszenz mit einem hohen Signal-zu-Rauschen (S/N) Verhältnis detektiert werden. Damit das Glassubstrat keinen Beitrag zur Untergrundfluoreszenz lieferte, wurden die Deckgläschen in einem Ofen für 3–5 h bei 515 °C ausgeglüht und nach dem Abkühlen sofort verwendet.

Zur Herstellung der mit Farbstoff dotierten Polymerfilme wurden 50 μL einer Farbstoff-Lösung ($c \approx 10^{-7}$ mol/L) mit 5 ml einer Polymer/Toluol-Lösung (20 g/L) vermischt. Um nun die für die Experimente notwendigen dünnen Polymerfilme herzustellen, wurde ein Tropfen dieser Farbstoff/Polymer-Lösung aus einer Pasteur-Pipette auf ein schnell rotierendes Objektivdeckgläschen aufgebracht. Es entstehen je nach eingestellten Parametern des Spin-Coaters (BLE, Delta 10) Filme unterschiedlicher Dicke und Oberflächenbeschaffenheit. Alle in dieser Arbeit verwendeten Filme wurden auf ein mit 3000 U/min rotierendes Deckgläschen aufgebracht und haben eine mittlere Schichtdicke von $d \approx 100$ nm. Im folgenden Abschnitt soll die Bestimmung der Schichtdicke und deren Variation mit den eingestellten Parametern kurz vorgestellt werden.

Bestimmung der Polymerfilmdicken

Die Schichtdicke der Filme wurde mit einem Oberflächen-Profilometer (Dektak 6M, Veeco Instruments Inc., Woodbury, NY, AG Prof. Knoll im MPI-P) vermessen. Hier-

zu wurde mittels einer Kanüle ein Kratzer in den Polymer-Film gemacht, der durch die unterschiedliche Härte von Glas und Polymer bis zur Oberfläche des Deckgläschens reicht, ohne dieses zu beschädigen. Die Probe kann mittels eines Präzisions-Scantisches in einem Bereich von $50 \times 30 \mu\text{m}^2$ verfahren werden, während die Oberfläche durch einen Tastarm (ähnlich dem eines Rasterkraft-Mikroskops) abgetastet wird. Dieser Taster ist mechanisch mit einem Differentialtransformator (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT) verbunden, der ein elektrisches Signal, proportional zur Höhenänderung der Oberfläche, nach Umwandlung in einem ADC an einen Computer übergibt. Das so erhaltene Oberflächen-Profil kann mit der mitgelieferten kommerziellen Software ausgewertet werden.

Zur systematischen Bestimmung der Schichtdicken als Funktion von Konzentration und Rotationsgeschwindigkeit wurden PMMA-Lösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt. Als Lösemittel wurden Toluol und Chloroform verwendet. Die Konzentration c_0 der Polymerlösung wurde in 5 Stufen (2 g/L, 6 g/L, 10 g/L, 20 g/L und 30 g/L) erhöht. Da nicht nur das Lösemittel und die Konzentration für die Dicke der Filme entscheidend ist, sondern auch die Rotationsgeschwindigkeit v_{rot} des Spin-Coaters, wurde diese von 1000 U/min bis 6000 U/min variiert. Die Filme der Konzentration von 2 g/L waren für eine Messung zu dünn und werden daher nicht weiter betrachtet. Die Schichtdicke der Filme wurde im Zentrum des Deckgläschens bestimmt, da dies auch die Stelle der späteren Einzelmoleküluntersuchungen ist. Es wurde beobachtet, dass die Filmdicke zum Rand des Deckgläschens hin um durchschnittlich etwa 20% abnahm.

Abbildung 4.2 fasst die Ergebnisse zusammen. In Teil (a) sind die durchschnittlichen Polymerfilmdicken der verschiedenen PMMA/Toluol-Konzentrationen als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit v_{rot} dargestellt. Die Schichtdicke d nimmt mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit ab, wobei der Grad der Abnahme mit steigender Konzentration zunimmt. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist der Trend, dass die Polymerfilme mit zunehmender Konzentration immer dicker werden. Die Daten lassen sich in guter Näherung durch ein Potenzgesetz beschreiben:

$$d \propto c_0^\alpha \cdot v_{rot}^{-\beta} \quad , \quad (4.1)$$

4 Proben und Probenpräparation

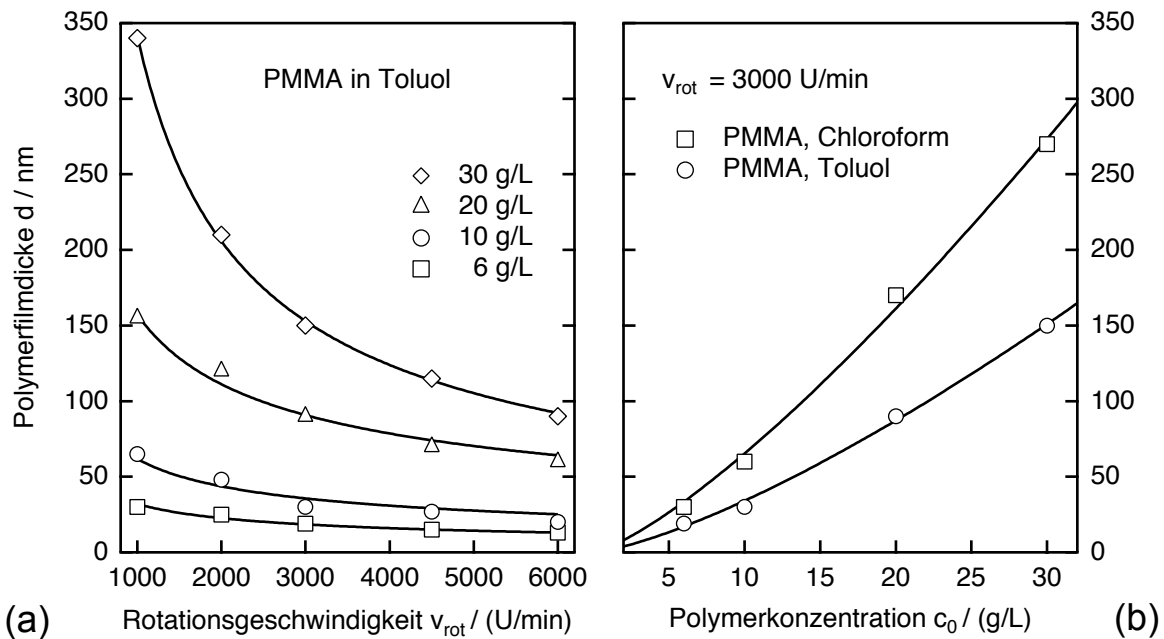


Abbildung 4.2: (a) Gemessene Schichtdicke d der Polymerfilme als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit v_{rot} und der Konzentration c_0 von PMMA in Toluol. Die Daten lassen sich durch ein Potenzgesetz nach Gl. 4.1 beschreiben (durchgezogene Linien). (b) Gemessene Schichtdicke der Polymerfilme als Funktion der Konzentration c_0 für PMMA in Toluol (○) und Chloroform (□) bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit von $v_{rot} = 3000$ U/min. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen nach Gl. 4.1 dar.

wobei der Proportionalitätsfaktor sowohl von dem untersuchten Polymer/Lösemittel-System als auch von den verwendeten Geräten/Materialien abhängt [145–148]. Für die Messreihe aus Abbildung 4.2 (a) erhält man β -Werte im Bereich von 0.5–0.7, wobei der Mittelwert von $\langle \beta \rangle = 0.58 \pm 0.12$ mit den Ergebnis der Experimente von Walsh et al. im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmt ($\beta_{Walsh} = 0.51$) [148].

Der Einfluss des Dampfdruckes P des Lösemittels auf die resultierende Schichtdicke wurde durch eine zweite Messreihe untersucht. Als alternatives Lösemittel wurde Chloroform verwendet, dessen Dampfdruck um einen einen Faktor von ≈ 7 höher ist als der von Toluol⁸. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 (b) dargestellt. Die Schichtdicken der PMMA-Filme in den Lösemitteln Toluol und Chloroform wurden als Funktion der Konzentration bei einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit von $v_{rot} = 3000$ U/min bestimmt. Ein Anpassung der Kurven nach Gl. 4.1 liefert ähnliche Potenzgesetz-Koeffizienten von $\alpha_{Toluol}^{3000} = 1.4$ und $\alpha_{CHCl_3}^{3000} = 1.3$, die mit Werten aus früheren Experimenten gut übereinstimmen [147, 148]. Der zuvor festgestellte Trend,

⁸ $P_{Toluol}^{20^\circ C} = 29$ hPa. $P_{CHCl_3}^{20^\circ C} = 211$ hPa.

dass die Schichtdicke mit steigender Konzentration zunimmt wird in beiden Lösemitteln deutlich sichtbar. Die mittlere Schichtdicke des Polymerfilms aus Chloroform ist dabei deutlich größer als aus Toluol. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der niedrigere Dampfdruck des Toluols: während des Spin-Coatings bleibt der PMMA-Film in Toluol länger flüssig als in Chloroform, so dass eine grössere Menge an Polymer über den Rand des Deckgläschens geschleudert wird.

5

Ensemblecharakterisierung

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung und Charakterisierung der Rylendiimide im Ensemble. Im ersten Teilabschnitt werden die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe in Toluol und in einem PMMA-Film miteinander verglichen. Weiterhin wird der Einfluss eines zweiten Rylenfarbstoffes, dem PDI, untersucht, wenn dieser durch einen kurzen Abstandshalter mit dem TDI verknüpft wird. In dem darauf folgenden Abschnitt werden die Experimente zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute am Beispiel des Terrylendiimids besprochen, wobei der Vergleich zweier Standards im Vordergrund steht. Neben der Quantenausbeute spielt auch die Fluoreszenzlebensdauer eine entscheidende Rolle für die erfolgreiche Durchführung von Einzelmolekülexperimenten bei Raumtemperatur. Die Messungen der Fluoreszenzabklingkurven durch zeitaufgelöstes Zählen einzelner Photonen (TCSPC, siehe Abschnitt 3.3.4) werden im dritten Abschnitt beschrieben. Abgeschlossen wird das Kapitel mit Experimenten zur Photostabilität und einer Zusammenfassung der Ergebnisse.

5.1 Spektrale Charakterisierung

Alle in diesem Abschnitt dargestellten Absorptionsspektren wurden mit einem handelsüblichen Zweistrahl-Absorptionsspektrometer Omega 20 der Firma *Bruins Instruments* (Deutschland) aufgenommen. Die Emissionsspektren wurden, bis auf die der Quater-rylendiimide, alle mit einem Fluoreszenzspektrometer *FluoroMax-2* (Instruments S.A., Jobin Yvon-Spex Division, New Jersey) gemessen; für die Farbstoffe QDI und QDI-6Br konnten mit diesem kommerziellen Gerät keine Fluoreszenzspektren mit ausreichendem Signal-zu-Rauschen Verhältnis aufgenommen werden. Der Grund hierfür liegt zum einen an der geringen Fluoreszenzquantenausbeute im Bereich von $Y_{fl} \approx 0.08$ [9], und zum anderen an der sehr geringen Quanteneffizienz des eingebauten Photodetektors in dem nahen infraroten (*near-infrared*, NIR) Spektralbereich. Daher wurde für die Messung der Spektren ein separater Küvetten-Aufbau zur kombinierten Aufnahme von Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingzeiten in Lösung realisiert, der in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt ist. Als Anregungslichtquelle wurde der in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Ti:Saphir-Laser verwendet, dessen kontinuierliches Licht (*cw*-Modus) mit einer Wellenlänge von 705 nm durch ein Objektiv (*Melles-Griot*, 10x, NA=0.2) in die Probenlösung fokussiert wurde. Das im rechten Winkel zur Anregung durch eine Linse ($f = 30$ mm) eingesammelte Fluoreszenzlicht passierte zur Abtrennung des gestreuten Laserlichts einen Langpass-Filter (HQ720LP, *Chroma Inc.*) und wurde dann mittels einer achromatischen Linse ($f = 50$ mm) auf den Eingangsspalt des Spektrographen (*SpectraPro(R) 2300i*, *Acton Research Corp.*) fokussiert. Als ortsauflösender Detektor wurde eine CCD-Kamera (SIS1-s285, *Theta System Elektronik GmbH*) verwendet.

Sämtliche Emissionsspektren wurden unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz des Photodetektors bzw. der Gitter/CCD-Kamera-Kombination des Spektrographen korrigiert.

5.1.1 Die Rylendiimide

Zur Untersuchung der spektralen Eigenschaften wurden Lösungen der Rylendiimide PDI, TDI, QDI und QDI-6Br in Toluol mit einer durchschnittlichen Konzentration von $c_{abs} \approx 10^{-7}$ mol/L (Absorption) bzw. $c_{em} \approx 10^{-8}$ mol/L (Fluoreszenz) verwendet. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen der Einzelmolekülexperimente

zu gewährleisten, wurden die Farbstoffe in hoher Konzentration ($c \approx 10^{-6}$ mol/L) in einen dicken PMMA-Film ($d \approx 300 \mu\text{m}$) eingebracht. Die Herstellung dieser Ensemble-Polymerfilme ist in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Abbildung 5.1 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der homologen Reihe in Toluol. Für PDI und TDI wurden zusätzlich die Spektren in den Ensemble-PMMA-Filmen eingezeichnet. Da die Fluoreszenzspektren in PMMA ausschließlich in dem *FluoroMax-2* vermessen wurden, konnte im Falle der Quaterrylendiimide nur ein Absorptionsspektrum in PMMA aufgenommen werden. Dargestellt sind der molare, dekadische Extinktionskoeffizient ϵ (linke Ordinate) und der Absorptionsquerschnitt σ (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Wellenzahl (untere Abszisse) und Wellenlänge (obere Abszisse). Die Umrechnung des Extinktionskoeffizienten in den Absorptionsquerschnitt erfolgte nach Gl. 2.9 [68, 69].

Für die Einzelmolekülexperimente kann σ zur Berechnung der Anregungsrate k_{12} nach Gl. 2.8 verwendet werden. Die Absorptionsspektren in PMMA und alle Emissionsspektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit auf das Maximum des Extinktionskoeffizienten der Lösungs-Spektren normiert. Da die Farbstoffkonzentration in den PMMA-Filmen nur abgeschätzt werden konnte, und die Schichtdicke innerhalb der Probe stark variierte (siehe Abschnitt 4.2.1), waren diese Absorptionsspektren für eine quantitative Analyse ungeeignet.

Absorptionsspektren

In allen Absorptionsspektren können zwei elektronische Übergänge identifiziert werden: die Bereiche $17500\text{--}24500 \text{ cm}^{-1}$ (410–560 nm) für PDI, $14000\text{--}22000 \text{ cm}^{-1}$ (450–700 nm) für TDI und $11000\text{--}19000 \text{ cm}^{-1}$ (530–900 nm) für QDI/QDI-6Br können dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang zugeordnet werden; der Bereich $\tilde{\nu} > 25000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda < 400$ nm) zeigt für alle Rylendiimide mehr oder weniger stark ausgeprägt den $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang. Die Erweiterung des π -Elektronensystems entlang der langen Molekülachse verursacht eine *bathochrome* Verschiebung von $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$. Konkret bedeutet dies eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 18975 cm^{-1} (PDI) nach 15313 cm^{-1} (TDI) bzw. 13123 cm^{-1} (QDI). Die Substitution der Wasserstoffatome in *bay*-Position im QDI-6Br hat durch den *elektronenanziehenden* Charakter der Bromatome eine *hypsochrome* Verschiebung von 122 cm^{-1} (7 nm) zur Folge.

5 Ensemblecharakterisierung

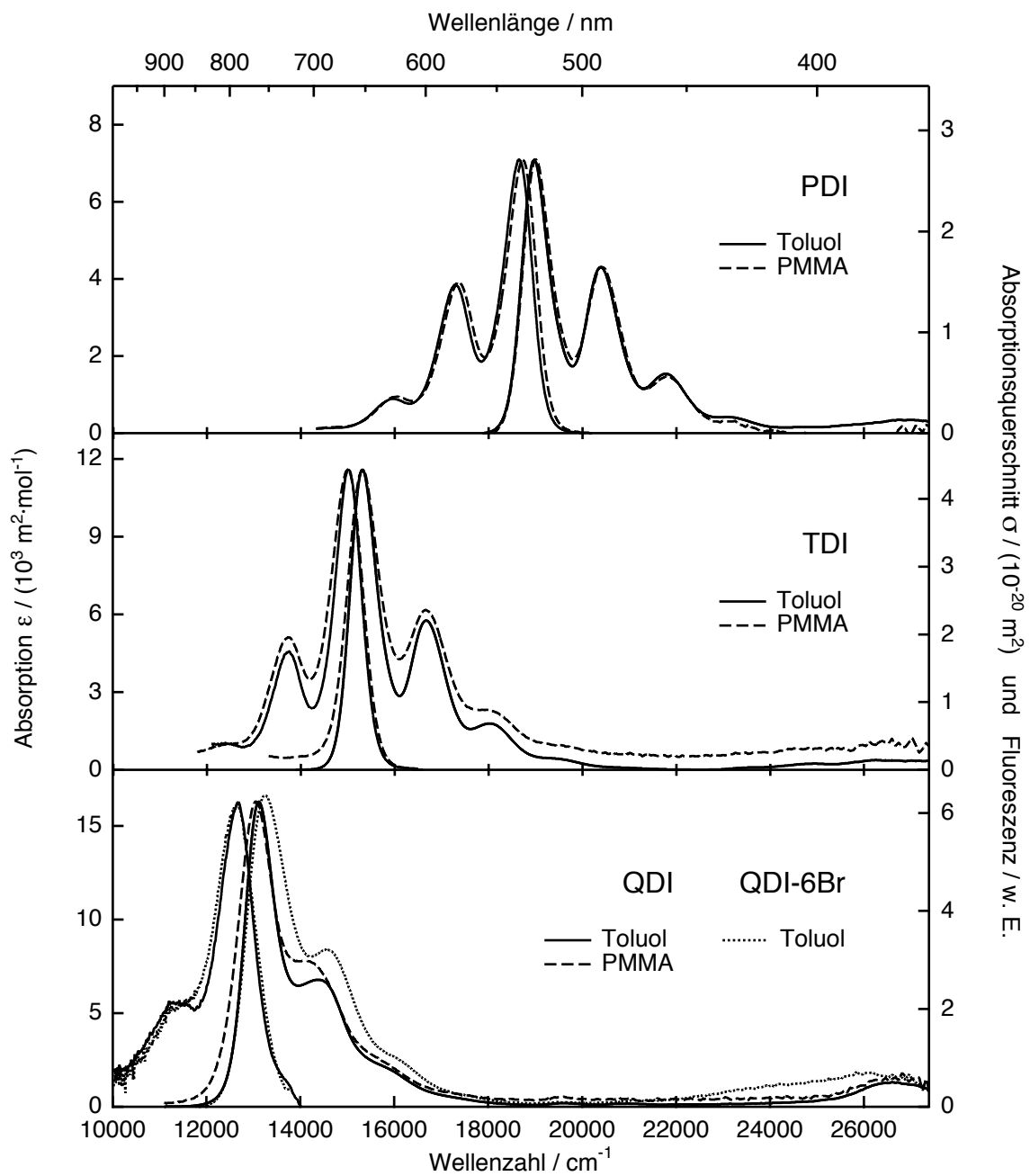


Abbildung 5.1: Absorptions- und Emissionsspektren der Rylendiimide in Toluol und PMMA. Dargestellt sind der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ (linke Ordinate) und Absorptionsquerschnitt σ (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Wellenzahl (untere Abszisse) bzw. Wellenlänge (obere Abszisse).

Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang besitzt eine vibronische Feinstruktur von drei (PDI und TDI) bzw. zwei (QDI und QDI-6Br) gut zu unterscheidenden Übergängen. Die dritte, kurzwelligste vibronische Bande des QDI und QDI-6Br ist dagegen nur noch als Schulter wahrzunehmen. Der energetische Abstand der *ersten* und *zweiten* vibronischen Bande bleibt innerhalb der homologen Reihe annähernd konstant und liegt im Bereich von $\Delta\tilde{\nu}_{12} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$. Die inhomogene Verbreiterung des intensivsten vibronischen Übergangs wurde durch die Halbwertsbreite (FWHM) charakterisiert und bleibt beim Übergang von PDI zu TDI mit $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ nahezu konstant. Eine weitere Vergrößerung des aromatischen π -Elektronensystems um eine Naphthalin-Einheit zum Quaterrylendimid hat nicht nur einen Verlust der vibronischen Feinstruktur zur Folge, sondern lässt auch die FWHM auf 845 cm^{-1} (QDI) bzw. sogar 1265 cm^{-1} (QDI-6Br) ansteigen. Die Ursache dieser starken Verbreiterung liegt zum einen in der höheren Flexibilität des aromatischen Grundgerüsts von QDI, zum anderen haben die in *bay*-Position befindlichen Brom-Atome des QDI-6Br neben einer Verringerung der Elektronendichte im aromatischen System auch eine zusätzliche Verdrillung des Molekülgerüsts zur Folge [41].

Ein weiteres Merkmal dieser homologen Reihe ist die stetige Zunahme des molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ – dementsprechend auch des Absorptionsquerschnitts σ – des intensivsten vibronischen Übergangs mit zunehmender Molekülgröße (siehe Tabelle 5.1). Um die Stärke des gesamten $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs innerhalb der homologen Reihe vergleichen zu können, wurde das Übergangsdipolmoment $|\vec{\mu}_{abs}|_n$ nach Gl. 2.7 aus den Absorptionsspektren bestimmt [63, 64, 66]. Die so erhaltenen Werte nehmen innerhalb der homologen Reihe von PDI nach QDI nahezu linear zu und sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Wie bereits erwähnt, eignen sich die in einem Ensemble-PMMA-Film aufgenommenen Absorptionsspektren nicht für eine quantitative Analyse. Die Messungen sollten vielmehr zeigen, ob die Spektren in Toluol und PMMA qualitativ übereinstimmen, und in welchem Maße Unterschiede auftreten. Die Lage der Absorptionsmaxima unterscheiden sich in PMMA und Toluol kaum: während für PDI und TDI im Rahmen der Messgenauigkeit ($\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$) kein Unterscheid festgestellt werden konnte, ist das Spektrum des QDI in PMMA zu niedrigeren Energien ($\Delta\tilde{\nu} = 85 \text{ cm}^{-1}$) verschoben. Einen deutlichen Einfluss der Matrix erkennt man in Abbildung 5.1 auf die Breite der vibronischen Banden, die vom PDI über TDI zum QDI immer deutlicher wird. Mit einer FWHM in PMMA von 743 cm^{-1} (PDI), 870 cm^{-1} (TDI) und 1106 cm^{-1} (QDI) ist nicht nur die Dif-

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Absorptionsspektren in Toluol und PMMA (Werte in Klammern). Angegeben sind die Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_i$ ($i = 1, 2, 3$) mit den zugehörigen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_i , die Halbwertsbreite des intensivsten vibronischen Übergangs FWHM($\tilde{\nu}_1$), sowie der energetische Abstand der beiden langwelligsten Übergänge $\Delta\tilde{\nu}_{12}$. Die Stärke des Absorptionsübergangs wurde durch das Absorptions-Übergangsdipolmoment $|\vec{\mu}_{abs}|_n$ charakterisiert.

Substanz	Absorption									
	$\tilde{\nu}_3$ /cm ⁻¹	ϵ_3 /m ² mol ⁻¹	$\tilde{\nu}_2$ /cm ⁻¹	ϵ_2 /m ² mol ⁻¹	$\tilde{\nu}_1$ /cm ⁻¹	ϵ_1 /m ² mol ⁻¹	FWHM($\tilde{\nu}_1$) /cm ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}_{12}$ /cm ⁻¹	$ \vec{\mu}_{abs} _n$ ^a /Debye	
PDI	21787 (21787)	1539	20408 (20408)	4303	18975 (19011)	7098	709 (743)	1433 (1398)	9.0	
TDI	18018 (17986)	1789	16667 (16667)	5766	15314 (15314)	11596	700 (870)	1353 (1353)	12.0	
QDI	— ^b	— ^b	14389 (≈ 14184)	6786	13123 (13072)	16296	845 (1106)	1265 (1113)	15.9	
QDI-6Br ^c	— ^b	— ^b	14577	8394	13245	16626	1265	1332	17.8	

^a Berechnet nach Gl. 2.7 (siehe Abschnitt 2.1.1).

^b Position und Höhe der Bande kann nicht bestimmt werden, da sie nur noch als Schulter wahrzunehmen ist (siehe Abbildung 5.1).

^c Nicht in PMMA gemessen.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Emissionsspektren in Toluol und PMMA (Werte in Klammern). Angegeben sind die Emissionsmaxima $\tilde{\nu}_i$ ($i = 1, 2, 3$), die Halbwertsbreite des intensivsten vibronischen Übergangs $\text{FWHM}(\tilde{\nu}_1)$, sowie der energetische Abstand der beiden kurzwelligsten Übergänge $\Delta\tilde{\nu}_{12}$ und die Stokes-Verschiebung.

Substanz	Emission					
	$\tilde{\nu}_1$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_2$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_3$ /cm ⁻¹	$\text{FWHM}(\tilde{\nu}_1)$ /cm ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}_{12}$ /cm ⁻¹	Stokes-Versch. /cm ⁻¹
PDI	18657 (18727)	17271 (17361)	15949 (16051)	744 (777)	1386 (1365)	319 (285)
TDI	14993 (15015)	13755 (13755)	12392 (12376)	683 (833)	1237 (1260)	321 (299)
QDI ^a	12690	11429	– ^b	921	1262	433
QDI-6Br ^a	12658	– ^c	– ^b	1064	–	587

^a Nicht in PMMA gemessen.

^b Nicht vorhanden.

^c Position und Höhe der Bande kann nicht bestimmt werden, da sie nur noch als Schulter wahrzunehmen ist (siehe Abbildung 5.1).

ferenz zu Toluol groß, sondern auch innerhalb der homologen Reihe nehmen die Unterschiede deutlich zu. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung der Fluorophore mit der PMMA-Matrix hin, die bei ausgedehnteren π -Elektronensystemen deutlicher wird.

Tabelle 5.1 fasst die wichtigsten Ergebnisse der Absorptionmessungen im Ensemble zusammen. Die ermittelten Werte in PMMA sind in Klammern hinzugefügt.

Fluoreszenzspektren

Die in Abbildung 5.1 gezeigten Emissionsspektren verhalten sich in guter Näherung als Spiegelbild der Absorptionsspektren [68]. Der energetische Abstand der beiden stärksten vibronischen Übergänge $\Delta\tilde{\nu}_{12}$ ist in allen untersuchten Chromophoren sehr ähnlich und beträgt $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$. Ebenfalls deutlich zu sehen ist der immer stärker werdende Verlust an Struktur der Spektren innerhalb der homologen Reihe von PDI zu QDI. Auffallend ist die Zunahme der generell geringen Stokes-Verschiebung. Während sie beim PDI (319 cm^{-1}) und TDI (321 cm^{-1}) noch annähernd gleich ist, vergrößert die Erweiterung des π -Elektronensystems zu den QDI-Derivaten die Stokes-Verschiebung auf 433 cm^{-1} für QDI und sogar 587 cm^{-1} für QDI-6Br. Solch eine Veränderung lässt

5 Ensemblecharakterisierung

sich mit der höheren Flexibilität und der größeren Polarisierbarkeit des aromatischen Systems erklären.

Wie bei den Absorptionsspektren erfolgt beim Wechsel von Toluol als Lösemittel zu der festen Matrix PMMA eine Verbreiterung der Emissions-Banden. Die energetische Lage bleibt weitestgehend unbeeinflusst von der Umgebung.

In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Ergebnisse der Emissionsmessungen im Ensemble zusammengefasst, wobei die in PMMA ermittelten Werte in Klammern stehen.

5.1.2 Die Diade PDI-3Ph-TDI

In Abbildung 5.2 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des Donor-Akzeptor-Paares (PDI-3Ph-TDI) und der isolierten Bestandteile PDI und TDI in Toluol dargestellt. Alle Spektren wurden auf den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des TDI normiert. Der grau markierte Bereich veranschaulicht den zur elektronischen Energieübertragung nach Förster notwendigen spektralen Überlapp [149].

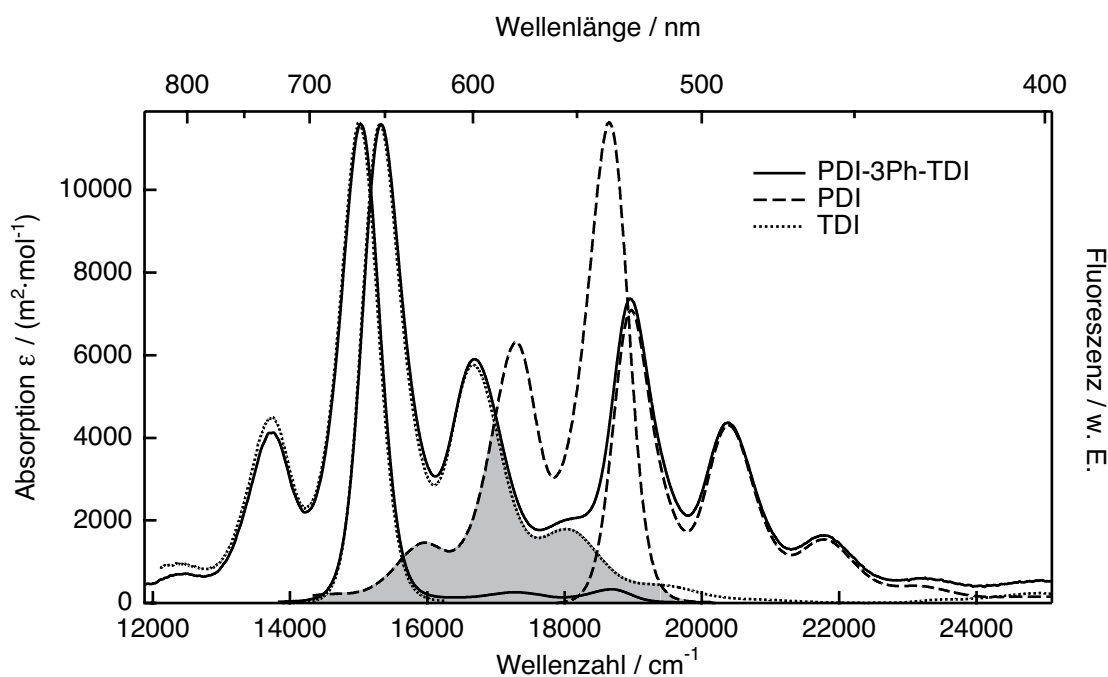


Abbildung 5.2: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der Diade PDI-3Ph-TDI in Toluol mit denen der isolierten Rylendiimide. Die graue Fläche markiert den zur Energieübertragung nach Förster notwendigen spektralen Überlapp zwischen PDI und TDI.

Das Absorptionsspektrum des PDI-3Ph-TDI zeigt deutlich die drei unterscheidbaren vibronischen Übergänge des PDI, die abgesehen von einer leichten Verbreiterung der FWHM($\tilde{\nu}_1$) von 709 cm^{-1} auf 801 cm^{-1} die gleiche spektrale Lage im Bereich von $17500\text{--}24500\text{ cm}^{-1}$ ($410\text{--}560\text{ nm}$) besitzen. Die scheinbare Verbreiterung der vibronischen Banden wird im wesentlichen durch den Überlapp von PDI- und TDI-Absorption hervorgerufen, was durch Aufaddieren der Monomer-Spektren zu einem *theoretischen* Diaden-Spektrum überprüft wurde (Daten sind nicht dargestellt). Aufgrund dieser Überlappung der Spektren sind von der TDI-Absorption nur die beiden langwelligsten Banden zu unterscheiden, deren spektrale Lage mit dem Monomer-Spektrum übereinstimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der *p*-Terphenyl-Spacer auf die spektralen Eigenschaften der Diade keinen signifikanten Einfluss hat.

Das Emissionsspektrum der Diade wurde bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommen, bei der die Absorptionswahrscheinlichkeit des TDI verglichen mit PDI nur 0.03 beträgt. Bis auf einen geringen Anteil an PDI-Fluoreszenz von $\approx 5\%$ ist ausschließlich TDI-Fluoreszenz zu beobachten, wobei die spektrale Lage, die Form und die relative Intensitäten der beiden vibronischen Übergänge unverändert bleibt. Da die Absorptionswahrscheinlichkeit des TDI bei dieser Anregungswellenlänge so gering ist, kann man davon ausgehen, dass die beobachtete TDI-Fluoreszenz aufgrund von effizientem elektronischen Energieübertrag auftritt. Die Ursache des geringen Anteils an PDI-Fluoreszenz kann anhand der Ensemblemessungen jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Vermutlich stammt die Fluoreszenz von isolierten PDI-Molekülen, an die während der Synthese kein Akzeptor angebunden wurde, oder deren Akzeptor bereits geblichen ist.

Bestimmung des Försterradius

Der Försterradius R_0 eines Donor-Akzeptor-Systems kann nach [144]:

$$R_0 = 0.0211 [\kappa^2 n^{-4} Y_{fI} J(\lambda)]^{1/6} \quad (\text{in nm}) \quad (5.1)$$

berechnet werden, wobei der Orientierungsfaktor κ^2 die relative Orientierung der beiden Chromophore zueinander angibt, und der für die PDI-TDI-Diade näherungsweise

5 Ensemblecharakterisierung

4 ist [150]. n ist der Brechungsindex der Matrix ($n = 1.49$ für PMMA) und Y_{fl} ist die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors ($PDI \approx 0.93$ [151]). Neben der Orientierung der beiden Chromophore ist der entscheidende Faktor, der die Energieübertragung erst möglich macht, der spektrale Überlapp, der durch das *Überlappungsintegral* $J(\lambda)$ quantifiziert wird (Integration der in Abbildung 5.2 grau markierten Fläche):

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} f_D^0(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad . \quad (5.2)$$

Hierbei ist $f_D^0(\lambda)$ das flächennormierte Emissionsspektrum des Donors und $\varepsilon_A(\lambda)$ die molare dekadische Extinktion der Akzeptor-Absorption, beides in Abhängigkeit der Wellenlänge. Der Wert des Überlappungsintegrals in Toluol wurde zu $J(\lambda) = 2.8 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Für die Matrix PMMA kann $J(\lambda)$ nicht ermittelt werden, da der Extinktionskoeffizient $\varepsilon_A(\lambda)$ nicht bestimmt werden konnte. Der Energietransfer eines Donor-Akzeptor-Systems kann durch die Transfer-Zeit bzw. -Effizienz

$$\tau_{EET}^{-1}(r) = k_{EET}(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{bzw.} \quad (5.3)$$

$$E_{EET}(r) = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (5.4)$$

charakterisiert werden. Für die Diade PDI-3Ph-TDI errechnet sich der Försterradius zu $R_0 = 7.6 \text{ nm}$, was bei einem Abstand der Schwerpunkte der beiden Chromophore von $r = 2.8 \text{ nm}$ eine Transfer-Zeit von $\tau_{EET} \approx 9 \text{ ps}$ und eine Transfer-Effizienz von $E_{EET} = 0.998$ ergibt. Als Fluoreszenzlebensdauer des Donors wurde die in Abschnitt 5.3 bestimmte Fluoreszenzabklingzeit des PDI in Toluol von $\tau_D = 3.68 \text{ ns}$ verwendet.

Da Untersuchungen zum Energietransfer-Verhalten von Diaden der homologen Reihe Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein werden, sind in Tabelle 5.3 die Förster-Radien R_0 der möglichen Chromophoren-Paare für zwei unterschiedliche Orientierungsfakto-

Tabelle 5.3: Förster–Radien von Diaden aus der homologen Reihe für zwei unterschiedliche Orientierungsfaktoren κ^2 in Toluol.

Donor	Akzeptor	Förster–Radius R_0 /nm	
		$\kappa^2 = 2/3$	$\kappa^2 = 4$
PDI	TDI	5.6	7.6
PDI	QDI	4.6	6.2
TDI	QDI	7.2	9.7

ren aufgelistet. Für die kollineare Anordnung von Donor und Akzeptor beträgt $\kappa^2 = 4$; für eine willkürliche Orientierung in einer Lösung, unter der Annahme, dass sich die Moleküle frei bewegen können, nimmt κ^2 im Mittel einen Wert von $2/3$ an.

5.2 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} , die als farbstoffspezifische Größe ein Maß für die Güte eines Fluorophors darstellt, entspricht der Wahrscheinlichkeit dafür, dass das angeregte Farbstoffmolekül durch Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt. Da bei den Einzelmolekülexperimenten jedes emittierte bzw. detektierte Photon zählt, ist Y_{fl} nahe 1 wünschenswert.

Da die absolute Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von einem hohen experimentellen Aufwand begleitet wird, bedient man sich sog. *Standards*, deren absolut bestimmte Y_{fl} in der Literatur zu finden ist. Durch einfache Experimente lässt sich nun die Fluoreszenzquantenausbeute des gesuchten Farbstoffes durch Vergleich der Fluoreszenzintensitäten relativ zu diesem Standard bestimmen. Im folgenden wird nun die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von TDI und der Diade PDI-3Ph-TDI beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung der Versuche findet sich in [152].

5.2.1 Terrylendiimid (TDI)

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von TDI wurden zwei verschiedene Referenzsubstanzen gewählt, Cresylviolett (*Acros Organics*, Belgien) und ATTO-647N (Derivat mit freier Carboxyl-Gruppe, *ATTO-TEC GmbH*, Siegen), deren Strukturfor-

5 Ensemblecharakterisierung

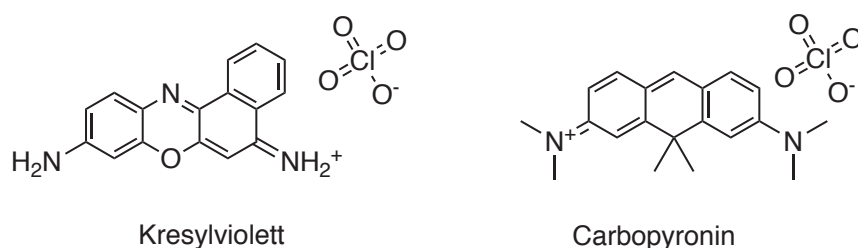


Abbildung 5.3: Strukturformeln der verwendeten Referenzsubstanzen zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute: Kresylviolett und das Grundgerüst Carbopyronin des Farbstoffes ATTO-647N⁹. Beide liegen in Form ihrer Perchlorat-Salze vor.

meln in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Beide Substanzen gehören zu der Gruppe der ionischen Farbstoffe und liegen in Form ihrer Perchlorat-Salze vor. Der klassische Standard für langwellig emittierende Farbstoffe im Wellenlängenbereich um 600 nm ist Kresylviolett mit einer Fluoreszenzquantenausbeute in Methanol von 0.54 [144, 153]. Da aber dessen Fluoreszenz im Vergleich zu TDI um 46 nm zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist, stellt es für unsere Zwecke nicht die optimale Referenz dar. Der Farbstoff ATTO-647N ist die bessere Wahl, da er nahezu im gleichen Wellenlängenbereich wie TDI fluoresziert. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde von der Firma ATTO-TEC nach dem *Thermal-Blooming*-Verfahren [154, 155] absolut zu 0.88 [156] in Ethanol bestimmt.

Prinzipiell kann man die Fluoreszenzquantenausbeute einer Probe (Y_{fl}^P) nach [144] mit Hilfe folgenden Zusammenhangs bestimmen:

$$Y_{fl}^P = Y_{fl}^{St} \cdot \frac{I_P}{I_{St}} \cdot \frac{A_{St}}{A_P} \cdot \frac{n_P^2}{n_{St}^2}, \quad (5.5)$$

wobei die *integrale Fluoreszenzintensität* (gesamte Fläche unter dem korrigierten Emissionsspektrum) der Probe (I_P) und der Referenzsubstanz (I_{St}) bei gleicher Anregungswellenlänge bestimmt wird. Y_{fl}^{St} ist hierbei die absolut bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute der Referenzsubstanz. Der Einfluss verschiedener Lösemittel auf die Messung eines Absorptionsspektrums wird durch die beiden Brechungsindizes (n_P und n_{St}) berücksichtigt [144]. Zusätzlich können Konzentrationseffekte wie Reabsorption zu einer Verfälschung der Messungen führen [144, 157]. Diese werden ausgeschlossen bzw. vernachlässigbar klein, indem man die oben beschriebene Prozedur für mehrere

⁹ Genaue Strukturformel war zum Abgabetermin der Dissertation noch nicht veröffentlicht.

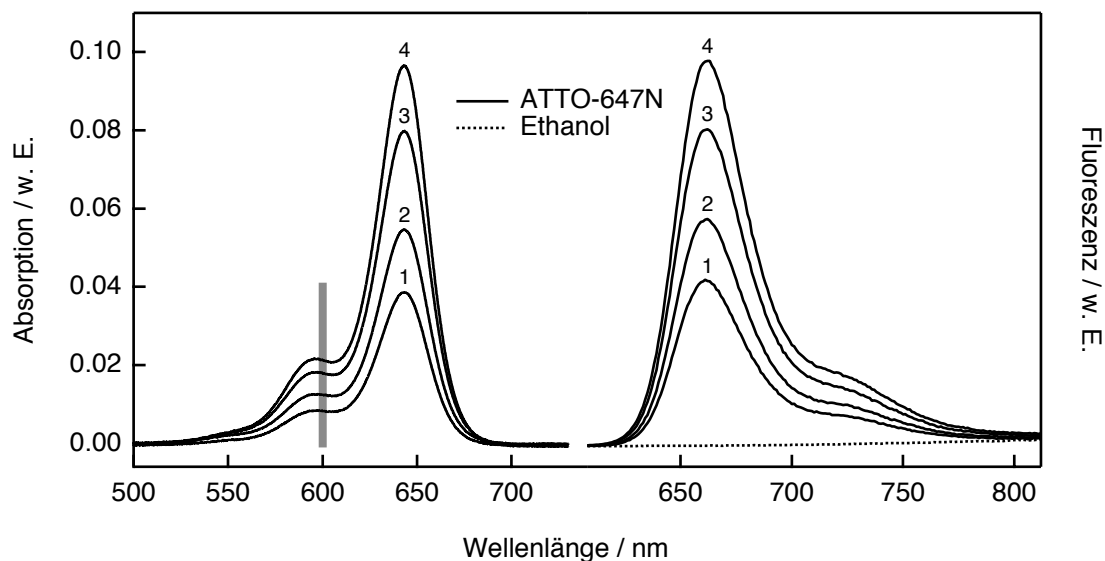


Abbildung 5.4: Absorptions- und Emissionsspektren für 4 verschiedene Konzentrationen von ATTO-647N in Ethanol ($c_1 = 2.8 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_2 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_3 = 5.7 \cdot 10^{-7}$ mol/L und $c_4 = 6.9 \cdot 10^{-7}$ mol/L). Das Emissionsspektrum des reinen Ethanols (c_0) ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Die Skalierung der Abszisse entspricht dem Integrationsbereich zur Berechnung der integralen Fluoreszenzintensität $I_{P,St}$. Der graue Balken markiert die Anregungswellenlänge von 600 nm.

Konzentrationen durchführt. Der Wert der Absorption sollte maximal $A \approx 0.05$ bei der entsprechenden Anregungswellenlänge bzw. $A \approx 0.1$ im Maximum des Absorptionsspektrums betragen.

In Abbildung 5.4 sind exemplarisch die Absorptionsspektren (linker Teil) und die entsprechenden Emissionsspektren (rechter Teil) für 4 verschiedene Konzentrationen des ATTO-647N-Farbstoffs in Ethanol dargestellt. Die Anregungswellenlänge, in der Abbildung durch einen grauen Balken gekennzeichnet, wurde zu $\lambda_{ex} = 600$ nm gewählt, da bei dieser Wellenlänge alle Farbstoffe eine hinreichend hohe Absorption zeigten und die Emission nahezu vollständig detektiert wurde. Zusätzlich wurde das reine Lösemittel, in diesem Fall Ethanol, vermessen, was im untersuchten Wellenlängenbereich keine Absorption besitzt und auch bei einer Anregung von 600 nm keine Emission zeigt. Das vorhandene stetige Ansteigen des Ethanol-Fluoreszenzspektrums (gepunktete Kurve) in Abbildung 5.4 zu hohen Wellenlängen lässt sich durch die Korrektur für die wellenlängenabhängige Quanteneffizienz des Detektors erklären.

Trägt man nun die integrale Fluoreszenzintensität als Funktion der Absorption auf,

5 Ensemblecharakterisierung

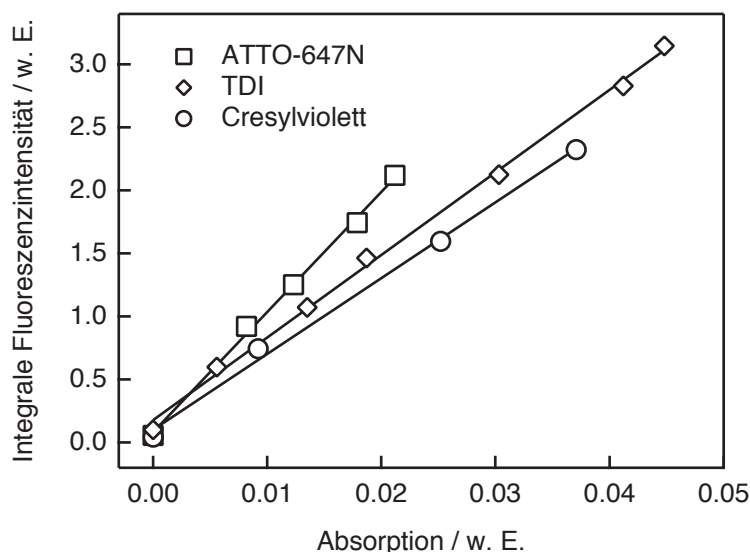


Abbildung 5.5: Integrale Fluoreszenzintensität von ATTO-647N in Ethanol (\square), TDI in Toluol (\diamond) und Cresylviolett in Methanol (\circ) als Funktion der Absorption für verschiedene Konzentrationen. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen sind in Tabelle A.1 zu finden. Die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl}^P ist proportional zu der Steigung der Kurven m_P und wurde mit Gl. 5.6 berechnet.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Fluoreszenzquantenausbeuten relativ zu den entsprechenden Standards.

Referenzsubstanz	Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl}		
	TDI	ATTO-647N	Cresylviolett
ATTO-647N	0.73 ± 0.04	0.88^a	0.53 ± 0.04
Cresylviolett	0.72 ± 0.04	0.87 ± 0.04	0.54^b

^a Aus [156]. ^b Aus [153].

sollte sich idealerweise ein linearer Zusammenhang ergeben, wie in Abbildung 5.5 auch zu erkennen ist. Aus einer linearen Anpassung dieser Auftragung lässt sich nun direkt mit Hilfe von Gl. 5.6 aus der ermittelten Steigung (m_P bzw. m_{St}) die Fluoreszenzquantenausbeute berechnen:

$$Y_{fl}^P = Y_{fl}^{St} \cdot \frac{m_P}{m_{St}} \cdot \frac{n_P^2}{n_{St}^2} \quad (5.6)$$

Da die einzelnen Absorptionsmessungen in diesem niedrigen Konzentrationsbereich von $\approx 10^{-7}$ mol/L mit einem hohen relativen Fehler behaftet sind [63], werden durch

die konzentrationsabhängigen Messungen Ausreißer in den Werten der Absorption leichter erkannt. Weiterhin können durch die Verwendung zwei verschiedener Standards mittels einer Kreuz-Kalibrierung die Literaturwerte der Fluoreszenzquantenausbeuten bzw. das Verfahren selbst überprüft werden. Tabelle 5.4 fasst die so erhaltenen Werte der Fluoreszenzquantenausbeuten zusammen. Ebenfalls enthalten sind die Literaturwerte der beiden Standards. Als erstes wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, dass die Werte mit 0.53 für Cresylviolett bzw. 0.87 für ATTO-647N im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die Fluoreszenzquantenausbeute des TDI wurde zu $Y_{fl} \approx 0.73$ bestimmt. Ein niedrigerer Wert, verglichen mit dem niedrigeren Homologen PDI ($Y_{fl} \approx 0.93$) [151], war zu erwarten, da durch die energetisch tiefer liegenden elektronischen Zustände des TDI ein grösserer Anteil an strahlungslosen Desaktivierungsprozessen möglich ist [158–160].

5.3 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer

Zur Bestimmung der Ensemble-Fluoreszenzlebensdauern in Lösung wurde ein Küvetten-Aufbau realisiert, wie er in Abbildung 3.11 dargestellt ist. Als Anregungslichtquelle wurde der in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Ti:Saphir-Laser verwendet, der neben der Durchstimbarkeit in einem relativ großen Wellenlängenbereich (siehe Abbildung 3.3) die notwendigen kurzen Pulsdauern im Bereich von $\tau_p = 120\text{--}400$ fs bietet. Die Wiederholfrequenz der Laserpulse konnte mit Hilfe eines Puls-Selektors (*pulse-picker*) auf die benötigte Rate eingestellt werden (siehe Abschnitt 3.1.3) und sollte mindestens das fünf-fache der Fluoreszenzabklingzeit betragen. Für PDI und TDI wurde ein Wert von 7.6 MHz und für QDI ein Wert von 76 MHz eingestellt, was ein vollständiges Abklingen der Fluoreszenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen erlaubt. Die Anregungswellenlänge betrug für PDI und TDI 460 nm und für QDI 705 nm. Aufgrund der verschiedenen Laserwellenlängen kamen unterschiedliche Anregungs- und Emissionsfilter zum Einsatz. Für die Wellenlänge von 460 nm wurde ein Bandpassfilter E460SPUV (*Chroma Inc.*) und eine Kombination aus zwei Langpassfiltern gewählt, 530ALP (*Omega*) und LP01-633- RU, *Semrock*). Im Falle von 705 nm Anregungslicht wurde ein Bandpassfilter z705/10x (*Chroma Inc.*) und ein Langpassfilter HQ705LP (*Chroma Inc.*) gewählt.

In Abbildung 5.6 sind die Abklingkurven und die jeweiligen Fit-Kurven für die Rylene-

5 Ensemblecharakterisierung

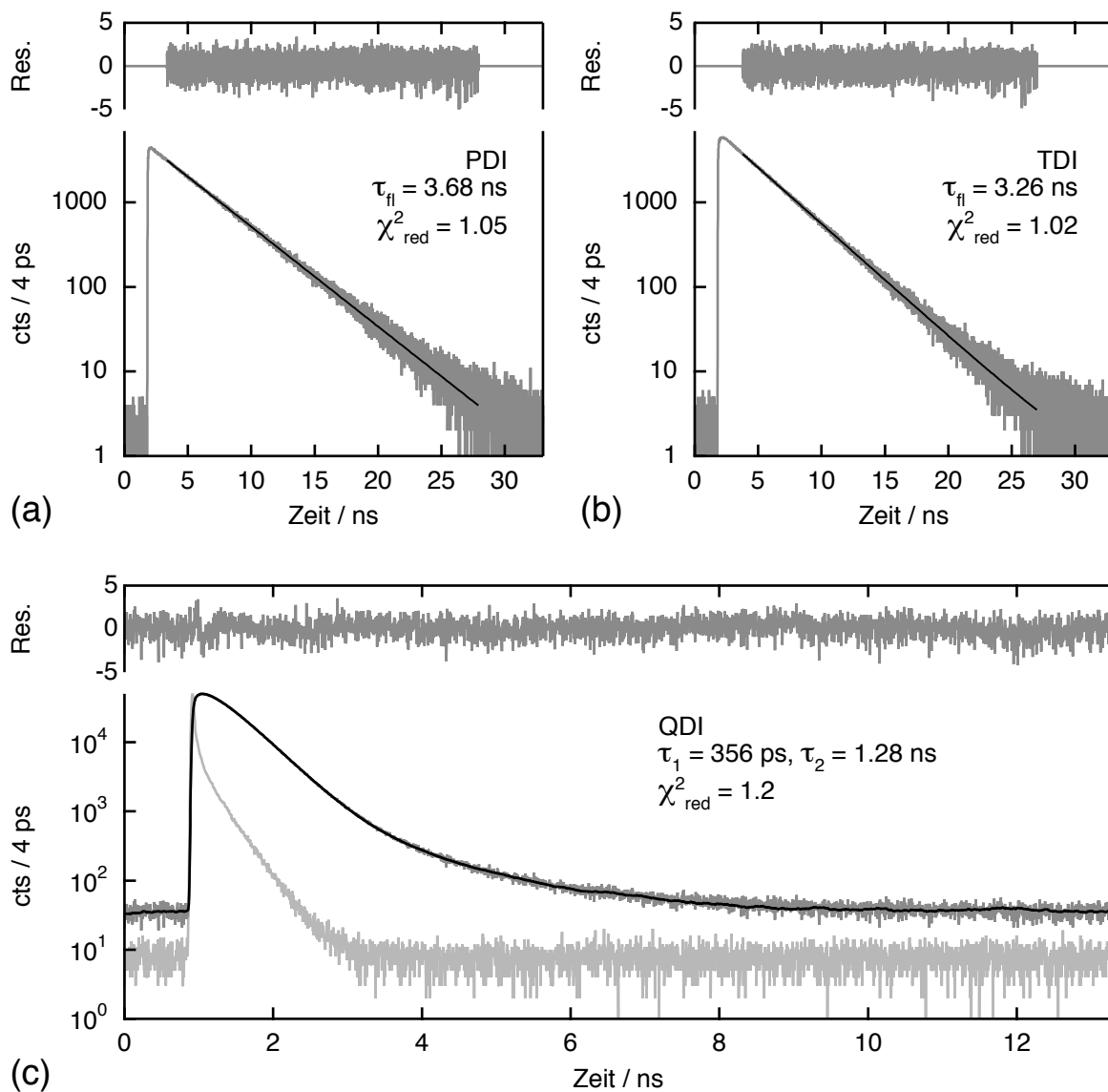


Abbildung 5.6: Fluoreszenzabklingkurven der Rylendiimide in Toluol. Ein *tail fit* mit einer einfach exponentiell abfallenden Funktion liefert eine Fluoreszenzlebensdauer für (a) PDI von 3.68 ns und (b) TDI von 3.26 ns. (c) Für QDI lieferte eine Anpassung nach Gl. 5.8 die Fluoreszenzlebensdauern $\tau_1 = (356 \pm 2) \text{ ps}$ und $\tau_2 = (1.28 \pm 0.01) \text{ ns}$. Die Instrumentenfunktion (hellgraue Kurve) des Aufbaus ist ebenfalls eingezeichnet ($\Delta t = 40 \text{ ps}$).

diimide dargestellt. Oberhalb der Abklingkurven sind die Residuen – also die Differenz der Messwerte d_i und der angepassten Funktion f_i – eingezeichnet, aus denen sich zur

Quantifizierung der Güte des Fits das χ_{red}^2 berechnen lässt [119]:

$$\chi_{red}^2 = \nu^{-1} \sum_i^N \frac{(d_i - f_i)^2}{d_i} \quad \text{mit} \quad \nu = N - p \quad . \quad (5.7)$$

Hierbei bezeichnet N die Gesamtanzahl an Datenpunkten und p die Anzahl an verwendeten Fit-Parametern.

PDI (Teil (a)) und TDI (Teil (b)) zeigen einen einfach exponentiellen Zerfall mit den Fluoreszenzlebensdauern von 3.68 ns (PDI) bzw. 3.26 ns (TDI) bei einem χ_{red}^2 von 1.05 bzw. 1.02. Aufgrund der im Vergleich zur FWHM der *IRF* langen Fluoreszenzabklingzeit konnte auf eine Entfaltungsroutine verzichtet werden. Beim QDI dagegen (Teil (c) der Abbildung 5.6) konnten nur zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden, wenn eine Kurvenanpassung nach

$$I_{fl}(t) = \left[\sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \otimes IRF(t + \Delta t) + B_{ges} \quad (5.8)$$

durchgeführt wurde, indem die gemessene *IRF* mit der Modellfunktion, die sich aus einer Summe von mehreren Exponential-Funktionen zusammensetzen kann, gefaltet und an die Fluoreszenzabklingkurve angepasst wurde. Weitere Parameter sind die zeitliche Verschiebung der *IRF* zur Fluoreszenzabklingkurve Δt und die Berücksichtigung eines Hintergrunds B_{ges} . Die zeitliche Verschiebung der *IRF* resultiert aus den Laufzeitunterschieden der Elektronen in der SPAD, die aufgrund der Wellenlänge der auftreffenden Photonen unterschiedliche Energien besitzen und somit auch unterschiedliche Zeit benötigen, um detektiert zu werden [144]. Als Hintergrundparameter wurde $B_{ges} = n \cdot IRF + B_{Probe} + B_{IRF}$ verwendet, wobei zur Berücksichtigung von Streulicht-Untergrund ein variabler Anteil der *IRF* ($n \cdot IRF$) verwendet wurde. Die durch Verunreinigungen in der Proben- und *IRF*-Lösung verursachten Hintergrundbeiträge wurden mit B_{Probe} bzw. B_{IRF} berücksichtigt.

Der bestmögliche Fit ($\chi_{red}^2 = 1.2$) an die experimentellen Daten des QDI wurde durch eine doppelt-exponentielle Modellfunktion erzielt, was die beiden Abklingzeiten

$\tau_1 = (356 \pm 2)$ ps und $\tau_2 = (1.28 \pm 0.01)$ ns lieferte. Da im Absorptionsspektrum der Lösung nur das QDI identifiziert werden konnte, wird die Bildung eines Photoproduktes ausgeschlossen. In diesem Fall sollte durch die Reaktion mit Sauerstoff das aromatische π -System verkleinert werden, was eine Verschiebung der Absorption zu höheren Energien zur Folge hätte. Geht man davon aus, dass sich in der Probenlösung nur Quaterrylendiimid befindet, müssen sich bei den QDI-Molekülen mit τ_2 entweder die strahlende Rate k_{rad} oder die nichtstrahlende Rate k_{nr} deutlich verringern. Eine Erklärung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

5.4 Stabilität der Farbstofflösungen

Die chemische, thermische und photochemische Stabilität eines Farbstoffes spielt für viele industrielle Anwendungen eine besonders wichtige Rolle und stellt in der Herstellung von neuen Farbstoffen eine große Herausforderung dar. Um die Stabilität von Farbstofflösungen der Rylendiimid-Reihe zu untersuchen und zu charakterisieren, wurde die optische Dichte (OD) bzw. Absorption frisch hergestellter Lösungen mehrere Tage lang aufgezeichnet.

In Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengefasst. Teil (a) zeigt die Veränderung der OD der Rylendiimide PDI, TDI und QDI in Toluol sowie des QDI in Chloroform über einen Messzeitraum von 21 Tagen. Die Konzentrationen der Lösungen lagen in einem Bereich von $5-7 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Während die Absorption von PDI und TDI in Toluol im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant blieb, fiel die OD der QDI/Toluol-Lösung von einem Anfangswert von 0.79 auf 0.35 ab, und ein grünlicher Feststoff fiel aus. Die spektrale Lage, der energetische Abstand und die FWHM der beiden intensivsten vibronischen Übergänge veränderten sich nicht (auf die Darstellung der Spektren wurde verzichtet). Nach Lösen des QDIs in dem stärker polaren Lösemittel Chloroform blieb die optische Dichte über den gesamten Zeitraum konstant 0.79. Es wird daher angenommen, dass sich in Toluol Molekül-Aggregate gebildet haben, und das QDI als *Pigment* ausgefallen war. Chloroform dagegen ist für QDI ein besseres Lösemittel als Toluol und verhindert somit die Aggregation der Farbstoffmoleküle. Die verstärkte Bildung von photochemisch modifizierten QDI-Molekülen kann nahezu ausgeschlossen werden, da diese sich in den Absorptionsspektren deutlich unterscheiden sollten.

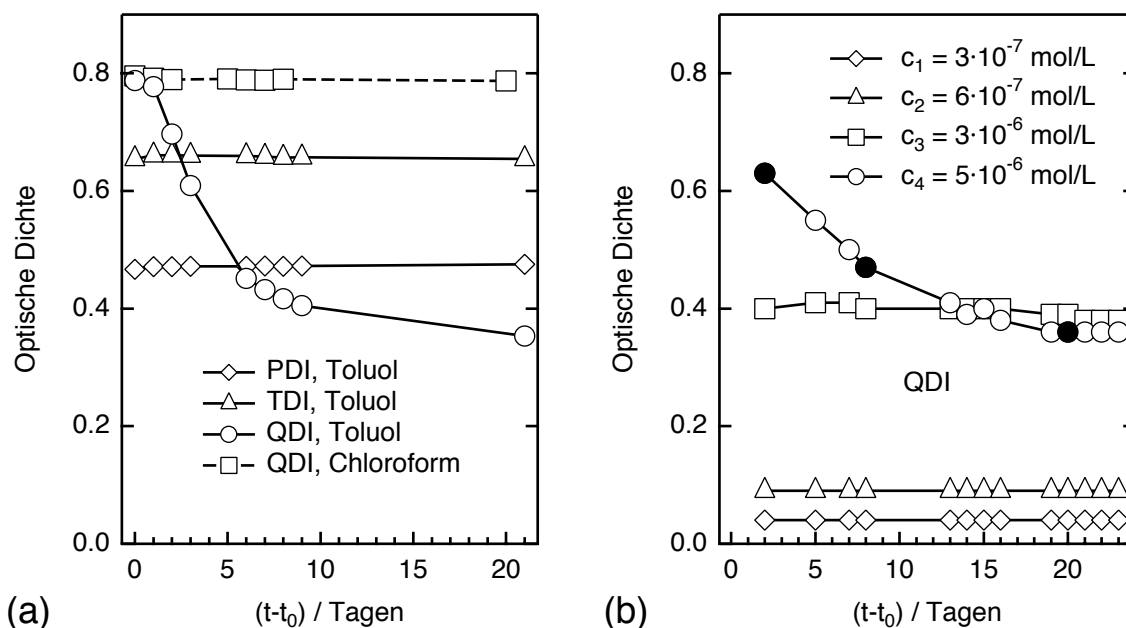


Abbildung 5.7: Stabilität der Rylendiimide in Lösung. (a) Zeitabhängigkeit der Optischen Dichte von PDI (\diamond), TDI (\triangle) und QDI (\circ) in Toluol, sowie QDI in Chloroform (\square). Die Konzentrationen der Lösungen zum Zeitpunkt der Herstellung t_0 betragen $\approx 7 \cdot 10^{-6}$ mol/L für PDI, $\approx 6 \cdot 10^{-6}$ mol/L für TDI und $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L für QDI in Toluol sowie Chloroform. (b) Zeitabhängigkeit der Optischen Dichte von QDI in Toluol als Funktion der Konzentration. An drei Tagen (\bullet) wurden von der Lösung mit der höchsten Ausgangskonzentration Fluoreszenzabklingkurven gemessen, die in Abbildung 5.8 dargestellt sind.

Da die Bildung von Aggregaten konzentrationsabhängig sein sollte, wurden vier Lösungen von QDI in Toluol unterschiedlicher Konzentration angesetzt, und ihre Absorption über einen Zeitraum von 21 Tagen gemessen. In Abbildung 5.7 (b) ist die optische Dichte der vier Lösungen mit den Konzentrationen $c_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ mol/L (\diamond), $c_2 = 6 \cdot 10^{-7}$ mol/L (\triangle), $c_3 = 3 \cdot 10^{-6}$ mol/L (\square) und $c_4 = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L (\circ) als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die OD der am höchsten konzentrierten Lösung c_4 eine ähnlich starke Abnahme zeigt wie die QDI-Lösung aus Teil (a). Nach 18 Tagen war die Absorption auf einen konstanten Wert von 0.36 abgefallen, der einer Konzentration von $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ mol/L entspricht. Die niedriger konzentrierten Lösungen (c_1 – c_3) dagegen zeigten nur verhältnismäßig geringe Schwankungen in der Absorption, wobei die stärksten Veränderungen in der Lösung c_3 auftraten. Ab einer Konzentration $c < 3 \cdot 10^{-6}$ mol/L ist der mittlere Abstand der QDI-Moleküle vermutlich so groß, dass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Aggregaten gering ist. Somit stellt diese Konzentration die Löslichkeitsgrenze der QDI-Moleküle in Toluol dar.

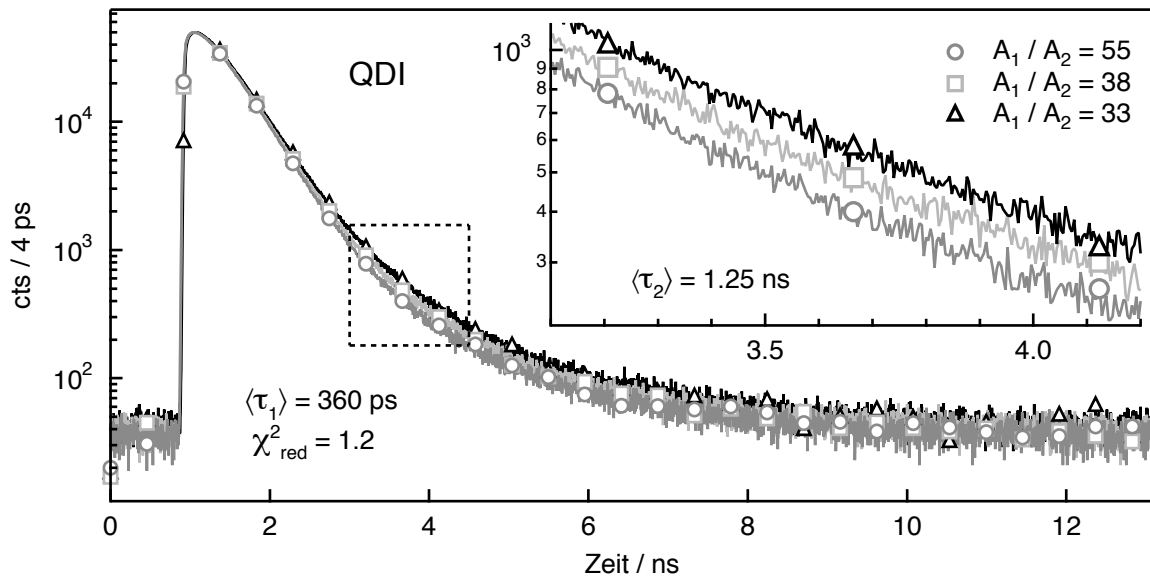


Abbildung 5.8: Fluoreszenzabklingkurven einer QDI/Toluol-Lösung an verschiedenen Tagen aufgenommen. Die Optische Dichte der Lösungen nahm von 0.63 (\circ) über 0.47 (\square) nach 0.36 (\triangle) ab (in Abbildung 5.7 mit \bullet) gekennzeichnet. Die Anpassung nach Gl. 5.8 mit einer doppelt-exponentiellen Zerfall lieferte die Fluoreszenzlebensdauern $\tau_1 = 356 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 1.28 \text{ ns}$ (\circ), $\tau_1 = 356 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 1.21 \text{ ns}$ (\square), sowie $\tau_1 = 376 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 1.26 \text{ ns}$ (\triangle). Das Amplitudenverhältnis A_1/A_2 nimmt analog zur OD ab.

Obwohl keine spektrale Verschiebung in der Absorption der Lösung c_4 beobachtet werden konnte, wurden an drei Tagen (Zeitpunkte sind in Abbildung 5.7 mit \bullet) gekennzeichnet) Fluoreszenzabklingkurven gemessen, die in Abbildung 5.8 gezeigt werden. Die Fluoreszenzphotonen wurden dabei solange aufgezeichnet, bis im Maximum der Abklingkurve 50000 Photonen gezählt wurden. Um ein gutes Fit-Ergebnis zu erzielen, mussten alle drei Zerfallskurven mit einer doppelt-exponentiellen Funktion nach Gl. 5.8 angepasst werden. Im Folgenden werden die QDI-Moleküle mit den mittleren Fluoreszenzlebensdauern $\langle \tau_1 \rangle = 360 \text{ ps}$ und $\langle \tau_2 \rangle = 1.25 \text{ ns}$ durch die Bezeichnungen QDI₁ und QDI₂ unterschieden. Während die Zerfallszeiten mit abnehmender optischen Dichte im Rahmen des Messfehlers konstant blieben, verringerte sich die relative Amplitude der beiden Zerfälle von $A_1/A_2 = 55$ (OD 0.63, \circ) auf $A_1/A_2 = 38$ (\square) zu $A_1/A_2 = 33$ (\triangle). Zur Verdeutlichung wurde ein Ausschnitt der Abklingkurven in Abbildung 5.8 vergrößert dargestellt. Aus den Messungen wird allerdings nicht ersichtlich, ob sich die Konzentration von QDI₁ (c_{QDI_1}) verringert und/oder sich die Konzentration von QDI₂ (c_{QDI_2}) erhöht. Geht man davon aus, dass sich die OD durch die Bildung von Aggregaten verringert, ist folgende Erklärung möglich: in der Lösung könnten QDI-Moleküle (QDI₂) existieren, deren aromatisches Grundgerüst stärker verdrillt ist. Ne-

ben einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer auf $\langle \tau_2 \rangle = 1.25$ würde die Bildung von π - π -Aggregaten erschwert werden [41]. Dies würde bedeuten, dass c_{QDI_1} bei konstanter c_{QDI_2} abnimmt. Nähere Erkenntnisse hierzu werden die zeitabhängigen Messungen der Fluoreszenzlebensdauer einzelner QDI-Moleküle in Abschnitt 6.4.2 liefern.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die Farbstoffe einer homologen Reihe von Rylendiimiden (PDI, TDI und QDI) im Ensemble untersucht. Die Erweiterung des aromatischen π -Systems um jeweils eine Naphthalin-Einheit hat einen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore. Sowohl in der Absorption als auch in der Emission wird beim Übergang von PDI zu QDI eine bathochrome Verschiebung zu niedrigeren Energien beobachtet. Die Absorptions- und Emissionspektren in Toluol sind in Abbildung 5.9 (a) bzw. (b) noch einmal dargestellt. Die energetische Lage des Absorptionsmaximums E_{abs}^{max} als Funktion der Länge des π -Systems lässt sich in guter Näherung mit dem Modell eines Teilchens im Kasten beschreiben [11, 68]:

$$E_{abs}^{max} \propto 1/L^2 \quad . \quad (5.9)$$

Die Korrelation der inversen, quadrierten Länge L^{-2} und E_{abs}^{max} ist im oberen Teil von Abbildung 5.9 (a) gezeigt und liefert einen linearen Zusammenhang. Die Länge L des aromatischen π -Systems (N-N-Abstand) der Rylendiimide wurde mit Hilfe des Programms ACD/ChemSketch¹⁰ (Advanced Chemistry Development, Inc.) berechnet und ist der Tabelle 5.5 zu entnehmen.

Mit der bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums E_{em}^{max} wurden eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} und der Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} beobachtet. Die experimentell bestimmten Werte von τ_{fl} und Y_{fl} , sowie die nach Gl. 2.12 berechneten strahlenden und nichtstrahlenden Raten k_{rad} bzw. k_{nr} sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Alternativ kann k_{rad} bzw. τ_{rad} nach Strickler und Berg (Gl. 2.10) aus

¹⁰ Zur Optimierung der Struktur wird ein Kraftfeld-Algorithmus basierend auf einer CHARMM-Parametrisierung verwendet [161].

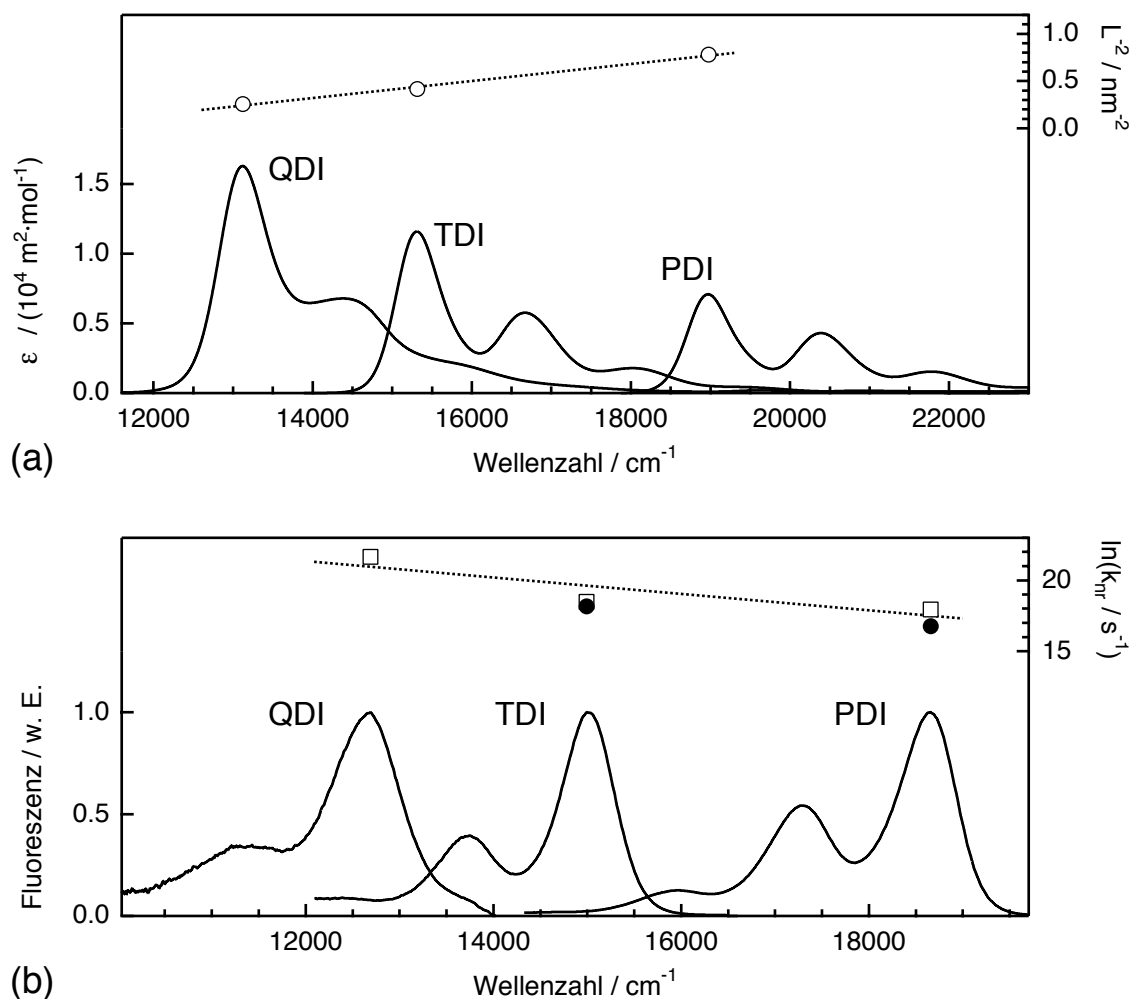


Abbildung 5.9: (a) Unterer Teil: Absorptionsspektren von PDI, TDI und QDI in Toluol. Oberer Teil: Anti-Korrelation des Absorptionsmaximums E_{abs}^{max} und der Länge des aromatischen π -Systems L . Die *bathochrome* Verschiebung lässt sich durch das Modell eines Teilchens im Kasten beschreiben ($E_{abs}^{max} \propto 1/L^2$) [68]. (b) Unterer Teil: Emissionsspektren von PDI, TDI und QDI in Toluol. Oberer Teil: Auftragung der experimentell bestimmten Werte (●) und der nach Strickler und Berg abgeschätzten Werte (□, Gl. 2.10) von $\ln(k_{nr})$ als Funktion des Emissionsmaximums E_{em}^{max} . Die nicht-strahlende Rate steigt exponentiell mit abnehmender Energie des Emissionsmaximums, gemäß des Energielücken-Gesetzes an ($k_{nr} \propto \exp[-\beta E_{em}^{max}]$) [158–160].

den Fluoreszenzspektren abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 2.1.2). Die so erhaltenen Werte (mit einem Brechungsindex des Lösemittels Toluol bei Raumtemperatur von $n_{Toluol} = 1.49$) sind zusammen mit den daraus ermittelten Werten für τ_{fl} und Y_{fl} ebenfalls in Tabelle 5.5 zusammengefasst (Index *calc*).

Innerhalb der homologen Reihe nehmen die Fluoreszenzlebensdauer und die Fluo-

Tabelle 5.5: Photophysikalische Parameter der Rylendiimide in Toluol. Angegeben sind die Länge L des konjugierten π -Systems, die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , die experimentell bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} und die daraus berechnete strahlende und nichtstrahlende Rate k_{rad} bzw. k_{nr} . Zum Vergleich sind die aus den Ensemble-Spektren abgeschätzten Werte nach Gl. 2.10 angegeben [70], die mit dem Index *calc* gekennzeichnet sind.

Substanz	L /nm	τ_{fl} /ns	Y_{fl}	k_{rad} / 10^8 s $^{-1}$	k_{nr} / 10^8 s $^{-1}$	aus Ensemblespektren		
						k_{rad}^{calc} / 10^8 s $^{-1}$	k_{nr}^{calc} / 10^8 s $^{-1}$	Y_{fl}^{calc}
PDI	1.13	3.68	0.93 ^a	2.5	0.2	2.1	0.6	0.79
TDI	1.55	3.26	0.73 ^b	2.2	0.8	2.0	1.1	0.65
QDI	1.98	0.36	–	–	–	2.1	26	0.08

^a Siehe [151]. ^b Siehe [152].

reszenzquantenausbeute stark ab, was durch einen nichtlinearen Anstieg der nichtstrahlenden Rate erklärt werden kann. Die Fluoreszenzquantenausbeute von QDI, die in dem kommerziellen Spektrometer nicht bestimmt werden konnte, lässt sich zu $Y_{fl} \approx 0.08$ abschätzen. Die Strickler/Berg-Werte sind tendenziell geringer als die experimentell bestimmten Werte, zeigen aber die gleichen Trends (siehe Tabelle 5.5). Der nichtlineare Zusammenhang zwischen dem Emissionsmaximum E_{em}^{max} und der nichtstrahlenden Rate k_{nr} ist als Energielücken-Gesetz (*energy-gap law*) bekannt, das folgende Beziehung liefert [158–160]:

$$k_{nr} \propto \exp(-\beta E_{em}^{max}) \quad . \quad (5.10)$$

Der Exponential-Term ist mit dem Frank-Condon Faktor verknüpft und β beschreibt eine molekulspezifische Eigenschaft. Konkret bedeutet dies: sofern die strahlungslose Relaxation des angeregten Singulett-Zustandes nicht durch Einflüsse aus der Umgebung beeinflusst wird (z.B. durch strahlungslosen Energietransfer) ist k_{nr} durch den Frank-Condon-Faktor bestimmt. Dieser nimmt exponentiell mit abnehmendem energetischen Abstand des angeregten Zustandes vom Grundzustand des Moleküls zu, so dass k_{nr} ebenfalls exponentiell ansteigt. Die Auftragung von $\ln(k_{nr})$ als Funktion von E_{em}^{max} ist oberhalb der Emissionsspektren in Abbildung 5.9 (b) dargestellt und zeigt gemäß Gl. 5.10 in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit. Die experimentell bzw. nach Strickler und Berg bestimmten Werte von $\ln(k_{nr})$ sind als (●) bzw. (□)

ingezeichnet.

Trotz der geringen Fluoreszenzquantenausbeute des QDI, sollten die Rylendiimide exzellente Kandidaten für die Einzelmolekülspektroskopie sein. Die Experimente an einzelnen Rylendiimid-Molekülen der homologen Reihe in einem dünnen PMMA-Film werden in dem nachfolgenden Kapitel behandelt.

6

Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Im vorliegenden Kapitel werden die Einzelmolekülexperimente bei Raumtemperatur mit der homologen Reihe von Rylendiimiden beschrieben. Die dazugehörigen Experimente im Ensemble sind bereits in Kapitel 5 vorgestellt worden. Die Einzelmolekülmessungen wurden an einem konfokalen Mikroskop durchgeführt, dessen Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 3 beschrieben ist. Wichtig für die erfolgreiche Detektion einzelner Moleküle bei Raumtemperatur ist die räumliche Isolierung der einzelnen Chromophore, was durch eine hinreichend geringe Konzentration in einer festen Polymermatrix gelingt. Als Matrix wurde in dieser Arbeit das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet (siehe Abschnitt 4.2). Durch die Methode des *Spin-Coatings* wurden die mit Farbstoff dotierten Polymerfilme mit einer Dicke von einigen zehn bis hundert Nanometern auf ein Objektivdeckgläschen aufgebracht.

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Messungen des Photon-Antibunchings vorge-

stellt, das nur in der Fluoreszenz einzelner Emitter beobachtet werden kann. Die beiden darauf folgenden Teile behandeln die Charakterisierung der verschiedenen Rylendiimide anhand ihres Sättigungsverhaltens und den spektralen Eigenschaften, die mit den Ergebnissen im Ensemble (siehe Kapitel 5) verglichen werden. Im Anschluss daran wird die Dynamik der Fluoreszenz auf einer Zeitskala von Pikosekunden bis Nanosekunden beschrieben, wobei auch die zeitliche Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer verfolgt wurde. Den Abschluss dieses Kapitels bilden die Experimente zur Fluoreszenzdynamik im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden. Aus den Untersuchungen zur Triplett-Kinetik und des Potenzgesetz-Blinkens soll ein Zusammenhang mit dem Photobleichprozess der einzelnen Farbstoffmoleküle hergestellt werden.

6.1 Photon–Antibunching

An einzelnen Farbstoffmolekülen wurde das Photon–Antibunching zunächst bei tiefen Temperaturen sowohl unter kontinuierlicher [82] als auch gepulster Anregung [162] beobachtet. Nachdem dieser nicht-klassische Effekt auch bei Raumtemperatur gezeigt werden konnte [78, 163, 164], folgten Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen [165, 166] und an Farbzentren in Diamant [167]. Von besonderem Interesse sind Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer in Molekül-Aggregaten, die mehrere Chromophore enthalten. Einzelne Diaden-Moleküle bestehend aus zwei identischen Perylenmonoimid-Chromophoren zeigten kollektives Photon–Antibunching, das den Nachweis für effiziente Singulett-Singulett-Annihilation (SSA) erbrachte [168]. Auch in wesentlichen komplexeren Systemen wie dem fluoreszierenden konjugierten Polymer MEH-PPV konnte in der Fluoreszenz einzelner Polymerketten Antibunching beobachtet und so zwischen zwei verschiedenen Polymerkonformationen unterschieden werden [169, 170].

Im Folgenden werden die Untersuchungen des Photon–Antibunchings an zwei Rylendiimid-Derivaten bei kontinuierlicher und gepulster Anregung vorgestellt. Hierzu wurden die Zeitdifferenzen zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Photonen gemessen, die durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt sind.

Experimente

Zur Messung des Antibunchings von Perylendiimid und Quaterrylendiimid wurde ein Aufbau nach Hanbury Brown–Twiss (HBT) [80] realisiert, wie er in Abschnitt 3.3.5 (Abb. 3.8) beschrieben ist. Die Anregung der Moleküle erfolgte gemäß dem konfokalen Aufbau aus Abschnitt 3.2 durch Reflexion des Anregungslichtes geeigneter Wellenlänge an einem 20R/80T–Glasplättchen (Chroma Inc., F21-008). Die von den einzelnen Farbstoffmolekülen emittierten Fluoreszenzphotonen wurden nach Passieren eines entsprechenden Langpassfilters durch einen 50/50–Strahlteilerwürfel (Melles Griot, 03BSC007) in zwei Kanäle aufgetrennt und mit zwei baugleichen SPADs von EG&G detektiert. Die zeitlichen Abstände zweier aufeinanderfolgender Photonen wurden mit einem Zeit-zu-Amplituden–Konverter (TAC) der TCSPC–Karte SPC 630 (Becker & Hickl) gemessen, wobei eine SPAD den Start– und die andere den Stop–Impuls liefert; die so gemessenen Zeitdifferenzen wurden anschließend in einem Histogramm aufsummiert. Da die TCSPC–Elektronik nur positive Zeitdifferenzen messen kann, wurde das Signal des Stop–Kanals durch ein Koaxial–Kabel zeitlich so verzögert, dass der Zeitnullpunkt (simultane Detektion zweier aufeinander folgender Photonen) in der Mitte des verwendeten TAC–Zeitfensters (*TAC–range*) lag. So konnten alle Photonen–Paare Start(1)–Stop(2) und Start(2)–Stop(1) (die Nummer kennzeichnet den signalliefernden Detektor) registriert werden. Da mit dieser Methode aber nur die Ereignisse gezählt werden, bei denen zwei aufeinanderfolgende Photonen auf zwei verschiedenen Detektoren eintreffen, werden insgesamt im Mittel nur 50 % aller emittierten Photonen verwendet, so dass die mögliche Anzahl an registrierten Photonenpaaren maximal 25 % der Fluoreszenzzählrate betragen kann. Die Verwendung zweier Detektoren ist aber zwingend notwendig, um die zeitliche Limitierung des Detektionssystems zu umgehen, die durch die Totzeit (≈ 125 ns) der SPADs und der TCSPC–Elektronik hervorgerufen wird. Zusätzlich wird in einer SPAD nach der Detektion eines Photons mit einer Wahrscheinlichkeit von ≈ 0.5 % ein zweites Signal durch gestreute Ladungsträger erzeugt (*Nachpulsen*), das bei der Verwendung von nur einem Detektionskanal fälschlicherweise als Stop–Impuls am TAC registriert wird.

Perylendiimid

Die einzelnen PDI–Moleküle wurden mit gepulstem Laserlicht eines Nd:YLF–Lasers ($\lambda = 523$ nm) angeregt, welches durch einen Bandpassfilter z525/25 (Chroma Inc.,

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

F44-529) spektral gereinigt wurde. Die Pulslänge betrug ≈ 5 ps (Herstellerangabe) bei einer Wiederholrate $\nu_{rep} = 40$ MHz. Die mittlere Leistung des Anregungslichts wurde auf $2 \mu\text{W}$ vor dem Mikroskopobjektiv eingestellt, was einer Anregungsintensität von $I_0 \approx 2 \text{ kW/cm}^2$ im Zentrum des Laserfokus entsprach [67]. Zur Unterdrückung des an der Probe zurückgestreuten Anregungslichtes im Detektionsstrahlengang diente ein Langpassfilter von Semrock (LP01-532RU). Es wurde ein TAC-Bereich von 150 ns verwendet, so dass alle Photonpaare detektiert werden konnten, die von 3 aufeinanderfolgenden Laserpulsen generiert wurden. Die zeitliche Auflösung pro Kanal beträgt bei einer Verwendung von 4096 Kanälen ≈ 37 ps. Die Ausgangspulse des Stop-Kanals wurden mit einem 15 m langen Koaxial-Kabels um 75 ns zeitlich verzögert, um die zeitgleiche Detektion zweier Photonen auf die Mitte des Messbereich zu schieben. Alle Messungen wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse der insgesamt 18 untersuchten PDI-Moleküle sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst.

Zur Charakterisierung der zeitlichen Auflösung des HBT-Aufbaus wurde auf wenige Nanowatt abgeschwächtes Licht des Nd:YLF-Lasers direkt durch Reflexion an einem Probendeckglaschen auf die beiden Detektoren gelenkt; der Langpassfilter wurde aus dem Detektionsstrahlengang entfernt. Die Verteilung der gemessenen Zeitdifferenzen $C(\tau)$ ist im oberen Teil der Abb. 6.1 (a) dargestellt. In dem abgebildeten Ausschnitt des TAC-Bereichs von 120 ns wurden wie erwartet 5 Peaks identifiziert, die zeitlich durch den Pulsabstand von 25 ns separiert sind. Der zentrale Peak zum Zeitpunkt $\tau = 0$ resultiert dabei aus Photonen-Paaren, die zeitgleich von beiden Detektoren registriert wurden. Bei einem Emitter, der nicht zeitgleich 2 Photonen aussenden kann, würde der mittlere Peak verschwinden. Dunkelzählereignisse der beiden SPADs sind unabhängig von der Laseranregung und führen zu einem konstanten Offset in Abbildung 6.1 (a). Quantitativ wird das Intensitätsverhältnis des mittleren Peaks zu der mittleren Intensität der Satelliten bestimmt über:

$$R_{ZL} = \frac{N_Z}{\langle N_L \rangle} \quad , \quad (6.1)$$

wobei N_Z die integrierte Anzahl an Ereignissen im Zentral-Peak und $\langle N_L \rangle$ die mittlere integrierte Anzahl an detektierten Photonpaaren in den beiden unmittelbar benachbarten Peaks ist. Für das gepulste Laserlicht wird so ein Intensitätsverhältnis mit einem Wert von $R_{ZL} = 1.01$ bestimmt. Anschaulich bedeutet dies, dass die Wahr-

scheinlichkeit ein Stop–Photon durch den gleichen Laserpuls zu erzeugen, der auch das Start–Photon generiert hat, gleich der Wahrscheinlichkeit ist, das einer der folgenden Laserpulse das Stop–Photon erzeugt. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für eine Poisson–Lichtquelle, wie z.B. ein abgeschwächter, gepulster Laser [164, 171, 172]. Analog zu der Instrumentenfunktion (IRF) des klassischen TCSPC–Experiments (siehe Abbildung 3.10) stellt diese Peak–Abfolge die IRF des HBT–Aufbaus dar. Die erreichte zeitliche Auflösung wird durch die Halbwertsbreite der Peaks charakterisiert und ist hauptsächlich durch die zeitlichen Schwankungen (*time jitter*) der Ausgangssignale der beiden Detektoren bestimmt. Die FWHM eines Peaks beträgt im Mittel (1.36 ± 0.08) ns, was im Rahmen des Messfehlers dem doppelten Wert der IRF–Halbwertsbreite unter Verwendung einer einzelnen EG&G–SPAD entspricht (siehe Abbildung 3.10).

Zum Vergleich ist in Abbildung 6.1 (b) die Verteilung $C(\tau)$ für ein einzelnes PDI–Molekül dargestellt. Über einen Zeitbereich von 316 s konnten insgesamt $1.7 \cdot 10^5$ Photonenpaare detektiert werden. Der Zentral–Peak fehlt nahezu vollständig, da die Wahrscheinlichkeit für eine gleichzeitige Emission von zwei Photonen unmittelbar nach der Anregung durch einen Laserpuls gleich 0 ist, was sich in einem Verhältnis R_{ZL} von 0.019 widerspiegelt. Befänden sich zwei Moleküle gleichzeitig im Anregungsfokus, würde $R_{ZL} = 0.5$ betragen [82, 163]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass dies nur für zwei unabhängig voneinander emittierende Chromophore Gültigkeit besitzt. Haben sich z.B. während der Probenpräparation Molekül–Aggregate gebildet, so dass die Anregungsenergie auf den Chromophor mit der niedrigsten Übergangsenergie übertragen werden kann, nimmt R_{ZL} einen Wert < 0.5 an [169].

Die Verteilung von R_{ZL} der insgesamt 18 untersuchten PDI–Moleküle ist in Abbildung 6.1 (d) abgebildet. Die Anpassung einer Gauss–Funktion an die Messdaten liefert einen Mittelwert von $\langle R_{ZL} \rangle = 0.032 \pm 0.011$. Das Flächenverhältnis des Zentral–Peaks zu den beiden lateralen Peaks lässt sich für einen einzelnen Emitter über das Signal–zu–Hintergrund Verhältnis S/B nach [164]

$$R_{ZL}^{theo} \approx \frac{B^2 + 2SB}{(S+B)^2} \quad (6.2)$$

abschätzen. Die wenigen Start–Stop–Ereignisse zum Zeitpunkt $\tau = 0$ (Zähler in Gl. 6.2) werden durch Signal–Hintergrund–Koinzidenzen (SB) bzw. Hintergrund–Hintergrund–

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

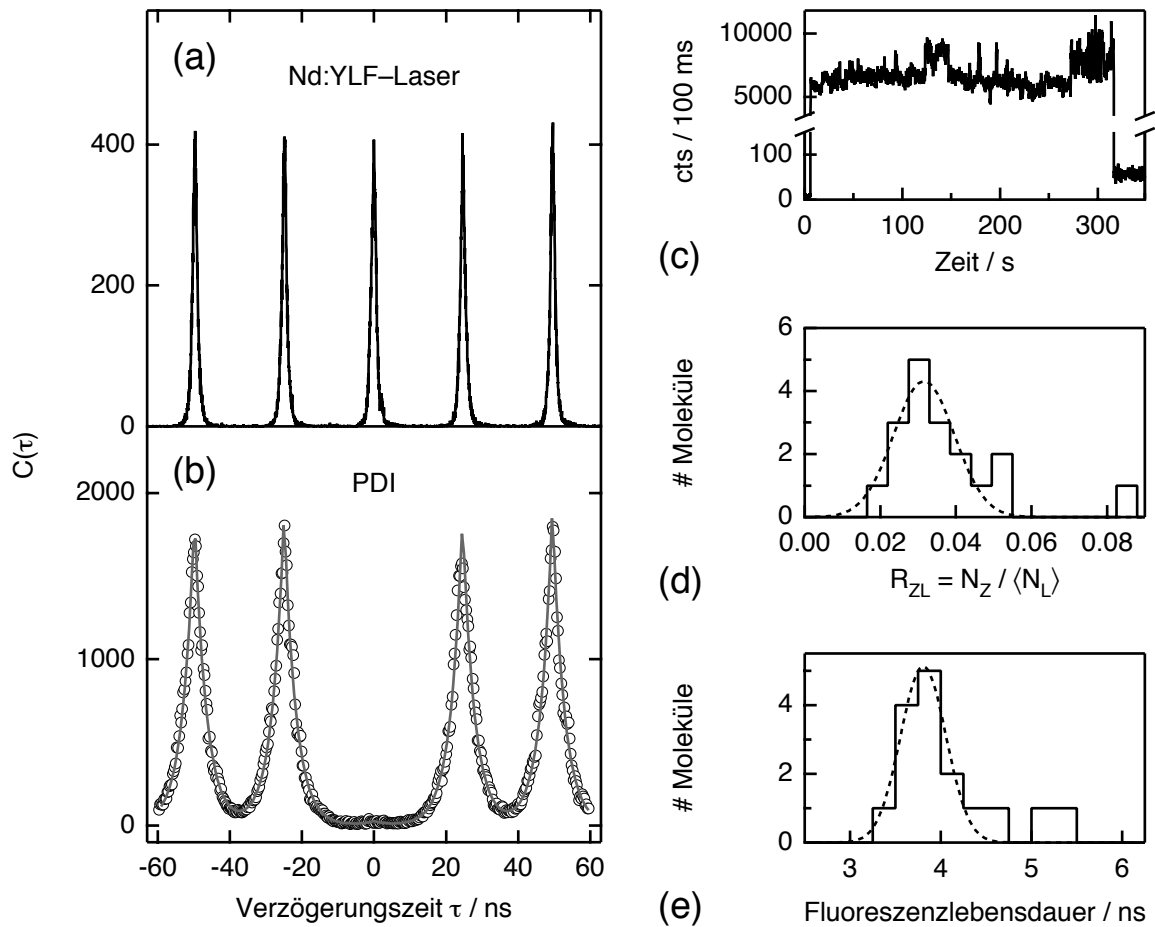


Abbildung 6.1: Histogramme der Zeitdifferenzen zweier aufeinanderfolgender Photonen (a) der Anregungslichtquelle und (b) eines PDI-Moleküls. Im Gegensatz zu dem Laserlicht zeigt die Fluoreszenz des PDIs eindeutiges Antibunching-Verhalten, was sich in dem Verschwinden des Peaks bei $\tau = 0$ ns bemerkbar macht. (c) Zu (b) korrespondierende Fluoreszenzzeitspur des PDI-Moleküls mit einer durchschnittlichen Zählrate von 67 kHz und einem Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis von $S/B \approx 100$. (d) Verteilung von R_{ZL} (Gl. 6.1) für 18 Moleküle mit einem Maximum bei $\langle R_{ZL} \rangle = 0.032 \pm 0.011$. (e) Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} für insgesamt 18 Moleküle mit einem Maximum bei $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.8 \pm 0.3)$ ns. An die Daten von (d) und (e) wurde jeweils eine Gauss-Funktion angepasst (gestrichelte Kurven).

Koinzidenzen (B^2) verursacht. Da jede SPAD das Signal oder den Hintergrund liefern kann, muss zusätzlich ein Faktor 2 im Zähler berücksichtigt werden. In Abbildung 6.1 (c) ist die zu dem Histogramm der Verzögerungszeiten simultan aufgenommene Fluoreszenzzeitspur dargestellt, aus der sich ein S/B von ≈ 100 berechnen lässt. Daraus erhält man einen Wert von $R_{ZL}^{theo} = 0.02$, der sehr gut mit dem experimentell bestimmten Wert $R_{ZL} = 0.019$ übereinstimmt. Aufgrund dieser Beobachtungen kann man festhalten, dass die Perylendiimid-Moleküle in Kombination mit der gepulsten Anregung

eine effiziente Einzelphotonen–Lichtquelle darstellen. Anwendungen hierfür könnten sich in der Quanteninformationsverarbeitung finden [164, 173–175].

Die Ursache für die deutliche Verbreiterung der Peaks in Abbildung 6.1 (b) im Vergleich zu (a) ist die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} der Fluorophore. Unter der Annahme, dass τ_{fl} deutlich größer als die FWHM der IRF des Messsystems ist, gilt:

$$C(\tau) = B + \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{|\tau - t_i|}{\tau_{fl}}\right), \quad (6.3)$$

wobei als Parameter neben der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} und den Amplituden A_i der entsprechenden Peaks auch deren zeitlichen Abstände $t_i = \pm n T_{rep}$ als Vielfaches der Pulsabstände T_{rep} verwendet werden. Die Zeitdifferenzen der ausschließlich durch die Dunkelzählrate der Detektoren erzeugten Photonenpaare sind über alle Kanäle gleichverteilt und werden durch Verwendung des additiven Hintergrundparameters B berücksichtigt. Für das PDI–Molekül aus Abbildung 6.1 (b) wurde durch eine Anpassung von Gl. 6.3 an die Verteilung $C(\tau)$ eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{fl} = (3.29 \pm 0.01)$ ns bestimmt. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer der 18 untersuchten Moleküle ist in Abbildung 6.1 (e) dargestellt. Eine Anpassung einer Gauss–Funktion an die Messdaten liefert einen Mittelwert von $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.8 \pm 0.3)$ ns. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen aus den Ensemble–Messungen (Abschnitt 5.3) überein¹¹.

Quaterrylendiimid

Im Falle von QDI führt eine gepulste Anregung im Vergleich zu einer kontinuierlichen Anregung zu einer Reduzierung der Photostabilität um einen Faktor ≈ 10 (siehe Abschnitt 6.5.3). Daher wurde hier für das Antibunching–Experiment eine cw–Anregung gewählt. Als Anregungslicht wurde eine Wellenlänge von 705 nm (Ti:Saphir–Laser im cw–Modus) mit einer Leistung von 200 μ W ($I_0 \approx 64$ kW/cm² [67]) verwendet. Als Anregungsfilter wurde ein Bandpassfilter z705/10x (F34-705) und im Detektionsstrahlengang ein Langpassfilter HQ720LP (F72-721) der Firma Chroma Inc. verwendet. Das Zeitfenster des TACs wurde auf 50 ns eingestellt, woraus sich bei einer Anzahl

¹¹ $\tau_{fl}^{PDI, Toluol} = 3.68$ ns.

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

von 4096 Kanälen eine Zeitauflösung von ≈ 12 ps pro Kanal ergab. Die Position der zeitgleichen Detektion zweier Photonen wurde durch ein 4.8 m langes Koaxial-Kabel auf 24 ns eingestellt. Es wurden insgesamt 9 QDI-Moleküle in PMMA unter Luft untersucht.

In Abbildung 6.2 (a) ist die Verteilung $C(\tau)$ (rechte Ordinate) eines einzelnen QDI-Moleküls dargestellt, die den für das Antibunching charakteristischen Einbruch (*Dip*) zum Zeitpunkt $\tau = 0$ zeigt. Für kurze Zeitdifferenzen bis $\tau \lesssim 100$ ns lässt sich die korrespondierende Korrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität (IKF) $g^{(2)}(\tau)$ aus $C(\tau)$

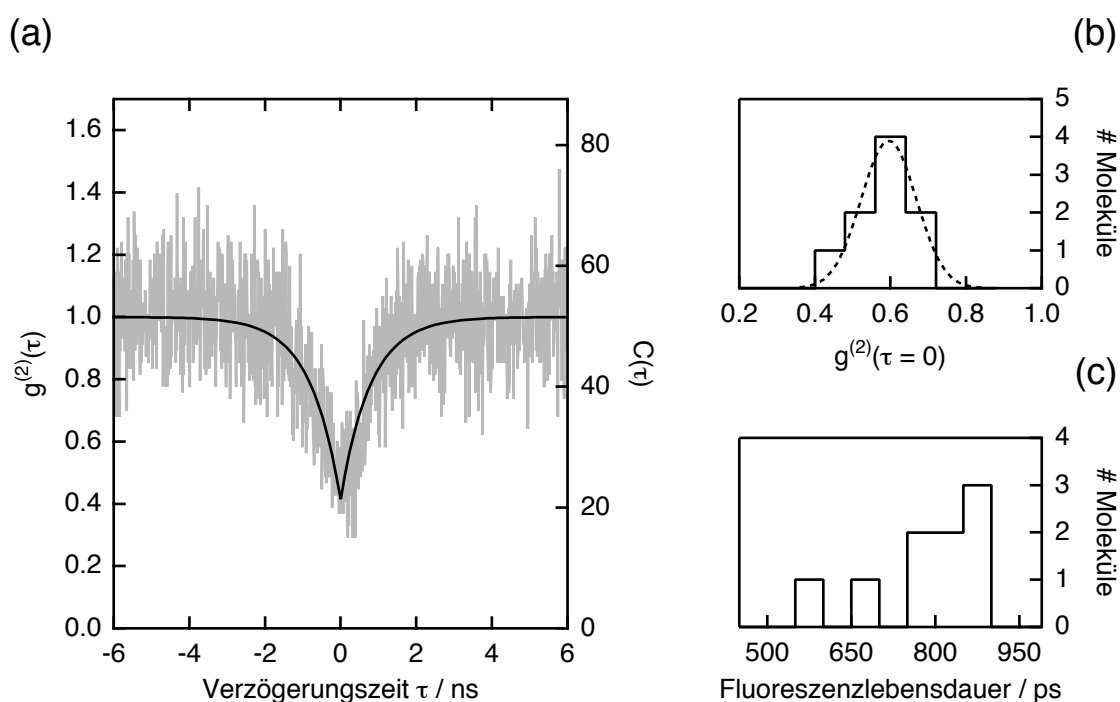


Abbildung 6.2: Ergebnisse der Antibunching-Messungen von 9 QDI-Molekülen in PMMA unter Luft. Die Anregungsleistung P_0 des kontinuierlichen Laserlichts der Wellenlänge 705 nm betrug $200 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 64 \text{ kW/cm}^2$). (a) Fluoreszenz-Kreuzkorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ eines QDI-Moleküls zeigt Antibunching im ns-Bereich. Die Aufnahmezeit betrug 468 s bei einer zeitlichen Auflösung von 12 ps pro Kanal. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine exponentielle Anpassung nach Gl. 6.5 mit einem $g^{(2)}(0)$ -Wert von 0.41 und einer Fluoreszenzlebensdauer von (833 ± 7) ps. (b) Histogramm der $g^{(2)}(0)$ -Werte. Die angepasste Gauss-Funktion mit einem Maximum bei 0.60 ± 0.07 ist als gestrichelte Kurve dargestellt. (c) Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer um einen Mittelwert von $\langle \tau_{fl} \rangle = (789 \pm 100)$ ps.

berechnen [81, 82]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{C(\tau)}{C(\tau \rightarrow \infty)} \quad . \quad (6.4)$$

$g^{(2)}(\tau)$ steigt vom Zeitnullpunkt exponentiell bis zu einem Wert von 1 für den Fall der unkorrelierten Detektion zweier aufeinanderfolgender Photonen an, wie es für eine Poisson–Lichtquelle beobachtet wird. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung an eine Exponential–Funktion [78]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - A \exp(-\alpha |\tau|) \quad (6.5)$$

dar. Für die abgebildete Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ liefert die Anpassung von Gl. 6.5 an die Messdaten eine Zerfallskonstante $\alpha = 1.26 \cdot 10^9$ Hz und ein Minimum $g^{(2)}(\tau = 0) = 1 - A = 0.41$. Der Wert der Zerfallskonstanten α wird sowohl von der Fluoreszenzrate $(\tau_{fl})^{-1}$ als auch von der Anregungsrate k_{12} bestimmt:

$$\alpha = k_{12} + (\tau_{fl})^{-1} \quad . \quad (6.6)$$

Aus der Anregungsintensität ($I_0 \approx 64$ kW/cm²) und einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{QDI}^{705} = 2.5 \cdot 10^{-16}$ cm² (Toluol, siehe Abschnitt 5.1.1) kann nach Gl. 2.8 eine Anregungsrate von $k_{12} = 5.9 \cdot 10^7$ s⁻¹ abgeschätzt werden. Für das QDI–Molekül aus Abbildung 6.2 errechnet sich so eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{fl} = (833 \pm 7)$ ps.

In Abbildung 6.2 (b) ist die Verteilung des Dip–Minimums $g^{(2)}(\tau = 0)$ der 9 untersuchten Moleküle dargestellt. Die Anpassung einer Gauss–Funktion an das Histogramm liefert einen mittleren Wert von $\langle g^{(2)}(\tau = 0) \rangle = 0.60 \pm 0.07$. Um nun zu überprüfen, inwieweit dieser Wert für einen einzelnen Emitter realistisch ist, soll eine Abschätzung

nach [163]:

$$g_m^{(2)}(0) \cong 1 - \left(\frac{1}{m}\right) \frac{S^2}{(S+B)^2} \quad (6.7)$$

über das S/B Verhältnis analog zu den Betrachtungen im vorangegangenen Abschnitt durchgeführt werden. m bezeichnet die Anzahl der gleichzeitig fluoreszierenden Moleküle im Anregungsfokus. Für einen einzelnen Emitter ($m = 1$) entspricht Gl. 6.7 der Abschätzung nach Gl. 6.2. Aufgrund der geringen Fluoreszenzrate des QDI von 67 kHz und der hohen Anregungsleistung von 200 μ W, beträgt das S/B Verhältnis in diesem Fall nur ≈ 10 , was für einen einzelnen Emitter einen theoretischen Wert des Minimums von $g_1^{(2)}(0) = 0.17$ erwarten ließe. Für 2 unabhängig voneinander emittierende Moleküle würde man $g_2^{(2)}(0) = 0.58$ erwarten. Gleichung 6.7 ist jedoch nur gültig, wenn die Fluoreszenzlebensdauer deutlich länger als die Zeitauflösung (FWHM der IRF) der Messapparatur ist. In Lösung wurde von QDI allerdings eine Fluoreszenzlebensdauer von ≈ 360 ps gemessen (siehe Abschnitt 5.3), die deutlich kürzer als die FWHM der IRF von ≈ 700 ps ist. Aus diesem Grund wird die Zeitkonstante der untersuchten QDI-Moleküle durch die Instrumentenfunktion bestimmt, was durch die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer um einen Mittelwert von (789 ± 100) ps bestätigt wird (siehe Abbildung 6.2 (c)). Bei einem Fit müsste also die instrumentelle Zeitauflösung mit berücksichtigt werden. Die mangelnde Zeitauflösung wirkt sich auch auf die Signalintensität von $g^{(2)}(\tau = 0)$ aus, so dass Gl. 6.7 nicht mehr gültig ist.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden Photonen-Ankunftszeiten für QDI-Moleküle mit einem Monte-Carlo Algorithmus simuliert, aus denen sich Zeitabstände zweier aufeinanderfolgender Photonen berechnen lassen. Zur Beschreibung der elektronischen Zustände wurde ein einfaches Zwei-Niveau-System angenommen. Für die Simulation wurden verschiedene Fluoreszenzlebensdauern und IRF-Halbwertsbreiten verwendet, wobei die Instrumentenfunktion mittels einer Gauss-Funktion angenähert wurde. Zunächst wurden Korrelationsfunktionen für drei verschiedene Fluoreszenzlebensdauern (200 ps, 400 ps und 800 ps) bei einer Halbwertsbreite der IRF von 700 ps je Detektionskanal simuliert und mit der Funktion aus Gl. 6.5 angefitet. Die angepassten Kurven und die simulierte Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 400 ps als Input-Parameter sind in Abb. 6.3 (a) dargestellt. Je kleiner das Verhältnis von Fluoreszenzlebensdauer und IRF-FWHM wird, desto größer

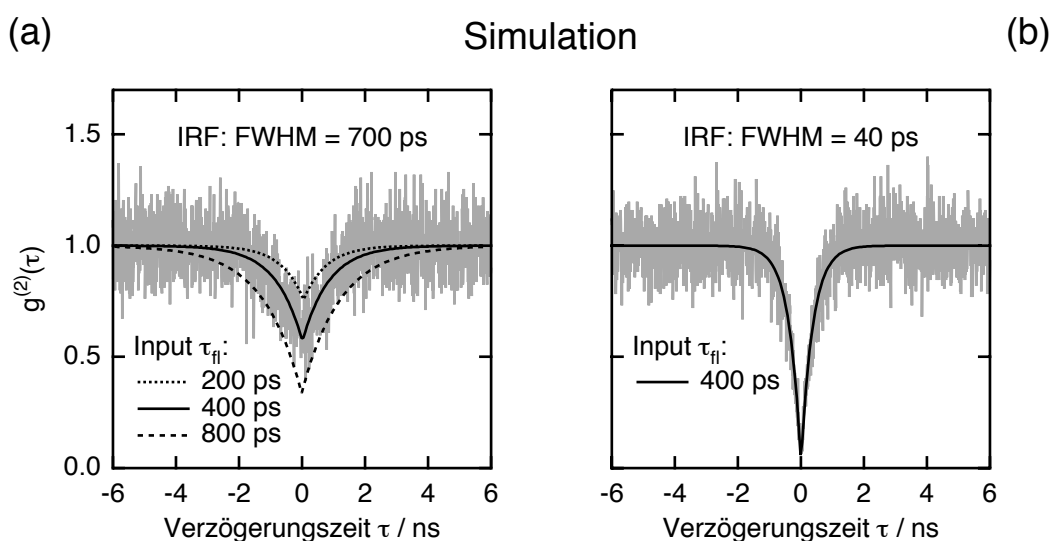


Abbildung 6.3: Simulation des Antibunchings von QDI in PMMA. (a) Simulierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 400 ps unter der Verwendung zweier EG&G–SPADs (zeitliches Auflösungsvermögen beträgt 690 ps, siehe Abbildung 3.10). Die exponentielle Anpassung nach Gl. 6.5 (durchgezogene Linie) liefert die Werte $g^{(2)}(0) = 0.57$ und $\tau_{fl} = 840$ ps. Zusätzlich eingezeichnet wurden die exponentiellen Fits an simulierte Autokorrelationsfunktionen mit den Fluoreszenzlebensdauern 200 ps (gepunktete Linie) und 800 ps (gestrichelte Linie). Die so ermittelten Fluoreszenzlebensdauern liegen im Bereich von 0.7–1.2 ns und weichen im Mittel um einen Faktor 2 von den Input–Parametern ab. (b) Simulierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 400 ps und einer zeitlichen Auflösung der verwendeten MPD–SPADs von 40 ps (siehe Abbildung 3.10). Nach Gl. 6.5 kann eine Fluoreszenzlebensdauer von 380 ps ermittelt werden.

wird der Wert des Dip–Minimums und weicht dementsprechend stärker von Gl. 6.7 ab. Zum Vergleich wurde eine Korrelationsfunktion simuliert, die als Input–Parameter eine Fluoreszenzlebensdauer von 400 ps und eine FWHM der IRF von 40 ps verwendete, wie er z.B. für eine MPD–SPAD experimentell bestimmt wurde (Abbildung 6.3 (b)). Die Anpassung an Gl. 6.5 liefert ein Dip–Minimum der Korrelationsfunktion von $g^{(2)}(0) \approx 0$ und eine Fluoreszenzlebensdauer von 380 ps.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einzelne QDI–Moleküle in PMMA Photon–Antibunching zeigen, und die Fluoreszenzlebensdauer in einem Bereich von 200–800 ps variiert. Weiterhin würde die Zeitauflösung der MPD–SPADs ausreichen, um genauere Werte von τ_{fl} zu ermitteln, allerdings macht deren geringe Quanteneffizienz im Wellenlängenbereich von 800–1000 nm das Antibunching–Experiment zeitaufwendig.

6.2 Das Sättigungsverhalten

Um einzelne Farbstoffmoleküle erfolgreich untersuchen zu können, müssen sie bestimmte photophysikalische Voraussetzungen erfüllen. Neben einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute, sollten auch die Sättigungsintensität I_S und die maximale Emissionsrate R_∞ der Chromophore möglichst hoch sein [74].

Für die Aufnahme der Sättigungskurven wurden die einzelnen Rylendiimide mit zirkular polarisiertem Laserlicht angeregt, damit die Anregungsintensität am Ort der Moleküle unabhängig von der Orientierung der Übergangsdipolmomente in der xy -Ebene ist. Als Anregungslichtquellen wurden für PDI und TDI der Argon/Krypton-Mischgasionenlaser und für QDI der Titan-Saphir-Laser verwendet (siehe Abschnitt 3.1). Die Anregungswellenlängen und Filterkombinationen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Als Alternative für den dichroitischen Strahlteiler in dem konfokalen Aufbau wurde ein 20R/80T-Glasplättchen verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde nach Passieren eines 50/50-Strahlteilerwürfels auf eine SPAD von EG&G geleitet, die von den verwendeten Avalanche-Photodioden die höchste Quanteneffizienz über den gesamten Wellenlängenbereich besitzt (vgl. Abbildung 3.5).

Abbildung 6.4 gibt einen Überblick über die experimentelle Vorgehensweise zur Aufnahme und Auswertung der Sättigungskurven. In Teil (a) ist die Fluoreszenzzeitspur eines TDI-Moleküls in PMMA unter Argon dargestellt, wobei die Anregungsleistung P_0 von 200 μW schrittweise auf 1 μW verringert wurde. Die Fluoreszenzintensität wurde im Mittel über einen Zeitraum von 5 s detektiert, bevor bei geschlossenem *shutter* S die Anregungsleistung umgestellt wurde. Separat wurde die Hintergrundzählrate bei 3 verschiedenen Anregungsleistungen (150 μW , 60 μW und 2 μW) bestimmt. Die Werte

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Messbedingungen. Angeben sind die Anregungswellenlänge λ_{ex} die verwendeten Filterkombinationen von Anregungsfilter (AF) und Langpassfilter (LPF)^a.

Substanz	λ_{ex}/nm	AF	LPF
PDI	488 ^b	z488/10	488LP
TDI	647 ^b	z647/10	HQ670LP
QDI/QDI-6Br	705 ^c	z705/10x	HQ720LP

^a Bis auf den Langpassfilter 488AELP (*Naneo*) wurden alle optischen Bauteile von der Firma *Chroma Inc.* hergestellt.

^b Ar/Kr-Laser (siehe Abschnitt 3.1.1).

^c Ti:Saphir-Laser im cw-Modus (siehe Abschnitt 3.1.3).

sind in Abbildung 6.4 (b) als (\square) eingezeichnet und zeigen wie erwartet einen linearen Verlauf. Durch die Anpassung einer Geraden (gestrichelte Linie) konnte so für jede beliebige Anregungsleistung ein Hintergrundbeitrag ermittelt werden. Die Auftragung der korrigierten, mittleren Fluoreszenzrate $C(P_0)$ als Funktion der Anregungsleistung ist ebenfalls in Abbildung 6.4 (b) dargestellt (\circ). Für hohe Anregungsleistungen zeigt das TDI-Molekül ein Sättigungsverhalten, das mittels [74]

$$C(P_0) = C_\infty \frac{P_0}{P_0 + P_S} \quad (6.8)$$

angepasst werden konnte, wobei P_S die charakteristische Sättigungsleistung und C_∞ die maximale Detektionsrate sind. Als Fehler der mittleren Zählraten wurde die Standardabweichung berechnet und bei der Anpassung berücksichtigt. Unter Abschätzung der Detektionseffizienz des verwendeten Aufbaus zu $\eta_{det} \approx 0.05$ (siehe Abschnitt 3.2.2), errechnet sich die maximal erreichbare Emissionsrate des TDI-Moleküls aus Abbildung 6.4 zu $R_\infty = C_\infty / \eta_{det} = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^7$ Hz bei einer Sättigungsleistung von $P_S = (52 \pm 3) \mu\text{W}$. Die Sättigungsintensität ergibt sich aus Gl. 3.7 zu $I_S = (23 \pm 2) \text{ kW/cm}^2$ [67]. Insgesamt wurden 6 TDI-Moleküle untersucht, deren maximale Emissionsrate in einem Bereich von $R_\infty = (2.2 - 5.6) \cdot 10^7$ Hz lag. Die Sättigungsintensität nahm entsprechend Werte von $I_S = (16 - 108) \text{ kW/cm}^2$ an.

In einem elektronischen 3-Niveau-System, das in einer Näherung als Modell für die untersuchten Fluorophore angewendet werden kann (siehe Abschnitt 2.1), ist R_∞ nach Gl. 2.24 durch das Verhältnis der Intersystemcrossing-Raten k_{23}/k_{31} limitiert. Aus den Untersuchungen zur Triplett-Kinetik, die in Abschnitt 6.5.1 vorgestellt werden, konnte für TDI im Mittel ein Verhältnis der Raten von $k_{23}/k_{31} \approx 6$ bestimmt werden. Mit einer strahlenden Rate von $k_{rad} = 2.2 \cdot 10^8$ (siehe Abschnitt 5.5) lässt sich nach Gl. 2.24 eine maximale Emissionsrate von $R_\infty \approx 3.7 \cdot 10^7$ Hz abschätzen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem oben bestimmten Wert überein.

Für die anderen Fluorophore der homologen Reihe, PDI, QDI und QDI-6Br, konnte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kein eindeutiges Sättigungsverhalten beobachtet werden. Die Sättigungskurven sind in Abbildung 6.5 (a)–(c) für jeweils 3 Moleküle dargestellt, und Tabelle 6.2 fasst die berechneten Werte von R_∞ und P_S bzw. I_S zusammen.

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

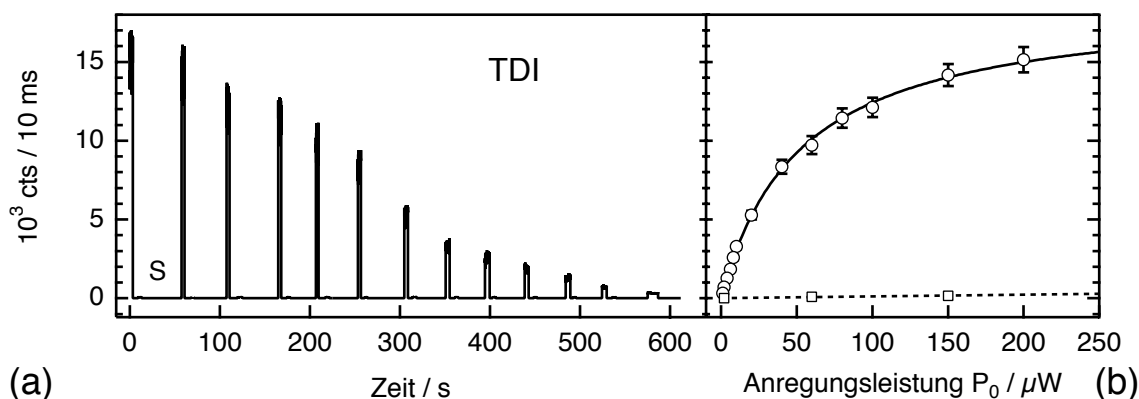


Abbildung 6.4: Das Sättigungsverhalten eines TDI-Moleküls in PMMA unter Argon. (a) Fluoreszenzzeitspur bei verschiedenen Anregungsleistungen ($\lambda_{ex} = 647 \text{ nm}$). Die Anregungsleistung des Laserlichts wurde bei geschlossenem *shutter* [S] umgestellt und schrittweise von $200 \mu\text{W}$ nach $1 \mu\text{W}$ verringert. (b) Mittlere, detektierte Fluoreszenzzählrate (nach Abzug eines Hintergrundbeitrages) als Funktion der Anregungsleistung P_0 (○). Eine Anpassung der Daten nach Gl. 6.8 liefert unter Verwendung einer mittleren Detektionseffizienz von $\eta_{det} = 0.05$ (siehe Abschnitt 3.2.2) eine maximale Emissionsrate von $R_\infty = (3.8 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ Hz}$ und eine Sättigungsleistung von $P_S = (52 \pm 3) \mu\text{W}$. Die separat ermittelte Hintergrundzählrate (□) steigt linear mit der Anregungsleistung an (gestrichelte Linie).

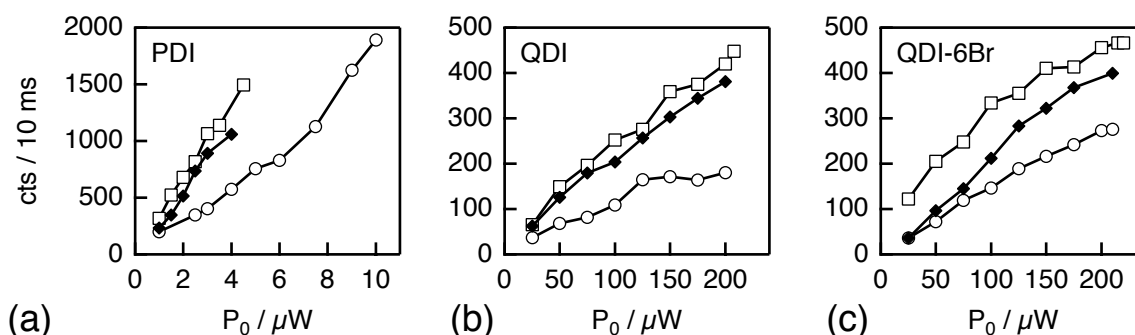


Abbildung 6.5: Sättigungskurven von (a) PDI ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$), (b) QDI und (c) QDI-6Br ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$) in PMMA unter Argon. Während für PDI die Fluoreszenzzählrate in dem verwendeten Leistungsbereich linear ansteigt, kann für QDI und QDI-6Br bei Anregungsleistungen $P_0 > 100 \mu\text{W}$ ein Beginn der Sättigung beobachtet werden. Die maximalen Emissionsraten R_∞ und Sättigungsleistungen P_S bzw. -intensitäten I_S sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Die PDI-Moleküle zeigten alle in dem verwendeten Leistungsbereich einen nahezu linearen Anstieg der Fluoreszenzzählrate. Höhere Anregungsleistungen $P_0 > 10 \mu\text{W}$ konnten nicht verwendet werden, da die Experimente durch den Photobleichprozess stark limitiert waren. Im Gegensatz dazu konnten die Quaterrylendiimide mit Leistungen von mehr als $200 \mu\text{W}$ angeregt werden und zeigten erst ab Anregungsleistun-

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Sättigungsexperimente. Angeben sind die maximalen Emissionsraten R_∞ und Sättigungsleistungen P_S bzw. Sättigungsintensitäten [67] I_S der Rylendiimide in PMMA unter Argon.

Substanz	# ^a	$R_\infty/10^6$ Hz	$P_S/\mu\text{W}$	$I_S/(\text{kW}/\text{cm}^2)$
PDI ^b	6	–	–	–
TDI	6	22–56	35–243	16–108
QDI	4	2–7	278–708	101–257
QDI-6Br	5	3–12	138–1592	50–579

^a Anzahl der untersuchten Moleküle. Drei der Sättigungskurven sind exemplarisch in Abbildung 6.5 dargestellt.

^b Auswertung nach Gl. 6.8 konnte nicht durchgeführt werden.

gen von $P_0 > 100 \mu\text{W}$ ein Einsetzen der Sättigung. Die hohen Sättigungsintensitäten lassen sich durch die geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes erklären (siehe Abschnitt 5.3): die Moleküle gelangen durch strahlungslose Relaxation sehr schnell in den elektronischen Grundzustand, so dass eine erneute Anregung stattfinden kann.

Die im Vergleich zu anderen Fluorophoren wie z.B. Alexa 647 ($I_S = 4 \text{ kW}/\text{cm}^2$, $R_\infty = 7 \cdot 10^6$ Hz) [176] und Tetramethylrhodamine (TMR, $I_S = 8 \text{ kW}/\text{cm}^2$, $R_\infty = 5 \cdot 10^4$ Hz) [177] deutlich höheren Sättigungsintensitäten und maximalen Emissionsraten unterstreichen die gesonderte Stellung der Rylendiimide in der Einzelmolekülspektroskopie.

Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden nur Anregungsleistungen fern der Sättigung verwendet.

6.3 Spektrale Charakterisierung

Um die Fluoreszenzspektren einzelner Farbstoffmoleküle zu erhalten, wurden diese zunächst durch Aufnahme eines Fluoreszenzbildes, wie es in Abbildung 3.9 dargestellt ist, in einem $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Bereich der Probe lokalisiert. Die Fluoreszenzbilder bestanden aus 128×128 Bildpunkten, die Integrationszeit betrug pro Bildpunkt je nach Fluorophor 3–10 ms. Ein einzelnes Molekül wurde anschließend in der Mitte des Anregungsfokusses positioniert und über einen bestimmten Zeitraum, dessen Dauer im wesentlichen von der Photostabilität der untersuchten Fluorophore abhing, mit Laserlicht bestrahlt. Die Leistung P_0 des Anregungslichtes unmittelbar vor Eintritt in das Mikroskopobjektiv lag bei den Experimenten in einem Bereich von 3–30 μW , was je nach verwendeter Anregungswellenlänge einer unterschiedlichen Anregungsintensität I_0 am Ort des Moleküls entsprach (siehe Abschnitt 3.4) [67]. Die Werte von I_0 sind an entsprechender Stelle im Text angegeben. An Stelle eines dichroitischen Farbteilers im konfokalmikroskopischen Aufbau wurde ein 20R/80T Strahlteiler–Glasplättchen (*Chroma Inc.*, F21-008) verwendet, welches 20 % des eingestrahnten Laserlichts in Richtung der Probe reflektiert und 80 % des Fluoreszenzlichts in Richtung der Detektionseinheiten transmittiert. Das von dem Objektiv eingesammelte Fluoreszenzlicht wurde nach Passieren des Glasplättchens durch einen 50/50–Strahlteilerwürfel (03BSC007, Melles Griot) in zwei Kanäle aufgetrennt, so dass die Möglichkeit bestand, Fluoreszenzspektren und –zeit Spuren, also die Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit, simultan aufzunehmen. Die zeitliche Auflösung der Spektren und Zeitspuren wurde maßgeblich durch die Photostabilität und die detektierte Fluoreszenzzählrate der Fluorophore limitiert. Alle Fluoreszenzspektren wurden während ihrer Aufnahme auf einen zuvor aufgenommenen Hintergrund korrigiert. Wurden keine Fluoreszenzzeitspuren aufgenommen, konnten die einzelnen Fluoreszenzspektren integriert und somit die Fluktuationen in der Fluoreszenzintensität visualisiert werden, wobei in diesem Fall die zeitliche Auflösung durch die Integrationszeit der Spektren gegeben war. Je nach untersuchtem Chromophor und verwendeter Anregungswellenlänge wurden verschiedene Filterkombinationen von Laserlinien– und Langpassfilter verwendet, die in den folgenden Abschnitten aufgeführt sind und entscheidend die Detektionscharakteristik beeinflussen. Aufgrund der relativ geringen Stokes–Verschiebung der Rylendiimide, die $300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ beträgt (siehe Tabelle 5.2), konnte nicht der intensivste vibronische Übergang angeregt werden, da in diesen Fällen die Langpassfilter die Fluoreszenz am hochenergetischen Rand des Spektrums stark unterdrücken würden.

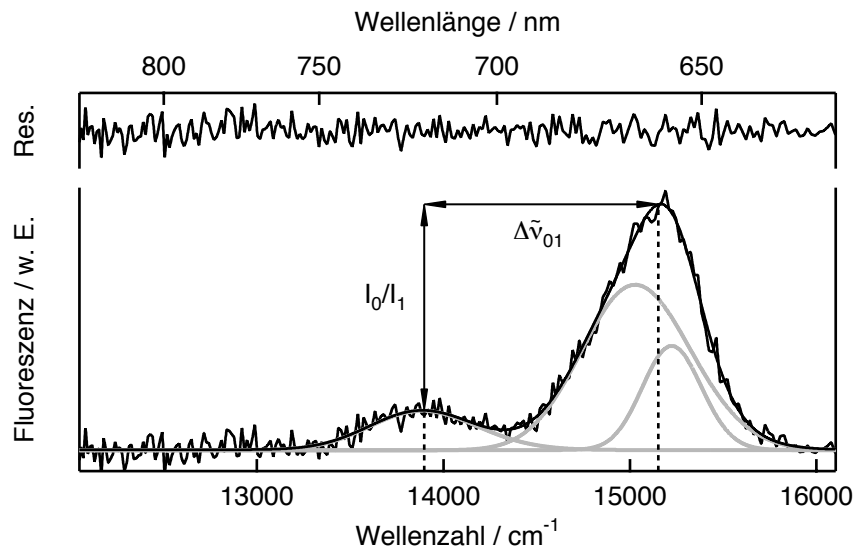


Abbildung 6.6: Auswertung der Fluoreszenzspektren am Beispiel eines Terrylendiimid-Moleküls. Die eingezeichnete Anpassung (durchgezogene Linie) einer Summe aus drei Gauss-Funktionen (graue Linien) nach Gl. 6.9 liefert die vibronischen Übergangsenergien $\tilde{\nu}_1 = 15152 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 13897 \text{ cm}^{-1}$ (gestrichelte Linien), sowie deren energetischer Abstand $\Delta\tilde{\nu}_{12} = 1255 \text{ cm}^{-1}$. Das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima errechnet sich zu $I_1/I_2 = 6.2$.

Die Auswertung der Fluoreszenzspektren wird in Abbildung 6.6 am Beispiel eines Spektrums des Terrylendiimids in PMMA gezeigt. Da die aufgenommenen Spektren oft stark verrauscht waren, wurden sie mit einer Summe aus bis zu vier Gauss-Funktionen angenähert:

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^{N \leq 4} A_i \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_i^c}{\omega_i} \right)^2 \right] \quad \text{mit} \quad N = \begin{cases} 4 & \text{PDI} \\ 3 & \text{TDI} \\ 3 & \text{QDI} \end{cases}, \quad (6.9)$$

deren Amplitude A_i , Zentralwellenlänge λ_i^c und spektrale Breite ω_i variieren konnten. Die einzelnen Gauss-Funktionen sind als graue Kurven in Abbildung 6.6 dargestellt. Aus der Anpassung (durchgezogene Linie) konnte nun die energetische Lage der beiden vibronischen Übergänge $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$, ihre energetische Differenz $\Delta\tilde{\nu}_{12}$ und das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 bestimmt werden (siehe Abbildung 6.6). Diese drei Parameter wurden zur Klassifizierung der Spektren verwendet, um so Subpopulationen oder photochemisch modifizierte Moleküle unterscheiden zu können. Alle in den folgenden

Abschnitten dargestellten Fluoreszenzspektren wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgewertet.

Perylendiimid

Zur Messung der Fluoreszenzspektren und –zeitspuren des Perylendiimids (PDI) wurde zur Anregung linear polarisiertes Laserlicht der Wellenlänge 488 nm des Argon–Krypton–Mischgasionenlasers (siehe Abschnitt 3.1.1) verwendet, welches nach Verlassen der Glasfaser durch einen Laserlinienfilter z488/10 (*Chroma Inc.*, F34-488) spektral gereinigt wurde. Die Anregungsleistung betrug $3 \mu\text{W}$, was nach Gl. 3.7 einer Anregungsintensität im Zentrum des Anregungsfokus von 3.9 kW/cm^2 entsprach [67]. Zur Abtrennung des an der Probe rückgestreuten Laserlichts wurde ein Langpassfilter 488LP (BE 81A02) der Firma *Naneo* verwendet. Als ortsauflösender Detektor diente die stickstoffgekühlte CCD–Kamera der Firma *Roper Scientific* (LN/CCD 512-TKB/VISAR), die sich durch eine hohe Quanteneffizienz im sichtbaren Wellenlängenbereich auszeichnet (siehe Abbildung 3.5 (b)). Um zeitliche Fluktuationen in der spektralen Position (*spektrale Sprünge*) gut auflösen zu können, wurde eine Integrationszeit der Spektren von 1 s gewählt. So konnten die Fluoreszenzspektren bei einem SNR von ≈ 30 in ausreichender Qualität detektiert werden. Zur Aufnahme von Fluoreszenzzeitspuren wurden die emittierten Photonen mit einer SPAD von EG&G registriert und über äquidistante Zeitbereiche (*bins*) von 1 ms integriert.

Die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ dieses Aufbaus, welche nach Gl. 3.2 abgeschätzt werden kann, ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Anregungswellenlänge von 488 nm ist durch einen grauen Balken gekennzeichnet. Um den Einfluss der Detektionscharakteristik auf die Form und spektrale Lage der Spektren zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.7 zusätzlich das Emissionsspektrum des PDI in Toluol (siehe auch Abbildung 5.1) eingezeichnet. Anhand der beiden Kurven kann man deutlich erkennen, wie sich die Fluoreszenzspektren in Form und spektraler Position durch die wellenlängenabhängige Charakteristik der Detektion verändern können. Um die korrekte spektrale Information der einzelnen PDI–Moleküle zu erhalten, wurden alle gemessenen Fluoreszenzspektren nachträglich durch diese Kurve dividiert. Die *mittlere* Detektionseffizienz η_{det} dieses Aufbaus lässt sich durch Multiplikation der Detektionscharakteristik mit dem flächennormierten Emissionsspektrum zu 0.044 abschätzen.

Insgesamt wurden 89 PDI–Moleküle untersucht. Um den Einfluss der Umgebungsat-

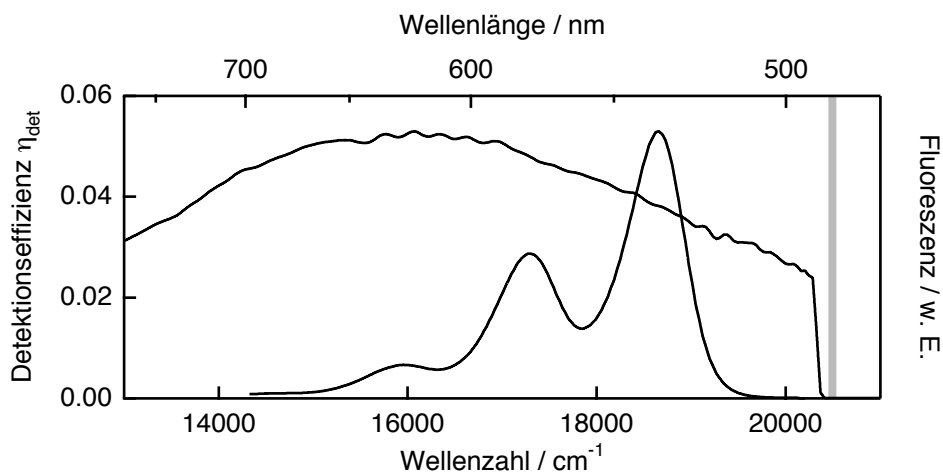


Abbildung 6.7: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ des Aufbaus zur Messung der Fluoreszenzspektren von PDI, berechnet nach Gleichung Gl. 3.2. Die mittlere Detektionseffizienz η_{det} wurde zu 0.044 abgeschätzt. Die Anregungswellenlänge von 488 nm ist durch einen grauen Balken gekennzeichnet. Das Ensemble-Emissionsspektrum des PDI wurde in einer Toluol-Lösung bestimmt.

mosphäre zu studieren, wurden Messungen an 45 Molekülen unter Luft und 44 unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Diese Moleküle zeigten bei einer durchschnittlichen Beobachtungsdauer von 200 s alle einen irreversiblen Einbruch in der Fluoreszenzintensität, was auf ein photochemisches Bleichen des Fluorophors zurückzuführen ist [46]. Detaillierte Untersuchungen zur Photostabilität sind Gegenstand der Ausführungen in Abschnitt 6.5.3.

Unabhängig von der Umgebungsatmosphäre zeigten etwa 60 % der Moleküle ein *einstufiges* Bleichverhalten, wie es in Abbildung 6.8 dargestellt ist. In beiden Zeitspuren (a) und (c) emittierte ein PDI-Molekül mit einer konstanten Fluoreszenzrate, die nach 17 bzw. 97 s auf ein Untergrundniveau einbrach und auch nach mehr als 200 s nicht wieder erreicht wurde. Das Molekül wurde offensichtlich photochemisch so modifiziert, dass es nun entweder nicht mehr in der Lage war, das Laserlicht von 488 nm zu absorbieren oder Fluoreszenzphotonen zu emittieren. Zusätzlich zu diesem Photobleichprozess wurden in (c) reversible Übergänge in einen nichtfluoreszierenden Zustand beobachtet, deren Dauer in einem Zeitbereich von ms bis mehreren Sekunden lag. Nach jeder Rückkehr in den fluoreszierenden Zustand wurde das vorherige Intensitätsniveau wieder erreicht. In Abbildung 6.8 (b) ist das zu der Zeitspur (a) simultan aufgenommene Fluoreszenzspektrum, über die gesamte Länge von 17 s gemittelt, dargestellt. Es sind deutlich zwei vibronische Übergänge bei 19000 cm^{-1} (525

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

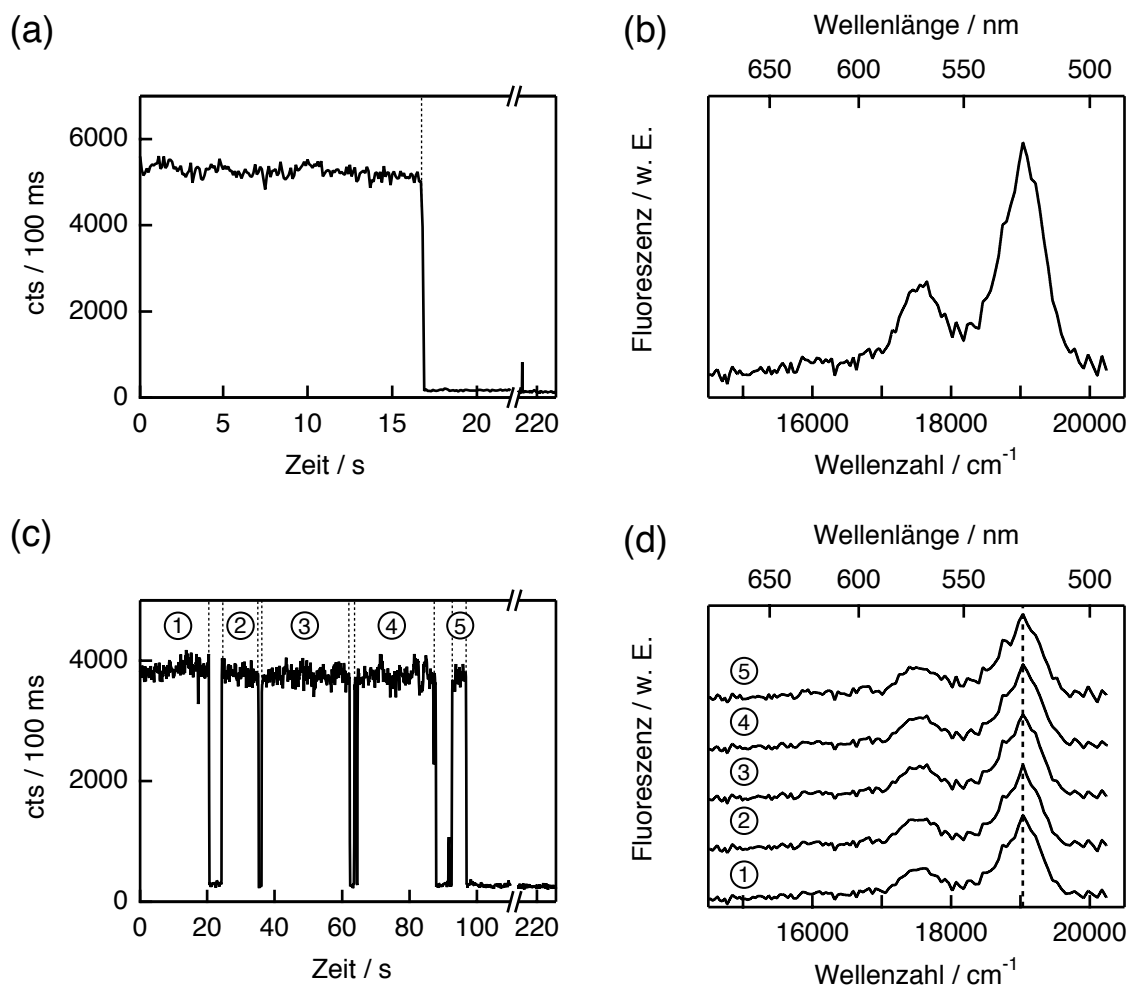


Abbildung 6.8: Fluoreszenzzeitspuren und –spektren zweier PDI-Moleküle in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, cw), die *einstufiges* Verhalten in der Fluoreszenzintensität zeigen. (a,c) Konstante Emission über einen Zeitbereich von 17 s bzw. 97 s, wobei in (c) zusätzlich reversible Übergänge in einen Dunkelzustand auftreten. (b,d) Simultan zu den Zeitspuren aufgenommene Fluoreszenzspektren (Integrationszeit = 1 s), wobei in (b) über die gesamte Zeitspur und in (d) über die mit ①–⑤ markierten Bereiche gemittelt wurde. Nach der Rückkehr aus einem Dunkelzustand wird das vorherige Intensitätsniveau und die ursprüngliche spektrale Position (gestrichelte Linie) wieder erreicht.

nm) und 17500 cm^{-1} (571 nm) zu erkennen, die im Vergleich zu dem in Toluol aufgenommenen Fluoreszenzspektrum (Abbildung 6.7) um $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Energien verschoben sind. Betrachtet man die energetische Lage jedes einzelnen Spektrums mit einer Integrationszeit von 1 s, so können reversible spektrale Sprünge von $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ (3 nm) beobachtet werden, die im Bereich der spektralen Auflösung ($\Delta\tilde{\nu} \approx 111 \text{ cm}^{-1}$ (4 nm) bei 600 nm) der Spektrograph/CCD-Kamera Kombination liegen und

bei allen untersuchten PDI-Molekülen auftraten. Um auszuschließen, dass diese Verschiebungen durch Rauschen induziert wurden, müssen die Experimente mit höherer spektraler Auflösung durchgeführt werden. Die zu der in Abbildung 6.8 (c) dargestellten Zeitspur parallel aufgenommenen Fluoreszenzspektren sind in (d) dargestellt. Hier wurden die Spektren über die mit ①–⑤ gekennzeichneten Zeitbereiche integriert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die energetische Lage des intensivsten vibronischen Übergangs nach der Rückkehr aus dem Dunkelzustand für alle Zeitabschnitte der Zeitspur nicht verändert (angedeutet durch die gestrichelte Linie in (d)). An dieser Stelle kann allerdings nicht eindeutig zwischen dem reversiblen Dunkelzustand und dem vermeintlichen Photobleichzustand ab $t = 97$ s unterschieden werden, da mit einer geringen Wahrscheinlichkeit das Experiment zu früh abgebrochen und damit die Rückkehr in den fluoreszierenden Zustand verhindert wurde. Insgesamt konnte das beschriebene *einstufige* Verhalten in Luft 26 mal (58 %) und unter Argon 25 mal (57 %) beobachtet werden. Davon zeigten in Luft 5 (19 %) und unter Argon 17 (68 %) Moleküle *Potenzgesetz-Blinken*, also reversible Exkursionen in einen langlebigen (Millisekunden bis Sekunden) Dunkelzustand. Der Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf das Potenzgesetz-Blinken wird in Abschnitt 6.5.2 detailliert besprochen.

Die zweite Hälfte der untersuchten Moleküle ($\approx 40\%$) zeigte ein komplexeres Verhalten in der Fluoreszenzintensität, bevor der Photobleichprozess eintrat. So konnten neben den oben schon erwähnten kleineren, reversiblen Verschiebungen der Fluoreszenzspektren um ≈ 100 cm^{-1} auch größere spektrale Sprünge in Kombination mit einer Veränderung in der Fluoreszenzintensität beobachtet werden.

Abbildung 6.9 (a) zeigt exemplarisch eine Zeitspur, in der die Fluoreszenzintensität nach Durchlaufen einer Dunkelphase $\boxed{\text{D}}$ von ① nach ② um den Faktor 1.3 ansteigt und anschließend irreversibel auf das Hintergrundniveau einbricht. Aus der Analyse der Originalzeitspur mit einer zeitlichen Auflösung von 1 ms konnte die Länge dieser Dunkelperiode zu 85 ms bestimmt werden, so dass diese in der Darstellung mit einer Integrationszeit von 100 ms nicht vollständig aufgelöst wird. Die zu den Zeitbereichen ① und ② korrespondierenden Fluoreszenzspektren sind in Teil (b) dargestellt. Das Spektrum ist nach der Dunkelphase um 250 cm^{-1} (≈ 9 nm) zu höheren Energien verschoben, ohne dass sich die vibronische Form der Spektren und die Anzahl der Übergänge änderte. Inwieweit der Dunkelzustand $\boxed{\text{D}}$ in einem Zusammenhang mit der Verschiebung des Fluoreszenzspektrums steht, kann durch diese Experimente nicht geklärt werden. Die Beobachtung, dass in der vorstehenden Abbildung 6.8

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

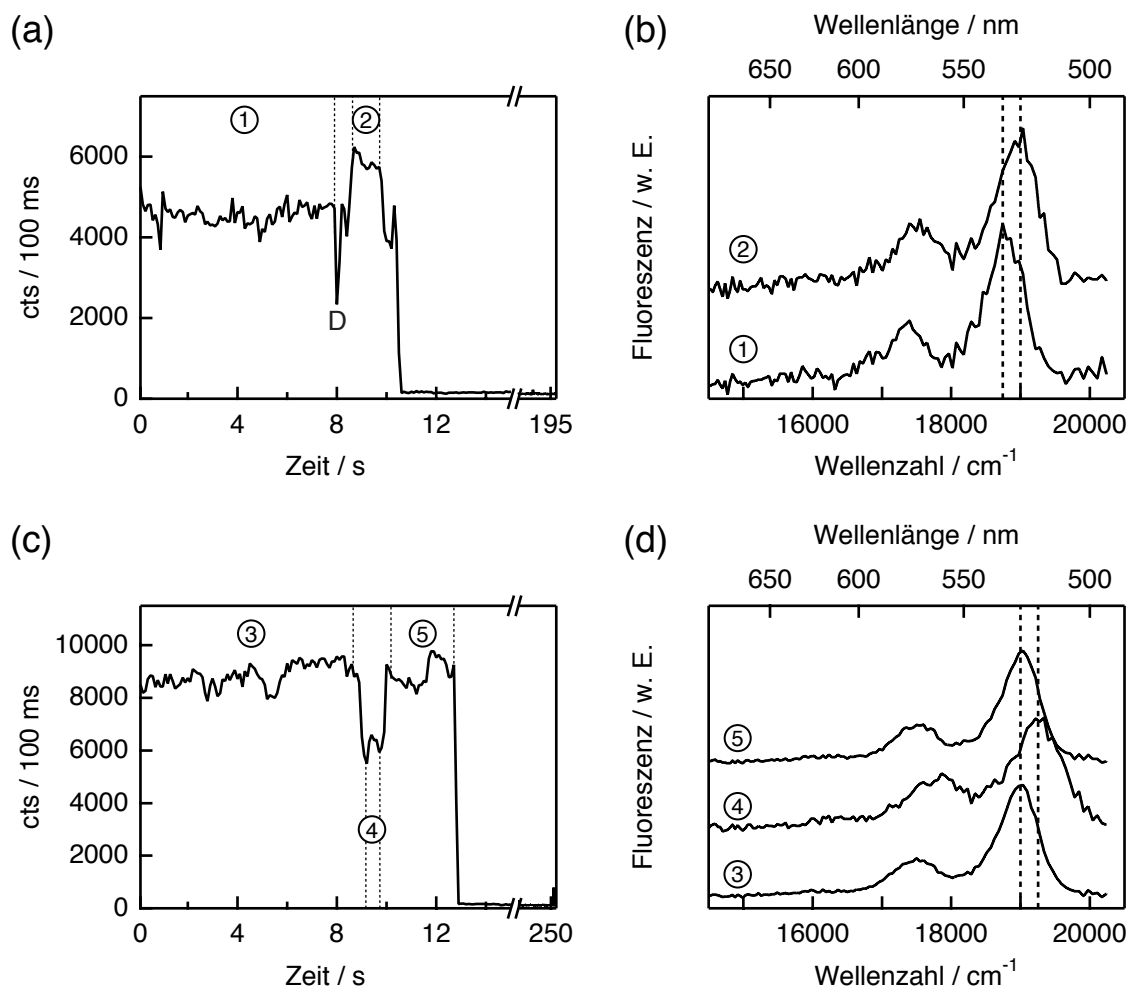


Abbildung 6.9: Fluoreszenzzeitstraces und –spektren zweier PDI-Moleküle in PMMA ($\lambda_{ex} = 488$ nm, cw, (a,b) Luft, (c,d) Argon), die *komplexes* Verhalten in der Fluoreszenzintensität in Kombination mit einer *Blauverschiebung* der Spektren um 250 cm^{-1} zeigen. (a,b) Nach Durchlaufen eines Dunkelzustandes **D** steigt die Fluoreszenzintensität von ① nach ② um den Faktor 1.3 an und das über den Zeitbereich ② gemittelte Fluoreszenzspektrum ist zu höheren Energien verschoben. (c,d) Kurzzeitiger Abfall der Fluoreszenzintensität um den Faktor 1.4 auf das Niveau ④, wobei das entsprechende Fluoreszenzspektrum wiederum zu höheren Energien verschoben ist.

(c,d) keine spektrale Verschiebung nach Übergängen in die Dunkelzustände beobachtet wurden, lässt vermuten, dass diese Zustände in keinem Zusammenhang mit den verhältnismäßig geringen spektralen Verschiebungen stehen. Neben einem Anstieg in der Fluoreszenzintensität wurde häufig auch ein Abfall auf ein niedrigeres Intensitätsniveau beobachtet, der auch reversibel sein kann (siehe Abbildung 6.9 (c)). Die simultan aufgenommenen Fluoreszenzspektren der Zeitbereiche ③–⑤ in Teil (c) zeigen eine reversible *Blauverschiebung* um 250 cm^{-1} , die mit dem Intensitätsabfall um

den Faktor 1.4 von ③ nach ④ in der Zeitspur korreliert ist.

Unter der Annahme, dass die PDI-Moleküle mit dem Laserlicht der Wellenlänge von 488 nm (20500 cm^{-1}) im *Maximum* des zweiten vibronischen Übergangs angeregt werden (siehe Abbildung 5.1), und die Stokes-Verschiebung von Molekül zu Molekül nahezu konstant ist, kann dieses Verhalten durch folgende Abschätzung erklärt werden: In beiden gezeigten Fällen betrug die Verschiebung 250 cm^{-1} , wobei sich die Fluoreszenzintensität in Abbildung 6.9 (a) um den Faktor 1.3 erhöht und in (c) um den Faktor 1.4 erniedrigt. Es wird angenommen, dass die Fluoreszenzspektren ②, ③ und ⑤ mit einem Emissionsmaximum von 19000 cm^{-1} den Zustand mit der maximal detektierbaren Fluoreszenzzählrate repräsentieren. Verschiebt sich das Emissionsspektrum um 250 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, so bedeutet dies bei konstanter Stokes-Verschiebung, dass sich das Absorptionsmaximum um den gleichen Betrag von 250 cm^{-1} verschiebt. Dies hat zur Folge, dass sich der Absorptionsquerschnitt für ①→② erhöhen und für ③→④ verringern muss. Eine entsprechende Analyse des Absorptionsspektrums aus Abbildung 5.1 lieferte so für (a,b) einen Faktor von 1.2 und für (c,d) ein Faktor von 1.4, was mit den oben bestimmten Intensitätsveränderungen gut übereinstimmt.

Insgesamt zeigten 22 % (18 %) der Moleküle unter Luft (Argon) eine Blauverschiebung um $(220 \pm 32)\text{ cm}^{-1}$, unabhängig davon, ob reversible Dunkelphasen durchlaufen wurden. Neben den oben beschriebenen spektralen Blauverschiebungen traten in gleichem Maße auch *Rotverschiebungen* der Spektren um $(251 \pm 51)\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 7\text{ nm}$) zu geringeren Energien auf, wie in Abbildung 6.10 (b) dargestellt ist. Die simultan aufgenommene Zeitspur ist im Teil (a) zu sehen. Wie auch im Falle der Blauverschiebungen ändert sich die Form der Spektren nicht und die Existenz einer Dunkelphase vor dem spektralen Sprung ist keine notwendige Bedingung. 16 % (11 %) der Moleküle zeigten unter Luft (Argon) eine Rotverschiebung im Bereich von 250 cm^{-1} . Anders verhält es sich bei dem in Abbildung 6.10 (c,d) dargestellten Beispiel. Ähnlich wie in (a) zu sehen, emittiert das PDI-Molekül auf zwei unterschiedlichen Intensitätsniveaus ③ und ④, die durch eine längere Dunkelphase bei 101.5 s getrennt sind (siehe Vergrößerung). Nach der Rückkehr aus der Dunkelperiode ist das Fluoreszenzspektrum jedoch um 1050 cm^{-1} ($\approx 30\text{ nm}$) verschoben und es trat zusätzlich ein Verlust der vibronischen Struktur auf. Dieses Verhalten konnte bei 4 % der Moleküle unter Luft und bei 14 % unter Argon mit den mittleren Rotverschiebungen von $(1080 \pm 16)\text{ cm}^{-1}$ bzw. $(1014 \pm 273)\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Es wird angenommen, dass eine

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

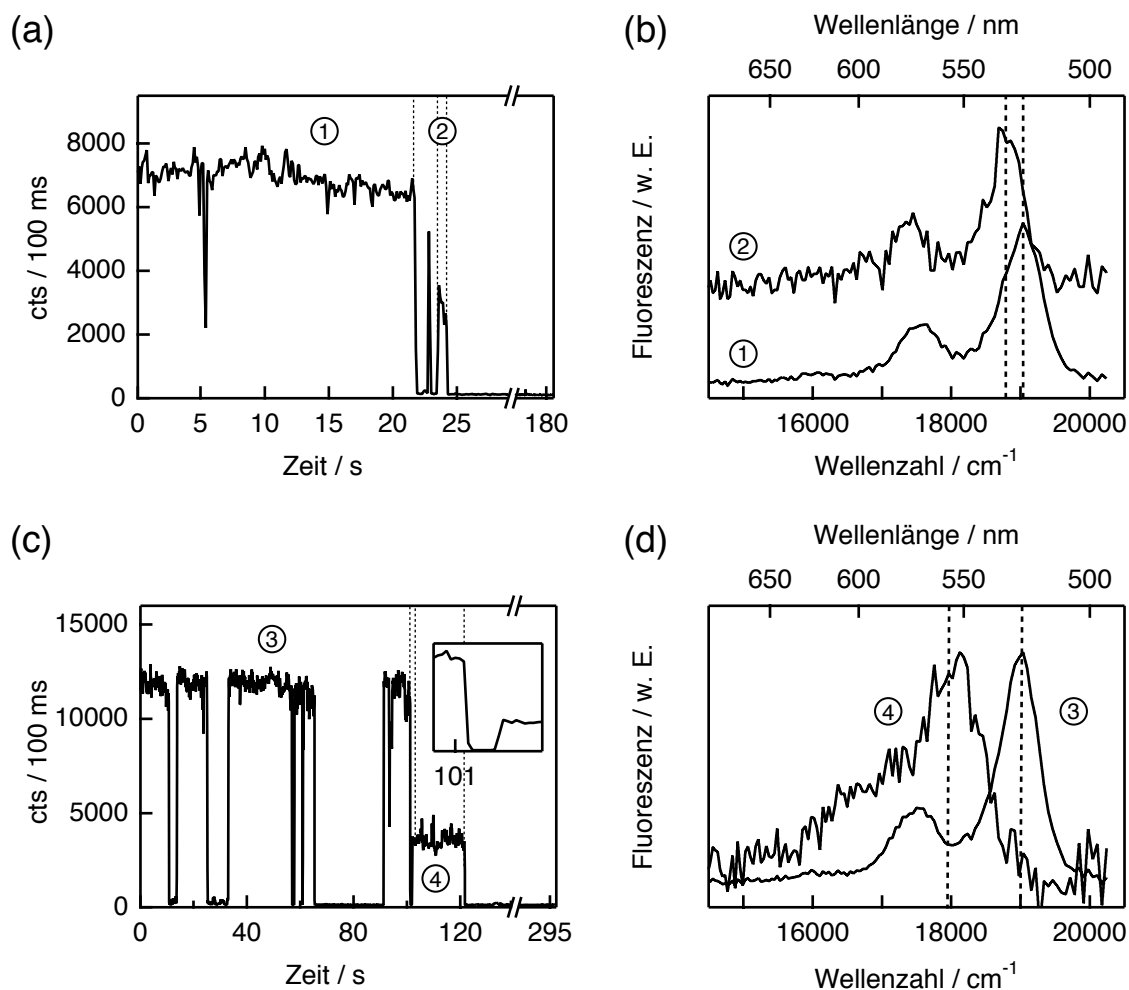


Abbildung 6.10: Fluoreszenzzeitverläufe und –spektren zweier PDI-Moleküle in PMMA ($\lambda_{ex} = 488$ nm, cw, (a,b) Luft, (c,d) Argon), die *komplexes* Verhalten in der Fluoreszenzintensität in Kombination mit einer *Rotverschiebung* der Spektren zeigen. (a,b) Nach Durchlaufen eines Dunkelzustandes nimmt die Fluoreszenzintensität von ① nach ② um den Faktor 2 ab und das über den Zeitbereich ② gemittelte Fluoreszenzspektrum ist um 250 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. (c,d) Nach Durchlaufen eines Dunkelzustandes (in der Vergrößerung sichtbar) nimmt die Fluoreszenzintensität von ③ nach ④ um mehr als einen Faktor 2 ab, wobei das über den Zeitbereich ④ gemittelte Fluoreszenzspektrum um 1050 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben ist und einen Verlust der vibronischen Struktur aufweist.

photochemische Modifikation des PDI stattgefunden hat, bei der zunächst ein fluoreszierendes Zwischenprodukt gebildet wurde. Eine denkbare Möglichkeit wäre die selbstsensibilisierte Photoreaktion mit Singulett-Sauerstoff, bei der in Analogie zur Photooxidation von Terrylen in *p*-Terphenyl ein Hydroperoxid-Derivat gebildet wird [46], dessen Fluoreszenz im Vergleich zu dem ursprünglichen PDI rotverschoben ist. Da dieses Verhalten allerdings vermehrt unter Argon zu beobachten war, könnte es

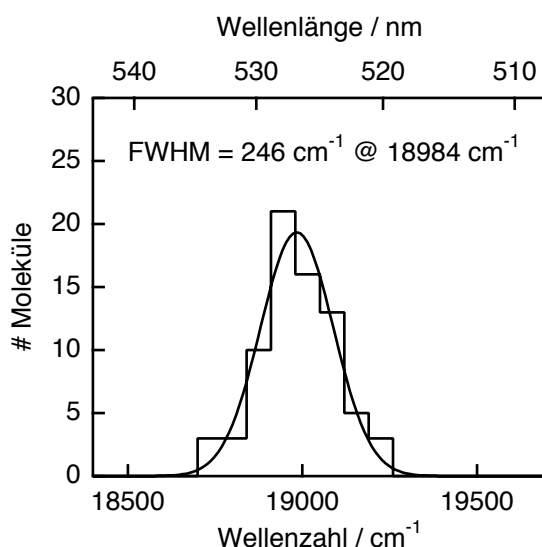


Abbildung 6.11: Verteilung der energetischen Lage des intensivsten vibronischen Übergangs von PDI in PMMA. In dem Histogramm sind insgesamt 74 Moleküle enthalten, wovon 34 unter Luft und 40 unter Argon gemessen wurden. Die angepasste Gauss-Funktion hat eine FWHM von 246 cm^{-1} und ein Maximum bei 18984 cm^{-1} .

sich bei dem fluoreszierenden Zwischenprodukt um einen ladungstrennten Zustand (*charge transfer state*, CTS) handeln [178], der durch Photoionisation entstehen kann.

Neben den geringfügigen spektralen Fluktuationen während einer Periode konstanter Emission variiert die energetische Lage, der energetische Abstand und die relative Intensität der vibronischen Übergänge von Molekül zu Molekül in einer festen Polymermatrix. Die Verteilung der Maxima der intensivsten Fluoreszenzbande ist als Histogramm in Abbildung 6.11 dargestellt. Da kein Unterschied in den Verteilungen zwischen Luft und Argon festgestellt werden konnte, wurden sämtliche 74 Moleküle (34 Luft und 40 Argon) für das Histogramm verwendet. Zusätzlich zu den Molekülen, die eine einstufiges Verhalten und somit nur geringe spektrale Verschiebungen aufwiesen, wurden von den Molekülen, die Sprünge im Bereich von $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$ zeigten (siehe Abbildung 6.9), jeweils immer nur das Spektrum des ersten Intensitätsniveaus verwendet. Nach sorgfältiger Betrachtung der Spektren aller Intensitätsniveaus, ausgenommen der Beispiele mit der großen Rotverschiebung um 1050 cm^{-1} , konnte jedoch kein Unterschied in der Verteilung festgestellt werden. Somit liegen auch die spektralen Sprünge der einzelnen PDI-Moleküle innerhalb der inhomogenen Verbreiterung in PMMA. Die an die Verteilung angepasste Gauss-Funktion hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 246 cm^{-1} und ein Maximum bei 18984 cm^{-1} (527 nm). Der Unterschied

zu den Ensemblespektren in Toluol (PMMA) beträgt 319 cm^{-1} (257 cm^{-1}) zu höheren Energien (siehe Tabelle 5.2) und lässt sich nur zum Teil auf die spektrale Auflösung von 137 cm^{-1} (4 nm) bei 527 nm zurückführen. Vermutlich ist die Statistik des Experiments nicht ausreichend, um die Ensemble-Mittelung zu bestätigen.

Terrylendiimid

Für die Messung der Fluoreszenzspektren einzelner TDI-Moleküle wurde nicht in den stärksten vibronischen Übergang (653 nm in Toluol) angeregt, sondern linear polarisiertes Laserlicht der Wellenlänge 568 nm des Argon-Krypton-Mischgasionenlasers verwendet. Zur Filterung des Anregungslichtes wurde der Laserlinienfilter NPB 568-25-2 (LOT) und als Langpassfilter ein LP615 (Zeiss, Filterset 488000) verwendet. Die Anregungsleistung vor dem Objektiv betrug $10\text{ }\mu\text{W}$, was bei dieser Wellenlänge einer Anregungsintensität von etwa 10 kW/cm^2 entsprach [67]. Als Detektor wurde die CCD-Kamera der Firma LaVision verwendet, die zwar im Vergleich zu der stickstoffgekühlten CCD-Kamera eine um den Faktor 1.7 geringere Quanteneffizienz besitzt (siehe Abbildung 3.5 (b)), aber dennoch ausreichend für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren der TDI-Moleküle war. Auf die gleichzeitige Aufnahme von Fluoreszenzzeitspuren wurde in diesem Fall verzichtet. Die Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Gemittelt über das Emissionsspektrum des TDI in Toluol beträgt sie 0.024. $\eta_{det}(\lambda)$ wurde für die Korrektur der gemessenen Einzelmolekül-Spektren herangezogen.

Es wurden insgesamt 78 TDI-Moleküle in PMMA untersucht, wovon sich 28 während der Messung unter einer Argon-Atmosphäre befanden. Da das TDI in PMMA unter Luft sehr stabil ist (siehe Abschnitt 6.5.3), konnte nur bei 10 Molekülen während der Dauer des Experiments ein irreversibler Photobleichprozess beobachtet werden. Die Mehrzahl der Moleküle zeigte sowohl unter Luft (88 %) als auch unter Argon (86 %) geringfügige, reversible spektrale Verschiebungen in der Größenordnung von $30\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ (2–5 nm), ähnlich wie es auch bei PDI zu beobachten war.

Daneben wurden auch Moleküle beobachtet, die während des Experiments größere, teilweise reversible, spektrale Verschiebungen aufwiesen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität in Abbildung 6.13 (a) wurde durch Integration der einzelnen Fluoreszenzspektren erhalten, wodurch die zeitliche Auflösung dieser *Pseudo-Zeitspur* der Integrationszeit der ein-

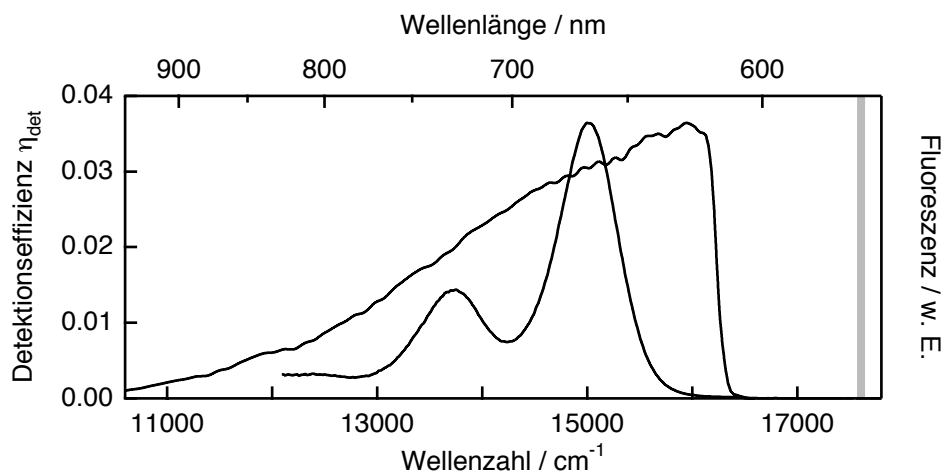


Abbildung 6.12: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ des Aufbaus zur Messung der Fluoreszenzspektren von TDI, berechnet nach Gleichung Gl. 3.2. Die mittlere Detektionseffizienz η_{det} wurde zu 0.024 abgeschätzt. Die Anregungswellenlänge von 568 nm ist durch einen grauen Balken gekennzeichnet. Das Ensemble-Emissionsspektrum des TDI wurde in einer Toluollösung bestimmt.

zelenen Spektren von 2 s entspricht. Die über die Zeitbereiche ①–③ gemittelten Emissionsspektren sind in Abbildung 6.13 (b) zu sehen. In diesem Fall resultiert aus einer Verschiebung um 180 cm^{-1} ($\approx 8 \text{ nm}$) zu niedrigeren Energien ein Abfall in der Fluoreszenzintensität von ① nach ②, was durch einen niedrigeren Absorptionsquerschnitt nach dem spektralen Sprung erklärt werden kann. Von 50 untersuchten Molekülen unter Luft und 28 unter Argon zeigten 6 (12 %) bzw. 2 (7 %) Moleküle Verschiebungen um $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ ohne dabei die Struktur der vibronischen Übergänge zu verändern. Unabhängig von der Umgebungsatmosphäre wurde für jeweils die Hälfte der Moleküle eine temporäre Rot- bzw. Blauverschiebung beobachtet.

Zwei der untersuchten Moleküle zeigten unter Argon ein abweichendes Verhalten, was im folgenden näher untersucht wird. Abbildung 6.14 (b) zeigt vier Fluoreszenzspektren, deren Integrationsbereiche in der in (a) dargestellten Zeitspur markiert sind. Während die spektrale Position und Fluoreszenzintensität bei ① und ② nahezu identisch sind, findet bei ③ eine Verschiebung zu höheren Energien um 400 cm^{-1} ($\approx 20 \text{ nm}$) in Kombination mit einem Anstieg der Fluoreszenzrate um den Faktor 2 statt, ohne dass sich dabei die spektrale Struktur verändert. Die außergewöhnlich große Breite des Spektrums ④ lässt sich nicht alleine durch die Mittelung über einen größeren Zeitbereich ($\approx 70 \text{ s}$) erklären, in dem eventuell spektrale Sprünge nicht aufgelöst werden können: schon die einzelnen Spektren in diesem Zeitbereich mit einer In-

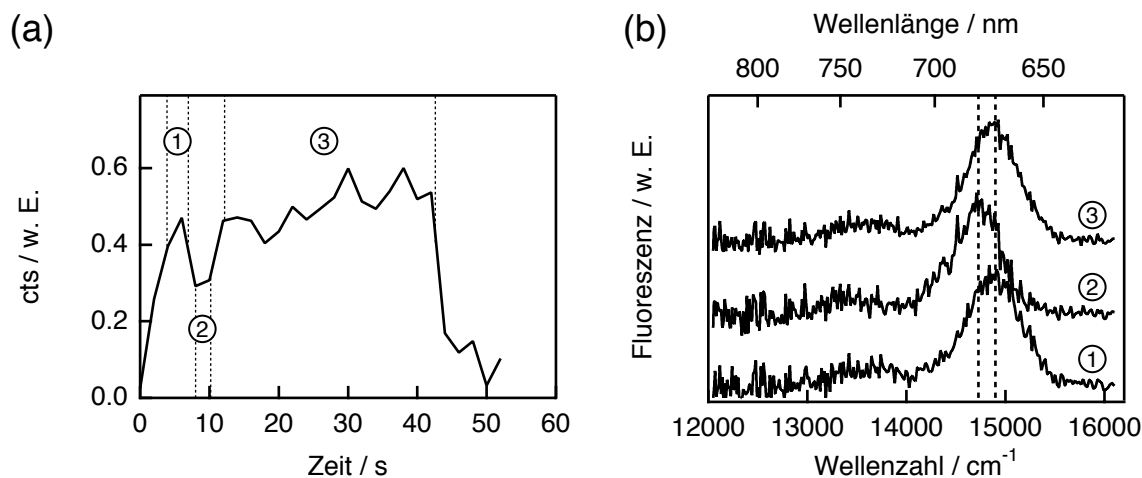


Abbildung 6.13: Fluoreszenzzeitspur und –spektren eines TDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 568 \text{ nm}$, cw), das eine reversible, spektrale *Rotverschiebung* um 180 cm^{-1} in Kombination mit einem Intensitätsabfall zeigt, ohne dass sich die Form der Spektren ändert. Die in (a) dargestellte Zeitspur wurde durch Integration der einzelnen Fluoreszenzspektren (Integrationszeit = 2 s) erhalten. In der gleichen Größenordnung sind auch Verschiebungen zu höheren Energien zu beobachten.

tegrationszeit von 2 s sind ähnlich stark verbreitert. Dies lässt vermuten, dass es sich höchstwahrscheinlich nicht um das ursprüngliche TDI, sondern um ein photochemisch modifiziertes Molekül handelt.

Die Verteilung der spektralen Position der Maxima der intensivsten Fluoreszenzbande ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Das Histogramm erstreckt sich über einen Bereich von 700 cm^{-1} und reicht von 14700 cm^{-1} bis 15400 cm^{-1} . Da kein Unterschied in den Verteilungen zwischen Luft und Argon festgestellt werden konnte, wurden 70 Moleküle (48 Luft und 22 Argon) zusammen ausgewertet. Das Histogramm kann durch eine Gauss-Funktion mit einem Maximum bei 15127 cm^{-1} (661 nm) und einer FWHM von 376 cm^{-1} angepasst werden. Somit ist die inhomogene Verbreiterung des TDI in PMMA um den Faktor 1.4 breiter als die des PDI (Abbildung 6.11).

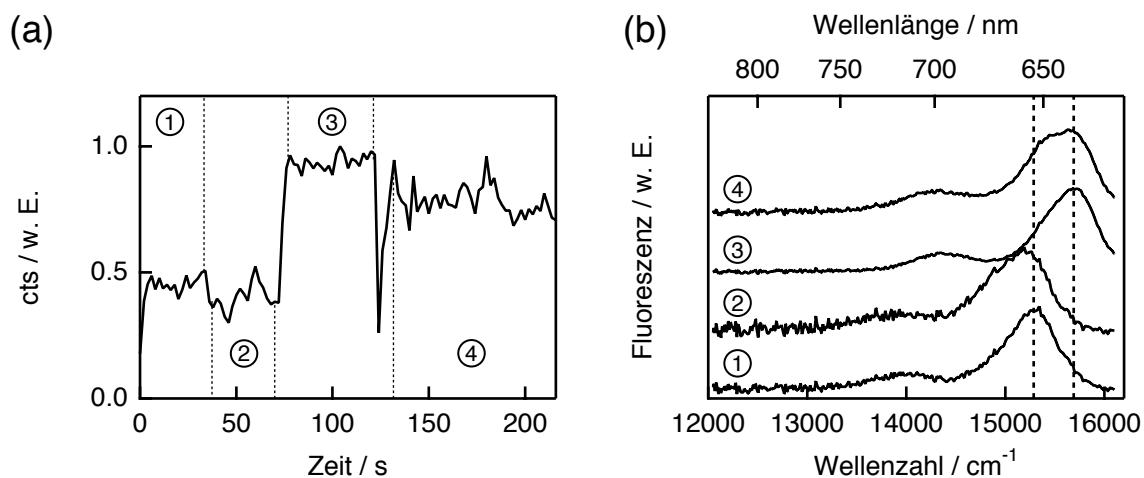


Abbildung 6.14: Fluoreszenzzeitspur und –spektren eines TDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 568$ nm, cw), das eine spektrale *Blauverschiebung* um 400 cm^{-1} in Kombination mit einer Verdopplung der Intensität zeigt. Die in (a) dargestellte Zeitspur wurde durch Integration der einzelnen Fluoreszenzspektren (Integrationszeit = 2 s) erhalten. Durch starke spektrale Fluktuationen sind die Spektren ② und ④ stark verbreitert.

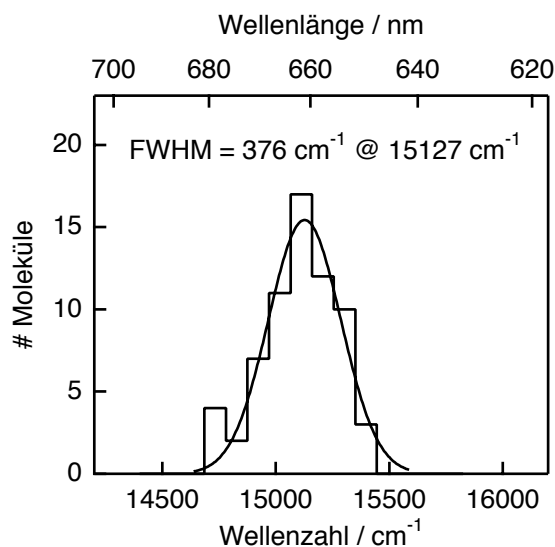


Abbildung 6.15: Verteilung der energetischen Lage des intensivsten vibronischen Übergangs von TDI in PMMA. In dem Histogramm sind insgesamt 70 Moleküle enthalten, wovon 48 unter Luft und 22 unter Argon gemessen wurden. Die angepasste Gauss-Funktion hat eine FWHM von 376 cm^{-1} und ein Maximum bei 15127 cm^{-1} .

Die Quaterrylendiimide QDI und QDI-6Br

Um die spektralen Eigenschaften zweier Quaterrylendiimid-Derivate, QDI und QDI-6Br, zu untersuchen, wurden einzelne Moleküle mit linear polarisiertem, kontinuierlichem (cw) Laserlicht eines Ti:Saphir-Lasers (siehe Abschnitt 3.1.3) der Wellenlänge 705 nm angeregt und simultan Fluoreszenzspektren und -zeitspuren aufgenommen. Die Anregungsleistung des Laserlichts wurde auf 30 μW vor dem Mikroskopobjektiv eingestellt, was einer Anregungsintensität von 9.6 kW/cm^2 im Zentrum des Anregungsfokus entsprach [67]. Als Laserlinienfilter wurde ein z705/10x und als Langpassfilter ein HQ720LP der Firma *Chroma Inc.* verwendet. Da die Fluoreszenzquantenausbeute der QDI-Derivate mit einem Wert von $Y_{fl} \approx 0.08$ (siehe Tabelle 5.5) sehr gering ist [9], wurden die Detektoren mit der größten Quanteneffizienz im NIR-Spektralbereich, die stickstoffgekühlte CCD-Kamera (*Roper Scientific*) und die SPAD von *EG&G*, zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren und -zeitspuren verwendet. Das zeitliche Auflösungsvermögen betrug im Falle der Zeitspuren 10 ms und im Falle der Spektren 20 s. In Abbildung 6.16 ist die wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ zusammen mit dem Fluoreszenzspektrum des QDI in Toluol dargestellt. Die mittlere Detektionseffizienz lässt sich für dieses Experiment für die beiden Chromophore zu 0.02 abschätzen. Erste Experimente mit der CCD-Kamera von LaVision schlugen fehl, da in diesem Fall eine Detektionseffizienz von nur 0.008 in Kombination mit

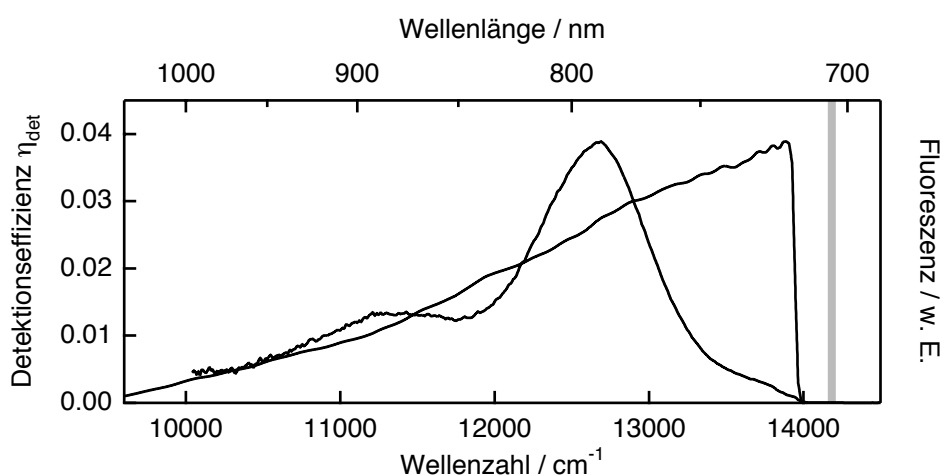


Abbildung 6.16: Wellenlängenabhängige Detektionseffizienz $\eta_{det}(\lambda)$ des Aufbaus zur Messung der Fluoreszenzspektren von QDI und QDI-6Br, berechnet nach Gl. 3.2. Die mittlere Detektionseffizienz η_{det} wurde zu 0.02 abgeschätzt. Die Anregungswellenlänge von 705 nm ist durch einen grauen Balken gekennzeichnet. Das Ensemble-Emissionsspektrum des QDI wurde in einer Toluol-Lösung bestimmt.

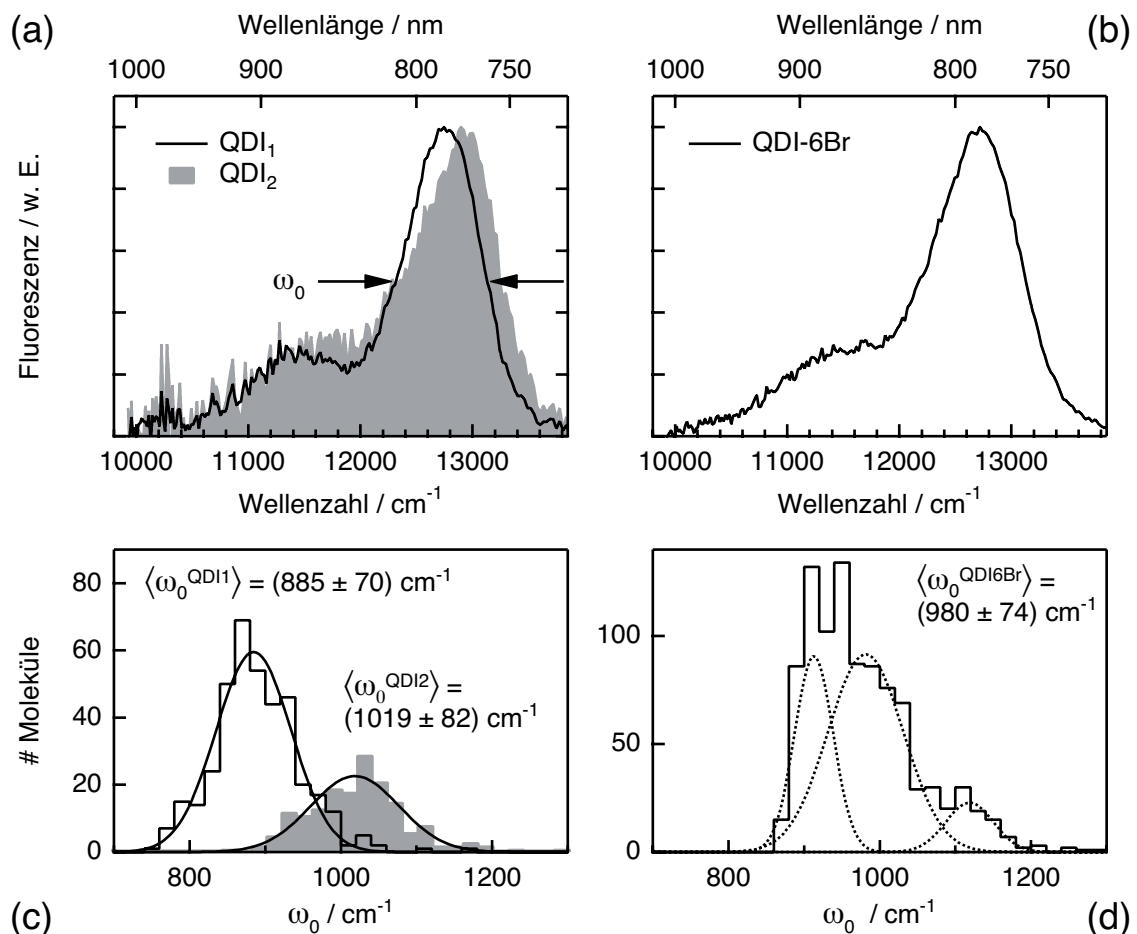


Abbildung 6.17: (a) Fluoreszenzspektren zweier QDI-Moleküle in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, cw). Für die Mehrzahl der Moleküle (78 %) wurde das Fluoreszenzspektrum QDI₁ (durchgezogene Linie) beobachtet. In 22 % der Fälle (QDI₂, graues Spektrum) war die intensivste Fluoreszenzbande verbreitert und um etwa 180 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben. Die zweite vibronische Bande ist nur noch als Schulter zu erkennen. (b) Fluoreszenzspektrum eines QDI-6Br-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, cw). Die zweite vibronische Bande ist nur noch als Schulter zu erkennen. (c,d) Die Halbwertsbreite ω_0 der intensivsten Bande wurde aus allen Spektren mit einer Integrationszeit von 20 s bestimmt. (c) Verteilungen der Halbwertsbreite für QDI mit den Maxima bei $\langle \omega_0^{QDI1} \rangle = (885 \pm 70) \text{ cm}^{-1}$ und $\langle \omega_0^{QDI2} \rangle = (1019 \pm 82) \text{ cm}^{-1}$. (d) Verteilung der Halbwertsbreite für QDI-6Br. Das Histogramm ist asymmetrisch und kann durch drei Gauss-Verteilungen beschreiben werden (gepunktete Kurven). Der Mittelwert beträgt $\langle \omega_0^{QDI6Br} \rangle = (980 \pm 74) \text{ cm}^{-1}$.

der geringen Fluoreszenzquantenausbeute des QDI eine Detektion von Fluoreszenzphotonen mit ausreichendem Signal-zu-Rauschen Verhältnis (SNR) unmöglich machte.

Insgesamt wurden 58 QDI-Moleküle in PMMA unter Luft untersucht. Alle beobachteten Fluoreszenzmaxima lagen in einen Bereich um 12800 cm^{-1} , wobei zwischen

zwei verschiedenen Typen von Spektren unterschieden werden konnte, die in Abbildung 6.17 (a) dargestellt sind. Während 45 der untersuchten Moleküle (78 %) ein Spektrum zeigten, indem deutlich zwei vibronische Übergänge bei 12800 cm^{-1} und 11500 cm^{-1} zu erkennen waren (QDI₁, durchgezogene Linie), wurde bei 13 Molekülen (22 %) ein Fluoreszenzspektrum beobachtet, in dem der zweite vibronische Übergang nur noch als Schulter wahrzunehmen ist (QDI₂, graues Spektrum). Zusätzlich verschob sich die intensivste Fluoreszenzbande bei gleichzeitigem Symmetrieverlust im Mittel um $\approx 180\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Energien. Neben dem Verlust an vibronischer Struktur fand auch eine Verbreiterung des stärksten Übergangs statt, die durch die Halbwertsbreite ω_0 der Bande quantifiziert wurde (in Abbildung 6.17 (a) durch die beiden Pfeile markiert). Die Halbwertsbreite wurde von den aufgenommenen Spektren mit einer Integrationszeit von $t_{Int} = 20\text{ s}$ bestimmt. Die Verteilungen von ω_0 sind in Abbildung 6.17 (c) dargestellt. Die Anpassung einer Gauss-Funktion an das jeweilige Histogramm lieferte die mittleren Halbwertsbreiten $\langle \omega_0^{QDI1} \rangle = (885 \pm 70)\text{ cm}^{-1}$ für das strukturierte Spektrum (QDI₁, durchgezogene Linie) und $\langle \omega_0^{QDI2} \rangle = (1019 \pm 82)\text{ cm}^{-1}$ für das unstrukturierte Spektrum (QDI₂, graues Spektrum). Es wird vermutet, dass die QDI-Moleküle in dem PMMA-Film in mehreren Konformationen vorliegen können, wobei QDI₁ der nativen, planaren Konformation des aromatischen Grundgerüsts und QDI₂ einer stark verdrillten Form entspricht. Bereits an verschiedenen in *bay*-Position substituierten PDI-Derivaten konnte gezeigt werden, dass eine Verdrillung des π -Systems einen Verlust der vibronischen Struktur zur Folge hat [41].

Es konnte allerdings kein QDI-Molekül gefunden werden, das zweifelsfrei einen Wechsel zwischen den beiden Spektren-Typen zeigte. Es wird daher angenommen, dass die Energiebarriere zwischen beiden Konformationen nicht überwunden werden kann. Da sich die beiden Konformationen auch in ihren Fluoreszenzlebensdauern unterscheiden sollten [41], wurden zeitaufgelöste Experimente durchgeführt, die im Abschnitt 6.4 vorgestellt werden.

Um die oben beschriebene These zu verifizieren, wurden die spektralen Eigenschaften eines QDI-Chromophors untersucht, dessen Wasserstoffatome in *bay*-Position durch 6 Brom-Atome substituiert wurden (siehe Abbildung 4.1). Wie bei den Perylendiimiden auch [41], sollte dies eine Verdrillung des aromatischen π -Systems durch die sterische Wechselwirkung der Bromatome untereinander zur Folge haben. Insgesamt wurden 70 QDI-6Br-Moleküle in PMMA unter Luft gemessen. Die Anregungsleistungen betragen zwischen $100\text{ }\mu\text{W}$ und $200\text{ }\mu\text{W}$, um möglicherweise einen höheren Anteil an

photochemisch modifizierten Molekülen beobachten zu können. Ein typisches Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 6.17 (b) dargestellt. Während die spektrale Lage im Vergleich zu den unsubstituierten QDI-Molekülen unverändert blieb, ist die zweite vibronische Bande wie bei QDI₂ nur noch als Schulter zu erkennen. Die Verteilung der Halbwertsbreite ω_0 des intensivsten Übergangs ist in Abbildung 6.17 (d) gezeigt. Im Vergleich zu den beiden QDI-Typen ist die Verteilung asymmetrisch, so dass zur Beschreibung des Histogramms eine Summe aus 3 Gauss-Funktionen verwendet werden musste. Die einzelnen Gaus-Verteilungen sind als gestrichelte Linien in Abbildung 6.17 (d) dargestellt. Die mittlere Halbwertsbreite beträgt $\langle \omega_0^{QDI6Br} \rangle = (980 \pm 74) \text{ cm}^{-1}$ und liegt damit in dem Bereich von ω_0 des QDI₂-Spektrums. Über die Ursache der starken Asymmetrie lässt sich an dieser Stelle nur spekulieren. Die meisten Moleküle zeigten nur geringfügige Fluktuationen in der Halbwertsbreite und scheinen damit eine gewisse Vorzugskonformation zu besitzen, die sich zeitabhängig nur wenig ändert. Bei 4 Molekülen wurden größere Variationen von ω_0 im Bereich von 900 – 1100 cm^{-1} beobachtet. Möglicherweise tritt verstärkt eine sterische Wechselwirkung zwischen den Brom-Atomen und der Polymerumgebung auf, welche die Verdrillung des Grundgerüsts erhöht. Auch für einzelne QDI-6Br-Moleküle wurden die Fluoreszenzlebensdauern mit einer zeitlichen Auflösung von 200 ms bestimmt (siehe Abschnitt 6.4.2).

Unabhängig von der Struktur der Fluoreszenzspektren konnten bei allen QDI-Molekülen kleinere, temporäre spektrale Verschiebungen beobachtet werden, die wie bei PDI und TDI unterhalb von 100 cm^{-1} lagen. 4 von 58 Molekülen (7 %) zeigten größere, teilweise reversible Rotverschiebungen zwischen 100 cm^{-1} und 300 cm^{-1} (≈ 12 nm), ohne dass sich dabei die vibronische Struktur der Spektren änderte. Auch im Falle von QDI-6Br traten während der Phasen konstanter Fluoreszenzintensität kleinere, reversible spektrale Verschiebungen um 100 cm^{-1} (≈ 9 nm) auf. 14 % aller Moleküle zeigten auch größere spektrale Sprünge im Bereich von 200–400 cm^{-1} (15–25 nm), die bei 4 Molekülen zu höheren und bei 6 Molekülen zu niedrigeren Energien erfolgten. Ein Molekül zeigte sogar eine zweifache Blauverschiebung um 300 cm^{-1} in Kombination mit einer Dunkelperiode vor jedem spektralen Sprung.

Beide Quaterrylen-Derivate zeigten eine erstaunlich hohe Photostabilität, wie sie auch schon bei TDI beobachtet wurde. Für das unsubstituierte QDI konnte in 16 Fällen innerhalb der Beobachtungszeit ein Bleichvorgang beobachtet werden, der bei 14 Molekülen *einstufig* verlief: die Fluoreszenzintensität brach plötzlich irreversibel auf das Hintergrundniveau ein. Einen direkten Zusammenhang zwischen Photobleichen und

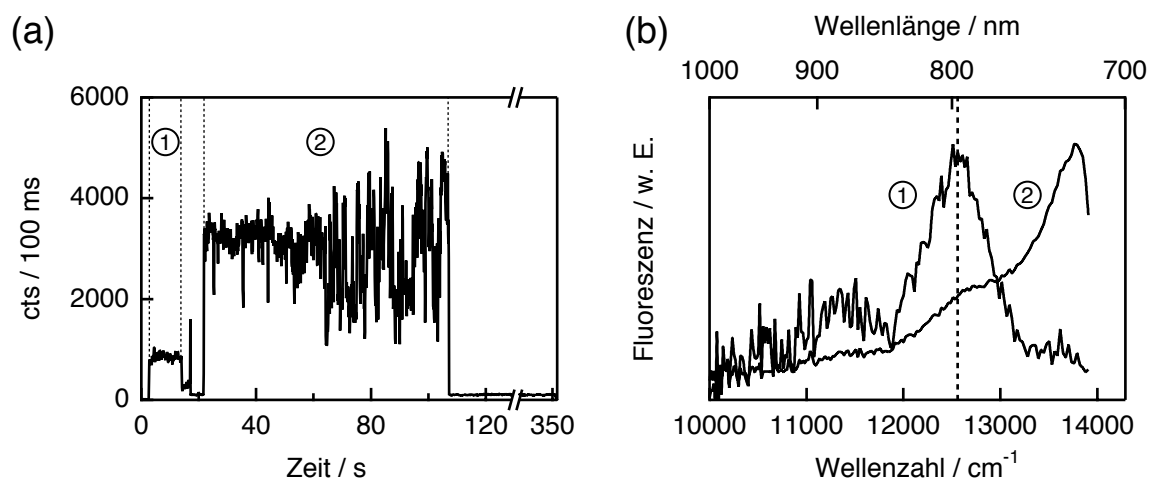


Abbildung 6.18: Fluoreszenzzeitspur (a) und -spektren (b) eines QDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, cw). Das Molekül emittierte nach Durchlaufen einer Dunkelperiode auf einem um Faktor 3 höheren Intensitätsniveau (②). Das Spektrum dieses Abschnittes weist eine große Blauverschiebung ($> 1100 \text{ cm}^{-1}$) auf, wobei die erste Bande durch die Detektionscharakteristik stark unterdrückt wird.

einer spektralen Blau-Verschiebung konnte 2 mal beobachtet werden, wie es in Abbildung 6.18 (a,b) zu sehen ist. Auch hier trat zwischen den beiden Zuständen ① und ② eine Dunkelperiode auf. In der in Abbildung 6.18 (a) dargestellten Zeitspur fällt die Fluoreszenzintensität nach 14 s von durchschnittlich 850 cts/100 ms auf den Hintergrundwert ab und wird nach einer 7 s langen Dunkelperiode auf einem um Faktor 3 höheren Niveau detektiert. Nach 107 s findet höchstwahrscheinlich eine weitere photochemische Modifikation statt: die Fluoreszenz verschwindet irreversibel. Die simultan aufgenommenen Spektren der in (a) nummerierten Zeitbereiche sind in Teil (b) dargestellt. Innerhalb der Abschnittes ① wurde das typische Spektrum eines QDI-Moleküls detektiert, das ein Maximum bei 12576 cm^{-1} (795 nm) besitzt. Nach der Rückkehr aus der Dunkelperiode ist das Fluoreszenzspektrum (②) so weit zu höheren Energien verschoben, dass der intensivste vibronische Übergang durch die Detektionscharakteristik nahezu vollständig unterdrückt wird und der vermutlich zweite Übergang (hier nur als Schulter zu erkennen) sich im Bereich des Maximums des Spektrums aus ① befindet (gestrichelte Linie).

Von den insgesamt 50 QDI-6Br-Molekülen, die einen Photobleichprozess zeigten, war dieser bei 64 % *einstufig*. Abbildung 6.19 (a,b) zeigt exemplarisch ein Verhalten, das bei 4 QDI-6Br-Molekülen beobachtet wurde. Nach einer großen spektralen Verschie-

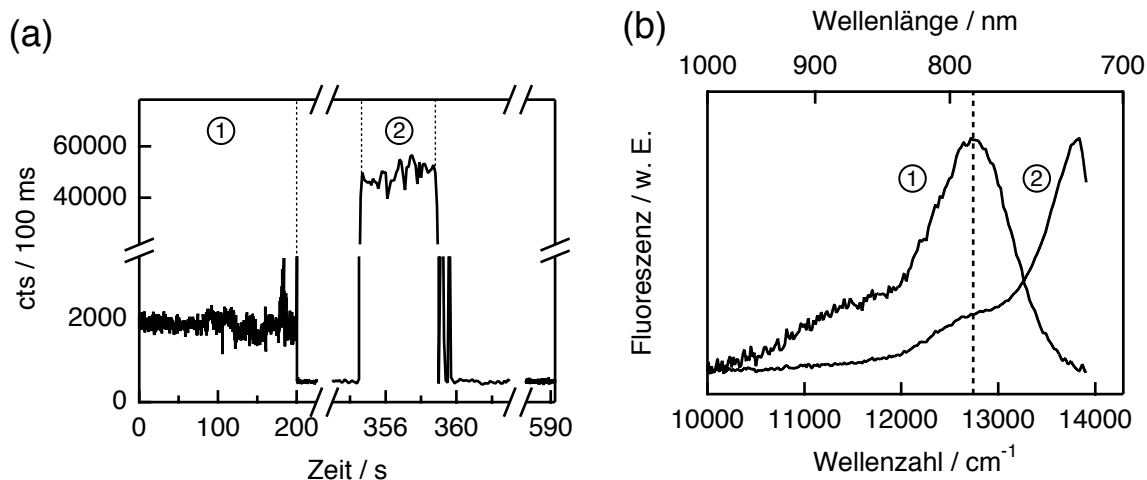


Abbildung 6.19: Fluoreszenzzeitspur (a) und –spektrale Charakterisierung (b) eines QDI-6Br-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, cw). Das Molekül emittierte nach Durchlaufen einer Dunkelperiode auf einem um Faktor 20 höheren Intensitätsniveau (②). Das Spektrum dieses Abschnittes weist eine große Blauverschiebung ($> 1200 \text{ cm}^{-1}$) auf, wobei die erste Bande durch die Detektionscharakteristik stark unterdrückt wird.

zung zu höheren Energien konnte auch hier nur noch der niederenergetische Teil des Fluoreszenzspektrums detektiert werden. Die Fluoreszenzintensität stieg in diesem Fall nach Durchlaufen einer Dunkelperiode sogar um einen Faktor von bis zu 20 an. Zusätzlich zu diesen Blauverschiebungen traten bei 2 Molekülen Rotverschiebungen von 900 cm^{-1} ($\approx 56 \text{ nm}$) und 1300 cm^{-1} ($\approx 80 \text{ nm}$) auf.

Die Verteilung der spektralen Lage der intensivsten vibronischen Fluoreszenzbande von allen untersuchten QDI-Molekülen ist in Abbildung 6.20 (a) dargestellt (durchgezogene Linie). An das Histogramm wurde eine Gauss-Funktion angepasst, die eine FWHM von 360 cm^{-1} und ein Maximum bei 12763 cm^{-1} zeigt. Zusätzlich eingezeichnet sind die Verteilungen der strukturell verschiedenen Fluoreszenzspektrale von QDI₁ (gestrichelt) und QDI₂ (grau). Im Mittel sind die Spektren von QDI₂ zu höheren Energien verschoben. Zum Vergleich ist die Verteilung der spektralen Position des Emissionsmaximums aller QDI-6Br-Moleküle in PMMA in Abbildung 6.20 (b) dargestellt. Die an das Histogramm angepasste Gauss-Funktion besitzt ein Maximum bei 12712 cm^{-1} mit einer FWHM von 482 cm^{-1} . Die spektrale Position von QDI und QDI-6Br ist analog zu den Ergebnissen im Ensemble nahezu identisch, wobei die inhomogene Verbreiterung der Bromo-Derivate größer ist. Eine Ursache hierfür könnte eine verstärkte elektrostatische Wechselwirkung der Brom-Atome mit der Polymerumgebung

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

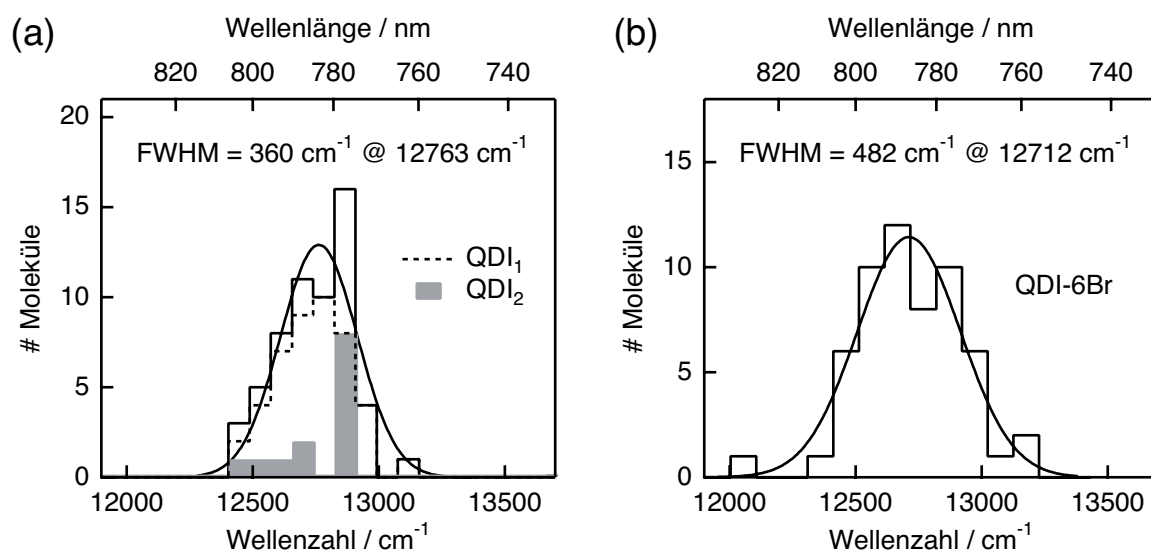


Abbildung 6.20: (a) Verteilung der energetischen Lage des intensivsten vibronischen Übergangs von QDI. In dem Histogramm sind insgesamt 58 Moleküle enthalten, die unter Luft gemessen wurden. Die angepasste Gauss-Funktion hat eine FWHM von 360 cm^{-1} und ein Maximum bei 12763 cm^{-1} . (b) Verteilung der energetischen Lage des intensivsten vibronischen Übergangs von QDI-6Br. Insgesamt wurden 57 unter Luft gemessene Moleküle für das Histogramm verwendet. Die angepasste Gauss-Funktion hat eine FWHM von 482 cm^{-1} und ein Maximum bei 12712 cm^{-1} .

und eine damit einhergehende Verdrillung des aromatischen Grundgerüsts sein.

Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die spektralen Eigenschaften der Rylendiimide PDI, TDI, QDI und des Brom-Derivats QDI-6Br in PMMA detailliert untersucht. Abbildung 6.21 zeigt eine Übersicht der Fluoreszenzspektren. Die Maxima der einzelnen Spektren entsprechen jeweils dem Maximum der zugehörigen inhomogenen Verteilung. Die photophysikalischen Eigenschaften der Rylendiimide können durch eine schrittweise Erweiterung des aromatischen Grundgerüsts um eine Naphthalineinheit derart verändert werden, dass ein Großteil des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums abgedeckt wird.

Die charakteristischen spektralen Parameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Neben der Position der beiden sichtbaren Maxima $\langle \tilde{\nu}_1 \rangle$ und $\langle \tilde{\nu}_2 \rangle$ sind die Halbwertsbreiten der inhomogenen Verteilungen angegeben. Im Vergleich zu den Ensemblespektren in Toluol oder PMMA sind die Maxima zu höheren Energien verschoben, der Abstand der

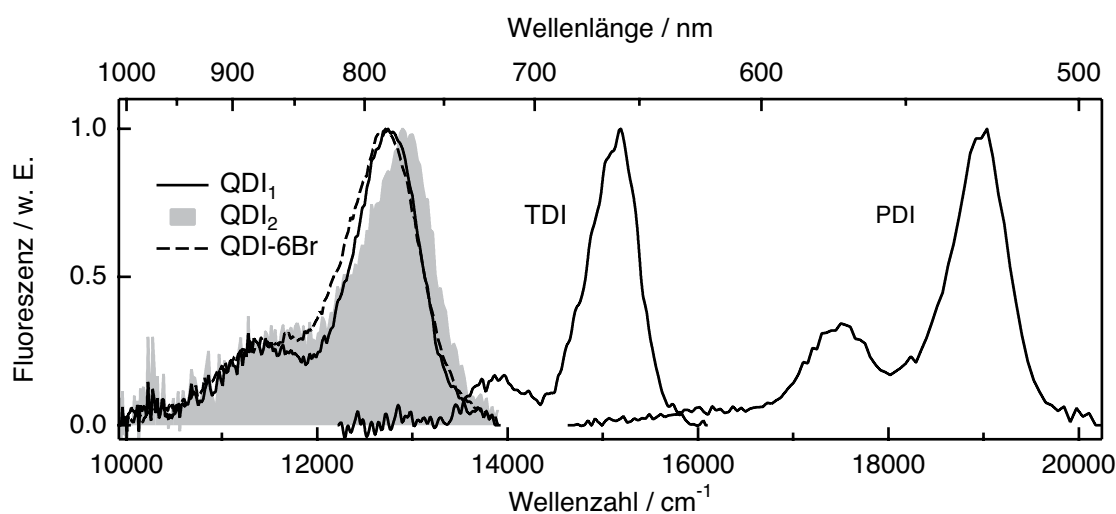


Abbildung 6.21: Übersicht über die gemessenen Fluoreszenzspektren einzelner Rylendiimide der homologen Reihe (PDI, TDI, QDI und QDI-6Br). Die Maxima der einzelnen Spektren entsprechen jeweils dem Maximum der zugehörigen inhomogenen Verteilung. Vergleiche mit Ensemblespektren in Abbildung 5.9 (b).

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Emissionsspektren einzelner Rylendiimide in PMMA. Angegeben sind die mittleren Werte der Emissionsmaxima, die Halbwertsbreiten (FWHM) der inhomogenen Verteilungen, der mittlere energetische Abstand und das Intensitätsverhältnis der beiden kurzwelligsten Übergänge. Vergleiche mit Ensembleergebnissen in Tabelle 5.2.

Substanz	Emission					
	$\langle \tilde{\nu}_1 \rangle$ /cm ⁻¹	FWHM($\tilde{\nu}_1$) /cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_2 \rangle$ /cm ⁻¹	FWHM($\tilde{\nu}_2$) /cm ⁻¹	$\langle \Delta \tilde{\nu}_{12} \rangle$ /cm ⁻¹	$\langle I_1/I_2 \rangle$
PDI	18993	246	17544	221	1468	2.7
TDI	15127	376	13850	391	1275	6.6
QDI	12763	360	11468	317	1248	3.4
QDI-6Br	12712	482	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

^a Position und Höhe der Bande kann nicht bestimmt werden, da sie nur noch als Schulter wahrzunehmen ist (siehe Abbildung 5.1).

beiden Übergänge $\Delta \tilde{\nu}_{12}$ ist nahezu identisch. Ein weiterer Unterschied zu den Messungen im Ensemble sind die deutlich größeren Intensitätsverhältnisse der beiden Fluoreszenzmaxima I_1/I_2 . Möglicherweise liegt die Ursache hierfür an einer unzureichenden Korrektur der Einzelmolekülspektren.

Die inhomogene Verbreiterung nimmt beim Übergang von PDI nach TDI zu, die Breite der Verteilung von QDI ist mit einer FWHM von 360 cm⁻¹ allerdings erstaunlicherweise geringer als die der TDI-Verteilung (376 cm⁻¹). Aufgrund der Vergrößerung des

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

π -Elektronensystems und der damit verbundenen höheren Polarisierbarkeit wurde eine stärkere inhomogene Verbreiterung des QDI in PMMA erwartet. Die FWHM der QDI-6Br-Verteilung hingegen hat mit 482 cm^{-1} die größte inhomogene Verbreiterung innerhalb der homologen Reihe, was auf den Einfluss der Bromatome auf das aromatischen Grundgerüst zurückzuführen ist: aufgrund ihrer Größe und der damit verbundenen sterischen Wechselwirkung wird eine Verdrillung des Grundgerüsts bevorzugt. Nicht nur die spektrale Lage, sondern auch die Breite der intensivsten vibronischen Bande vergrößert sich durch die Verdrillung des aromatischen π -Systems. Sowohl ein Teil der QDI-Moleküle (graues Spektrum in Abbildung 6.21), als auch die bromsubstituierten QDI-Derivate (gestricheltes Spektrum) zeigten einen Verlust der vibronischen Feinstruktur.

Der große Vorteil der Einzelmolekülspektroskopie im Vergleich zu den Ensemblemessungen liegt darin, dass seltene photochemische Prozesse beobachtet werden können, die durch die Mittelung über viele Moleküle unentdeckt bleiben. Viele dieser Prozesse führen zu spektralen Veränderungen, die groß genug sind, um sie bei Raumtemperatur beobachten zu können. Alle Farbstoffe der homologen Reihe zeigten neben geringfügigen Änderungen der spektralen Position im Bereich von 100 cm^{-1} , die im Bereich der spektralen Auflösung liegen, auch größere, teilweise irreversible Verschiebungen des Fluoreszenzspektrums. In Tabelle 6.4 sind alle spektralen Sprünge zusammenge-

Tabelle 6.4: Spektrale Fluktuationen einzelner Rylendiimide in PMMA. Details finden sich an entsprechender Stelle im Text^a.

Substanz	Gesamtanzahl		Spektrale Verschiebungen/ cm^{-1}			
			ins Blaue		ins Rote	
			$\leq 400^b$	$> 1000^c$	$\leq 400^b$	$> 700^c$
PDI	Luft	45	10	–	7	2
	Argon	44	8	–	5	6
TDI	Luft	50	3	–	3	–
	Argon	28	3	–	1	–
QDI	Luft	58	–	2	4	–
QDI-6Br	Luft	70	5	4	6	2

^a Alle Moleküle zeigten unabhängig von der Umgebungsatmosphäre reversible, spektrale Sprünge $\leq 100\text{ cm}^{-1}$.

^b Teilweise reversibel.

^c Vor dem spektralen Sprung konnte eine längere Dunkelphase beobachtet werden.

fasst, die größer als 100 cm^{-1} waren. Die Klassifizierung, ob die Spektren zu höheren Energien (ins Blaue) oder zu niedrigeren Energien (ins Rote) verschoben wurden, bezieht sich immer auf die anfängliche Position und konnte für die Sprünge $\leq 400 \text{ cm}^{-1}$ auch reversibel sein. Die größeren Verschiebungen $> 700 \text{ cm}^{-1}$ waren dagegen alle, unabhängig von der Richtung, irreversibel. Zusätzlich konnte vor solch einem Sprung immer eine längere Dunkelphase beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um eine photochemische Modifikation der Rylendiimide [46], bei der sich ein Photoprodukt aus einer Reaktion mit Singulett-Sauerstoff gebildet haben könnte. Naito et al. konnten zeigen, dass einzelne TDI-Moleküle in PMMA mit photokatalytisch¹² erzeugtem Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) unter Bildung eines blauverschobenen Photoprodukts reagieren können [51, 52]. Die Autoren vermuten, dass analog zur Photooxidation von Terrylen (in *p*-Terphenyl) [46] zunächst ein nichtfluoreszierendes *Endoperoxid* gebildet wird, das sich in einer Folgereaktion zu einem *Diepoxid* umlagert, dessen Übergangsenergie zu höheren Energien verschoben ist. Der Frage, ob TDI und die anderen Rylendiimide der homologen Reihe Singulett-Sauerstoff durch Triplett-Triplett-Annihilation selbst erzeugen können, wird in den Abschnitten 6.5.1 und 6.5.3 nachgegangen.

Da das Photobleichen allerdings nicht notwendigerweise nur in Gegenwart von Luft-sauerstoff stattfand, sollen die Untersuchungen zum Blinkverhalten der Rylendiimide, die in Abschnitt 6.5.2 beschrieben werden, zeigen, ob die reversiblen Dunkelzustände im Zeitbereich $> 1 \text{ ms}$ eine für den Photobleichprozess notwendige Zwischenstufe darstellen. Hoogenboom et al. konnten anhand des sequentiellen Photobleichens von PDI-Chromophoren in einem trimeren System¹³ [56] zeigen, dass die Population eines langlebigen Dunkelzustandes zu einer erhöhten Bleichwahrscheinlichkeit führt.

¹² $\text{TiO}_2 + ^3\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{TiO}_2 + ^1\text{O}_2$.

¹³ Das Trimer-Molekül besteht aus drei direkt miteinander verknüpften PDI-Chromophoren, die jeweils in *bay*-Position mit vier Phenoxy-Gruppen substituiert sind.

6.4 Die Fluoreszenzlebensdauer

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes eines einzelnen Farbstoffmoleküls kann als Sensor für Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung oder des Chromophors selbst dienen [40, 41, 43]. Sowohl eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} als auch der nichtstrahlenden Rate k_{nr} kann nach

$$k_{fl} = \tau_{fl}^{-1} = k_{rad} + k_{nr} \quad (6.10)$$

Fluktuationen in der Fluoreszenzrate k_{fl} bzw. –lebensdauer τ_{fl} verursachen. Da τ_{fl} über die Fluoreszenzquantenausbeute Y_{fl} nach Gl. 2.35¹⁴

$$I_{fl}^{det} \propto Y_{fl} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} \quad (6.11)$$

mit der detektierten Fluoreszenzintensität I_{fl}^{det} verknüpft ist, kann durch die Aufzeichnung der Fluoreszenzzählrate als Funktion der Fluoreszenzlebensdauer festgestellt werden, welche der beiden an dem Übergang beteiligten Raten zeitlich variiert.

6.4.1 Experimente

Die Fluoreszenzlebensdauer einzelner Rylendiimid–Moleküle der homologen Reihe wurde mit dem in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Verfahren des zeitkorrelierten Zählens einzelner Photonen (TCSPC) [137] gemessen. Die Fluorophore wurden dabei mit gepulstem Laserlicht angeregt und die Ankunftszeiten der emittierten Fluoreszenzphotonen registriert. Die Pulsdauer des Laserlichts wurde ausreichend kurz gewählt, so dass die zeitliche Auflösung des gesamten Aufbaus im wesentlichen durch die verwendeten Einzelphotonen–Detektoren bestimmt ist (siehe Abschnitt 3.5). Sowohl die *Makrozeit* – der zeitliche Abstand der Photonen vom Start des Experiments – als auch die *Mikrozeit* – die Zeitdifferenz zwischen Photon und vorangegangenem bzw. darauf

¹⁴ Auf der Zeitskala des Fluoreszenzzerfalls im Bereich von ps–ns kann die Intersystemcrossing–Rate k_{23} in den Triplett–Zustand vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 6.5.1).

folgendem Laserpuls (invertierter Start-Stop-Modus) – wurden aufgezeichnet. Während das Histogramm der Makrozeiten die Fluoreszenzzeitspur liefert, erhält man die Fluoreszenzabklingkurve aus dem Histogramm der Mikrozeiten.

Für die Messung der Fluoreszenzabklingkurven von **PDI** und **TDI** wurde als Anregungslichtquelle der Nd:YLF-Laser verwendet ($\lambda = 523$ nm), der Lichtpulse mit einer Breite von ≈ 5 ps und einer Wiederholrate von 40 MHz liefert (siehe Abschnitt 3.1.2). Der Pulsabstand von 25 ns ist bei einer Fluoreszenzlebensdauer der untersuchten Fluorophore im Bereich von 3–4 ns (siehe Abschnitt 5.3) ausreichend, um ein vollständiges Abklingen der Fluoreszenz zu gewährleisten, bevor eine erneute Anregung durch den nächsten Laserpuls stattfindet. Durch die Verwendung von gepulstem Laserlicht trat beim Durchlaufen der Einmoden-Glasfaser zur räumlichen Filterung verstärkt Faserfluoreszenz auf, so dass die Verwendung eines Bandpassfilters (z525/25, Chroma Inc) als Anregungsfilter erforderlich wurde. Das Fluoreszenzlicht wurde nach Passieren des dichroitischen Strahlteilers (FITC/Cy5, Chroma Inc.) und eines Langpassfilters (532LP, Semrock) durch einen 50/50-Strahlteilerwürfel (03BSC007, Melles Griot) zu gleichen Teilen auf eine Spektrograph/CCD-Kamera-Kombination (SpectraPro 300i, Imager QE) und eine Avalanche-Photodiode von EG&G geleitet. Die Ausgangspulse der SPAD wurden an die TCSPC-Karte SPC 630 (Becker & Hickl) weitergegeben, wo sie als Start-Signal des TACs dienten. Bei diesem Experiment wurden folgende Einstellungen verwendet: die Größe des TAC-Bereichs betrug 50 ns, so dass bei 256 Kanälen die Mikrozeiten mit einer zeitlichen Auflösung von 195 ps pro Kanal abgespeichert werden konnten. Um den Einfluss der Zählstatistik auf die spätere Auswertung so gering wie möglich zu gestalten, sollten die Fluoreszenzabklingkurven der beiden Fluorophore eine ausreichend hohe Anzahl an Start-Stop-Ereignissen enthalten [179]. Da bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 523 nm der Absorptionsquerschnitt des TDI im Vergleich zum PDI in Toluol um etwa einen Faktor 13 geringer ist ($\sigma_{PDI}^{523} \approx 2.4 \cdot 10^{-16}$ cm², $\sigma_{TDI}^{523} \approx 1.8 \cdot 10^{-17}$ cm²), mussten die Fluoreszenzphotonen der TDI-Moleküle dementsprechend über einen längeren Zeitbereich detektiert werden. Die Anregungsleistung wurde in beiden Fällen auf 2 μ W ($I_0 \approx 2$ kW/cm² [67]) vor dem Mikroskopobjektiv eingestellt. Um bei der geringen Fluoreszenzzählrate im Falle von TDI ein optimales S/N Verhältnis zu erzielen, wurde zusätzlich ein Bandpassfilter HQ700 (Chroma Inc.) im Detektionsstrahlengang verwendet. Da sowohl der verwendete Dichroit als auch die Langpassfilter das Fluoreszenzspektrum stark beeinflussten, diente die Aufnahme der Spektren lediglich zur Identifizierung intakter Moleküle.

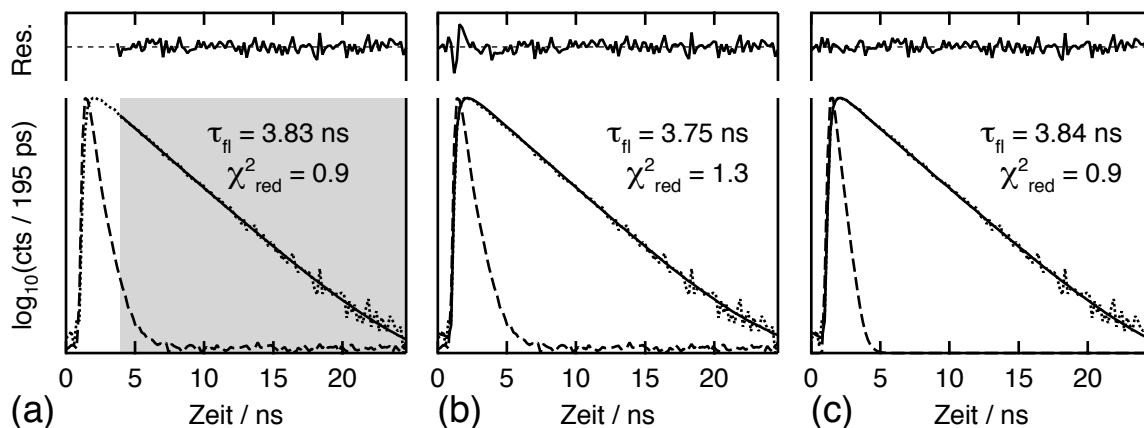


Abbildung 6.22: Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven einzelner PDI-Moleküle. (a) Ein *tail fit* mit einer einfach exponentiell abfallenden Funktion im Bereich von 4–21 ns (grau markierter Bereich) liefert eine Fluoreszenzlebensdauer von (3.83 ± 0.03) ns. (b) Die Anpassung nach Gl. 6.12 liefert mit einer gemessenen IRF (gestrichelte Kurve, FWHM = 690 ps) eine Fluoreszenzlebensdauer von (3.75 ± 0.02) ns. (c) Die Anpassung nach Gl. 6.12 liefert mit einer simulierten IRF geringerer Halbwertsbreite (FWHM = 580 ps) eine Fluoreszenzlebensdauer von (3.84 ± 0.02) ns.

Abbildung 6.22 (a) zeigt die Fluoreszenzabklingkurve eines PDI-Moleküls (gepunktete Linie), die während einer Zeitspanne von 2.4 s aufgenommen wurde und aus insgesamt 82666 detektierten Zählereignissen besteht. Die Kurve kann in dem abfallenden Bereich von 4–21 ns (grau markierter Bereich) unter Berücksichtigung eines konstanten Hintergrundes mit einer einfach exponentiellen Funktion angefitet werden, was eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_{fl} = (3.83 \pm 0.03)$ ns liefert. Die untere Zeitgrenze von 4 ns gewährleistet dabei, dass der Einfluss der Instrumentenfunktion (IRF, gestrichelte Linie) des verwendeten Aufbaus auf das Abklingverhalten vernachlässigbar gering wird¹⁵.

Zur Veranschaulichung der Güte der Fits sind die Residuen oberhalb der Kurven aufgetragen, aus denen sich nach Gl. 5.7 ein $\chi_{red}^2 = 0.9$ berechnen lässt [119]. Da in dieser Auswertemethode (sog. *tail fit*) die begrenzte zeitliche Auflösung des gesamten Aufbaus nicht berücksichtigt wird, soll durch die folgenden Betrachtungen überprüft werden, inwieweit die Instrumentenfunktion das Abklingverhalten der Fluoreszenz beeinflusst. Die IRF wurde durch Reflexion des Laserlichts an der Oberfläche eines Objektivdeckgläschens gemessen (siehe Abschnitt 3.5) und ist zusammen mit der Fluoreszenzabklingkurve des PDI-Moleküls (gepunktete Linie) in Abbildung 6.22 (b) dargestellt (gestrichelte Linie). Die Halbwertsbreite (FWHM) der Instrumentenfunktion

¹⁵ Das Verhältnis der Zählereignisse von Fluoreszenzabklingkurve und IRF beträgt bei $t = 4$ ns etwa 70.

kann zu 690 ps bestimmt werden. Die gesamte Abklingkurve im Bereich von 0–25 ns lässt sich nach

$$I_{fl}(t) = \left[A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{fl}}\right) \right] \otimes IRF(t + \Delta t) + B_{ges} \quad (6.12)$$

durch die Faltung einer exponentiell abfallenden Modellfunktion mit der IRF beschreiben. Neben der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} und einer Amplitude A der Exponentialfunktion werden ein Hintergrundparameter B_{ges} und die zeitliche Verschiebung Δt der Zerfallskurve gegenüber der IRF (*color shift*) [144] als variable Fit-Parameter verwendet (siehe Abschnitt 5.3). Die an die Kurve angepasste Funktion ist in Abbildung 6.22 (b) als durchgezogene Linie eingezeichnet, und man erhält eine Fluoreszenzlebensdauer von (3.75 ± 0.02) ns. Der vergleichsweise hohe Wert des χ_{red}^2 von 1.3 kann durch eine geringfügige Abweichung der Fit-Funktion von der gemessenen Abklingkurve im Bereich des Anstiegs bis zum Maximum (Bereich von 1–2 ns) erklärt werden und wird durch die Residuen oberhalb der Kurve visualisiert. Betrachtet man sich die Kurven genauer, stellt man fest, dass der Anstieg der Messkurve im Vergleich zur Fit-Funktion schneller wächst. Dies bedeutet, dass die FWHM der gemessenen Instrumentenfunktion (gestrichelte Linie) größer sein muss als die tatsächliche IRF, die den Anstieg der Messkurve definiert. Da die Zeitauflösung des Detektors wellenlängenabhängig ist, und sich die Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion mit abnehmender Energie der Photonen verringert [137], müsste die IRF aufgrund der Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz bei höheren Wellenlängen im Bereich des Fluoreszenzmaximums von PDI gemessen werden. Um dies zu testen wurde eine IRF generiert, die eine geringere Halbwertsbreite (\approx Faktor 0.8) besitzt und die Anpassung nach Gl. 6.12 wiederholt. Das Ergebnis ist zusammen mit der berechneten IRF in Abbildung 6.22 (c) abgebildet. Anhand der Residuen und einem $\chi_{red}^2 = 0.9$ kann eine Verbesserung des Fits erkannt werden. Die resultierende Fluoreszenzlebensdauer beträgt nun (3.84 ± 0.02) ns und stimmt im Rahmen des Messfehlers sehr gut mit der Anpassung des abfallenden Teils aus Teil (a) überein. Auch bei TDI zeigte es sich, dass ein einfach exponentieller Fit der Fluoreszenzabklingkurven für $t > 3$ ns zu vergleichbaren Ergebnissen führt wie eine Auswertung unter Berücksichtigung der IRF. Daher wurden im Folgenden alle Fluoreszenzabklingkurven von PDI und TDI gemäß Abbildung 6.22 (a) im abfallenden Teil ($t > 3$ ns) mit einer einfach exponentiellen Funktion angepasst.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von **QDI** und **QDI-6Br** wurde gepulstes Laserlicht der Wellenlänge 705 nm des Ti:Saphir-Lasers (siehe Abschnitt 3.1.3) verwendet. Zur spektralen Reinigung des Anregungslichtes diente ein Bandpassfilter z705/10x (*Chroma Inc.*). Die Breite der Lichtpulse betrug ≈ 380 fs bei einer Wiederholrate von 76 MHz (entspricht einem Pulsabstand von ≈ 13 ns). Auch bei diesem Experiment wurde die zeitliche Auflösung des gesamten Messaufbaus durch den verwendeten Einzelphotonen-Detektor bestimmt. Da die Instrumentenfunktion des konfokalen Aufbaus unter Verwendung der EG&G-SPAD eine Halbwertsbreite von 690 ps besaß (siehe Abbildung 3.10), war diese für die Messung einer Fluoreszenzlebensdauer im Bereich von 360 ps (Fluoreszenzlebensdauer des QDI in Toluol, siehe Abschnitt 5.3) ungeeignet. Daher wurde für die folgenden Messungen eine SPAD der Firma MPD (PDM-50) verwendet, mit der die FWHM der IRF ≈ 40 ps betrug (siehe Abbildung 3.10). Der Nachteil der MPD-SPAD im Vergleich zu der von EG&G ist die um mehr als einen Faktor 3 geringere Quanteneffizienz in dem hier interessierenden Spektralbereich von 800–1000 nm (siehe Abbildung 3.5 (a)). Um dennoch ausreichend viele Fluoreszenzphotonen detektieren zu können, wurde der Strahlteiler im Detektionsstrahlengang entfernt, so dass sämtliche Photonen nach Passieren eines Langpassfilters HQ705LP (*Chroma Inc.*) vollständig auf die aktive Fläche der SPAD fokussiert wurden. Es war deshalb nicht möglich gleichzeitig Fluoreszenzspektren aufzunehmen. Als dichroitischer Strahlteiler des konfokalen Aufbaus diente ein 10R/90T Strahlteiler-Glasplättchen (*Chroma Inc.*, F21-118), das über den gesamten Wellenlängenbereich (insbesondere im NIR) eine nahezu konstante Transmission von ≈ 90 % zeigt. Die mittlere Anregungsleistung wurde vor dem Objektiv auf $P_0 = 30 \mu\text{W}$ eingestellt, was in der Probenebene einer Anregungsintensität von $I_0 \approx 10 \text{ kW}/\text{cm}^2$ entsprach [67]. Die Ausgangspulse der SPAD und die Synchronisationspulse des Lasers – diese wurden durch eine externe Photodiode erzeugt (PHD-400-N, Becker & Hickl) – wurden an das TCSPC-Modul PicoHarp 300 der Firma Picoquant weitergeleitet. Die Fluoreszenzabklingkurven wurden durch Aufaddieren der Mikrozeiten mit einer zeitlichen Auflösung von 4 ps pro Zerfallskanal aufgezeichnet.

Abbildung 6.23 (a) zeigt die Fluoreszenzabklingkurve eines QDI-Moleküls unter Argon (graue Kurve). Sie besteht aus insgesamt 93039 Zählereignissen, die über einen Zeitbereich von 23 s detektiert wurden. Die durchgezogene Linie beschreibt das Ergebnis der Anpassung nach Gl. 6.12 unter Berücksichtigung der Instrumentenfunktion des gesamten Aufbaus (siehe Abbildung 3.10). Als Fit-Algorithmus wurde eine Maximum-Likelihood-Schätzung (MLE, *maximum likelihood estimation*) verwendet [119, 180],

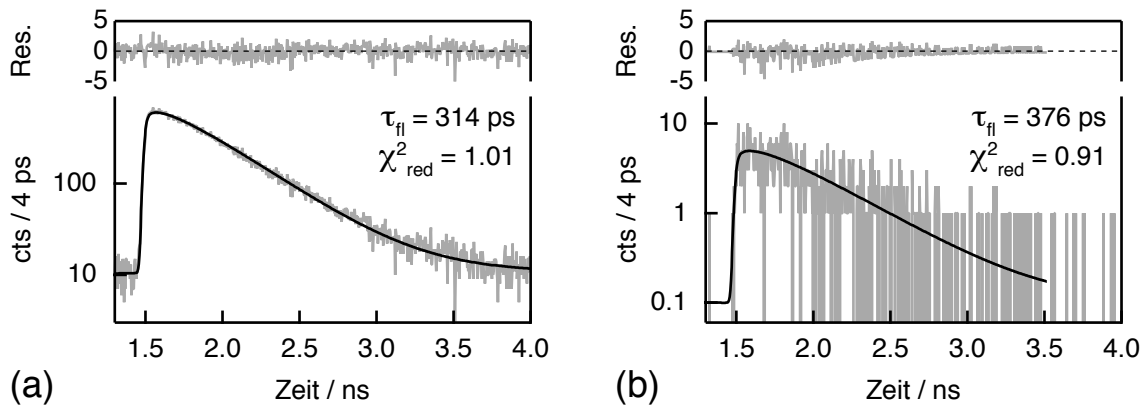


Abbildung 6.23: Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven einzelner QDI-Moleküle in PMMA. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden durch eine Anpassung nach Gl. 6.12 mittels eines MLE-Algorithmus bestimmt. (a) Die Fluoreszenzabklingkurve wurde über einen Zeitbereich von 23 s aufgenommen und besteht aus 93039 Zählereignissen. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt 314 ps. (b) Die Fluoreszenzabklingkurve wurde aus dem gesamten Zeitbereich von (a) mit einer Integrationszeit von 200 ms aufgenommen und besteht aus 1096 Zählereignissen. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt 376 ps.

die insbesondere bei einer geringen Anzahl an Zählereignissen pro Abklingkurve keinen systematischen Fehler der Fluoreszenzlebensdauer liefert [179]. Für das in Abbildung 6.23 (a) gezeigte QDI-Molekül wurde eine Fluoreszenzlebensdauer von 314 ps ($\chi_{red}^2 = 1.01$) ermittelt. Um zu überprüfen, ob die MLE-Methode bei einer drastischen Reduzierung der Zählereignisse einen ähnlichen Wert der Fluoreszenzlebensdauer liefert, wurden die Fluoreszenzabklingkurven über einen Zeitraum von 200 ms integriert. In Abbildung 6.23 (b) ist solch eine Abklingkurve, bestehend aus 1096 Zählereignissen, zusammen mit dem Fit-Ergebnis (durchgezogene Linie) dargestellt. Mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 376 ps ($\chi_{red}^2 = 0.91$) beträgt die relative Abweichung zur Lebensdauer des gesamten Bereiches (93039 cts/23 s) $\approx 20\%$. Die Zerfallskurve aus Teil (a) kann bei einer Integrationszeit von 200 ms in 116 einzelne Abklingkurven unterteilt werden. Der Mittelwert aus allen separat bestimmten Fluoreszenzlebensdauern beträgt $\langle \tau_{fl} \rangle = (306 \pm 44)$ ps und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit der Fluoreszenzlebensdauer von 314 ps aus (a) überein.

6.4.2 Zeitliche Variation der Fluoreszenzlebensdauer

Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer der Rylendiimide wurden die Fluoreszenzabklingkurven aus kurzen Zeitbereichen von 100–200

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

ms gebildet und nach Gl. 6.12 ausgewertet. Da die gesamte Anzahl an Zählereignissen und damit auch die Ereignisse pro Zerfallskanal bei dieser hohen Zeitauflösung sehr gering sein können, wurde ein Maximum-Likelihood (MLE) Fit-Algorithmus zur Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven verwendet [119, 179, 180].

Perylendiimid

Von insgesamt 49 untersuchten PDI-Molekülen (Luft und Argon) zeigten 46 (94 %) ein Verhalten, wie es im Folgenden diskutiert wird. Im oberen Teil der Abbildung 6.24 (a) ist die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines PDI-Moleküls in PMMA unter Argon dargestellt, wobei die Photonen in Zeitabschnitten von 100 ms integriert sind. Das Molekül emittierte im Mittel etwa 12000 Photonen/s, wobei Schwankungen in der Fluoreszenzintensität von bis zu 30 % auftraten. Da das erwartete statistische Rauschen (siehe Abschnitt 2.3.3) um einen Faktor von ≈ 10 geringer ist, wird vermutet, dass es sich hier um spektrale Verschiebungen handelt, die eine Änderung des Absorptionsquerschnitts und damit auch der Fluoreszenzintensität zur Folge haben

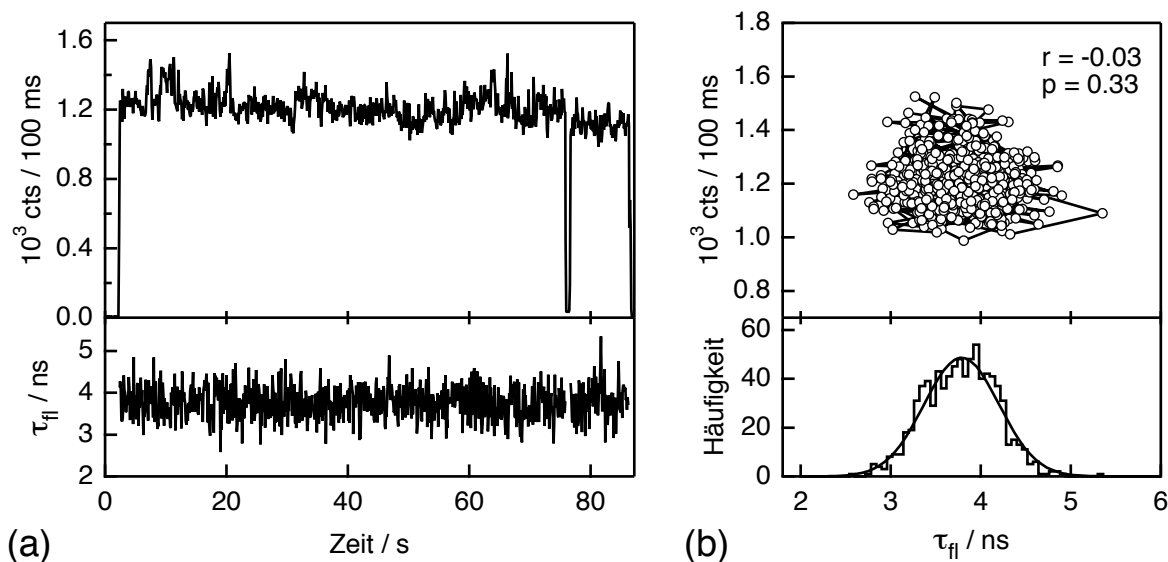


Abbildung 6.24: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines einzelnen PDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). (b) Oberer Teil: Korrelation von Fluoreszenzintensität und -lebensdauer aus Teil (a). Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = -0.03$ kann keine Korrelation beobachtet werden. Unterer Teil: Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern wurde mittels einer Gaussfunktion angepasst, deren Maximum bei (3.79 ± 0.42) ns liegt.

(siehe Abschnitt 6.3). Die Emission wurde nach 74 s durch eine reversible Dunkelphase mit einer Länge von 500 ms unterbrochen. Anhand der Fluoreszenzlebensdauer kann nun untersucht werden, ob und inwieweit die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffmoleküls durch solche Übergänge beeinflusst oder verändert werden. In den beiden Zeitbereichen, in denen sich das Molekül im fluoreszierenden Zustand befindet, werden die Fluoreszenzabklingkurven mit einer zeitlichen Auflösung von 100 ms gebildet. Die daraus ermittelten Werte der Fluoreszenzlebensdauer sind im unteren Teil der Abbildung 6.24 (a) analog zur Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit aufgetragen. Anhand dieser Fluoreszenzlebensdauerzeitspur kann man erkennen, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes innerhalb der An-Phasen um einen Mittelwert von (3.78 ± 0.39) ns fluktuiert und durch den temporären Übergang in den Dunkelzustand nicht beeinflusst wird. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Fluoreszenzspektren kann somit eine photochemische Modifikation des Moleküls ausgeschlossen werden. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern ist im unteren Teil der Abbildung 6.24 (b) abgebildet und kann mittels einer Gaussfunktion beschrieben werden. Diese besitzt ein Maximum bei 3.79 ns und eine Breite von ± 0.42 ns, was sehr gut mit dem Mittelwert übereinstimmt.

Um zu überprüfen, ob die beobachteten Fluktuationen der Fluoreszenzlebensdauer rein statistischer Natur sind, wurde die Fluoreszenzzählrate nach Gl. 6.11 als Funktion der Fluoreszenzlebensdauer im oberen Teil der Abbildung 6.24 (b) für das Molekül aus Teil (a) aufgetragen. In diesem *Korrelationsplot* kann qualitativ keine Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer erkannt werden.

Quantifizieren kann man den Grad der Korrelation von Wertepaaren x_i, y_i ($i = 1, \dots, n$) durch die Berechnung des Korrelationskoeffizienten r nach Pearson [119]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n^{-1} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - n^{-1} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 - n^{-1} \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad (6.13)$$

Der Wertebereich von r erstreckt sich von $[-1; 1]$, wobei man bei einem Wert von 1 (-1) von einer perfekten Korrelation (Anti-Korrelation) spricht. Sind die Daten unkorreliert, nimmt der Korrelationskoeffizient einen Wert von $r = 0$ an. Die Signifikanz

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

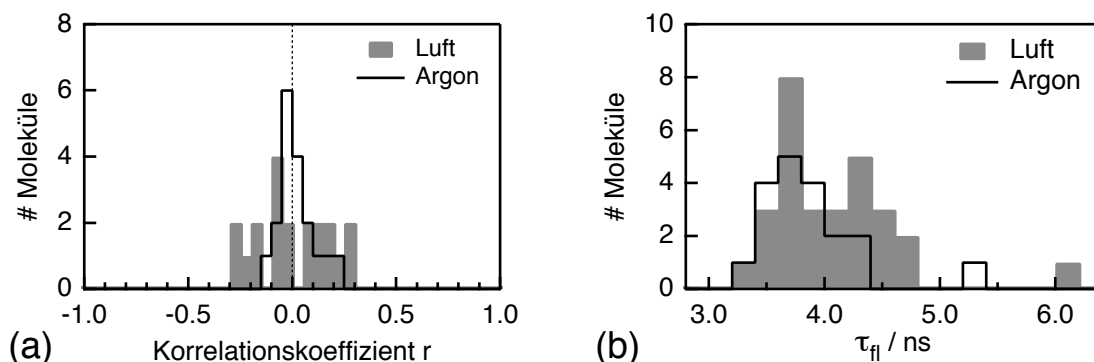


Abbildung 6.25: (a) Histogramme des Korrelationskoeffizienten zwischen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer von 23 PDI-Molekülen unter Luft und 18 Molekülen unter Argon. Der mittlere Korrelationskoeffizient $\langle r \rangle$ beträgt unter Luft (-0.0005 ± 0.1781) und unter Argon (0.02 ± 0.09) . (b) Histogramme der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 29 PDI-Molekülen unter Luft und 20 Molekülen unter Argon. Die Verteilungen besitzen Mittelwerte von (4.0 ± 0.5) ns unter Luft und (3.8 ± 0.3) ns unter Argon.

einer Korrelation wird durch die sog. Irrtumswahrscheinlichkeit $P_c(r;n)$:

$$P_c(r;n) = 2 \int_{|r|}^1 p_x(r;v) dx \quad v = n - 2 \quad (6.14)$$

ausgedrückt, wobei $p_x(r;v)$ ¹⁶ die Wahrscheinlichkeitsverteilung von r ist. $P_c(r;n)$ – im folgenden nur noch mit p bezeichnet – beschreibt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des gefundenen Korrelationskoeffizienten unter der Annahme, dass die Daten vollständig unkorreliert sind ($r = 0$). Die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung und damit auch der Fehler des Korrelationskoeffizienten hängt hierbei von der Anzahl der Freiheitsgrade v bzw. Datenpunkte n ab. Für das Beispiel aus Abbildung 6.24 errechnet sich ein Korrelationskoeffizient von $r = -0.03$ mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p = 0.33$. Es kann somit kein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Fluoreszenzlebensdauer gefunden werden.

Für 23 (18) PDI-Moleküle¹⁷ unter Luft (Argon) konnte der Korrelationskoeffizient

¹⁶ Die Wahrscheinlichkeitsverteilung gemäß [119]: $p_r(r;v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[(v+1)/2]}{\Gamma[v/2]} (1-r^2)^{(v-2)/2}$.

¹⁷ Für 6 (2) PDI-Moleküle unter Luft (Argon) trat der Photobleichprozess so schnell ein, dass keine ausreichende Anzahl an Intensität/Lebensdauer-Wertepaaren für die Berechnung des Korrelationskoeffizienten zur Verfügung stand.

zwischen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden, dessen Verteilung in Abbildung 6.25 (a) dargestellt ist. Die Koeffizienten nehmen Werte im Bereich von $[-0.3; 0.3]$ an und sind sowohl unter Luft als auch unter Argon symmetrisch um 0 verteilt. Aufgrund der geringeren Photostabilität der PDI-Moleküle unter Luft (siehe Abschnitt 6.5.3) waren die aufgenommenen Zeitspuren wesentlich kürzer als unter Argon, so dass für die Berechnung der Korrelationskoeffizienten im Mittel weniger Intensität/Lebensdauer-Wertepaare zur Verfügung standen. Dies hat zur Folge, dass der Fehler des berechneten Koeffizienten und damit auch die Breite der Verteilung größer wird. Durch Simulationen kann gezeigt werden (vgl. Abbildung 6.33 (a)), dass bei einer Anzahl von ≈ 50 Wertepaaren auch bei vollständig unkorrelierten Ereignissen ein Wert des Korrelationskoeffizienten im Bereich von $[-0.3; 0.3]$ gefunden werden kann. Bei allen PDI-Molekülen, die das in Abbildung 6.24 dargestellte Verhalten zeigten, kann demnach keine Korrelation von Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer gefunden werden. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kann weder eine Variation der strahlenden Rate noch der nichtstrahlenden Rate (siehe Gl. 6.11) beobachtet werden.

Zur Bestimmung einer *mittleren* Fluoreszenzlebensdauer jedes einzelnen PDI-Moleküls wurde jeweils eine Fluoreszenzabklingkurve aus allen Photonen berechnet, die während der An-Phasen eines Moleküls detektiert wurde. Der Fehler in der Bestimmung der Lebensdauer durch das Anpassungsverfahren wird durch die größere Anzahl an Ereignissen pro Zerfallskurve so auf ein Minimum reduziert. Die Verteilungen der Fluoreszenzlebensdauer aller 29 (20) untersuchten Moleküle unter Luft (Argon) sind in Abbildung 6.25 (b) dargestellt und zeigen mit den Mittelwerten (4.0 ± 0.4) ns (Luft) und (3.8 ± 0.3) ns (Argon) keinen signifikanten Einfluss der Umgebungsatmosphäre.

Terrylendiimid

Von TDI wurden 49 Moleküle unter Luft und 52 Moleküle unter Argon untersucht. Abbildung 6.26 (a) zeigt im oberen Teil die Fluoreszenzzeitspur und im unteren Teil die zeitliche Variation der Fluoreszenzlebensdauer eines TDI-Moleküls unter Luft mit einer Zeitauflösung von 200 ms. Es ist zu erkennen, dass Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer schwach korreliert sind. Aus dem Korrelationsplot (Abbildung 6.26 (b)) lässt sich nach Gl. 6.13 ein Korrelationskoeffizient von $r = 0.25$ und eine Irrtums-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

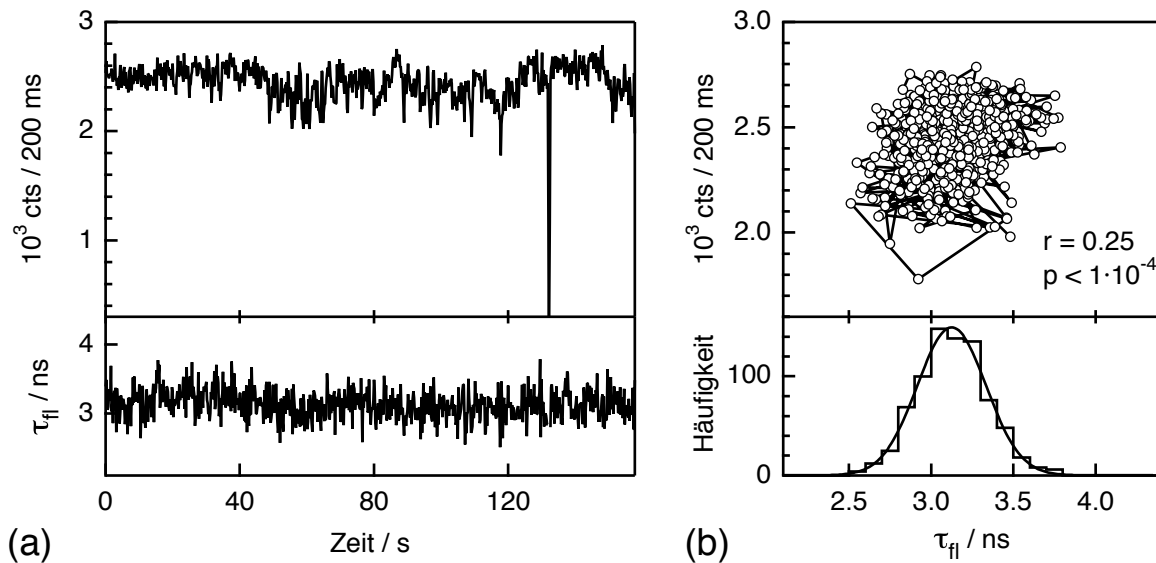


Abbildung 6.26: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines einzelnen TDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 5 \text{ ps}$, $\nu_{rep} = 40 \text{ MHz}$). (b) Korrelation von Fluoreszenzintensität und -lebensdauer (oberer Teil). Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.25$ kann eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} (positive Steigung) nachgewiesen werden. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer ist im unteren Teil dargestellt und kann mit einer Gaussfunktion angepasst werden, was die mittlere Fluoreszenzlebensdauer von $(3.12 \pm 0.21) \text{ ns}$ liefert.

wahrscheinlichkeit von $p < 1 \cdot 10^{-4}$ ermitteln. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer ist unterhalb des Korrelationsplots dargestellt und lässt sich mittels einer Gaussfunktion beschreiben, was eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer von $(3.12 \pm 0.21) \text{ ns}$ liefert. Die gefundene Korrelation von Fluoreszenzintensität und -lebensdauer lässt auf eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} schließen, da mit zunehmender Intensität auch die Zeitkonstante zunimmt (siehe Gl. 6.11). Aus Ensemblemessungen (Abschnitt 5.2.1) wurde für das TDI eine Fluoreszenzquantenausbeute von $Y_{fl} = 0.73$ gemessen. Bei einer mittleren Fluoreszenzrate von $\langle \tau_{fl} \rangle^{-1} = (3.12 \text{ ns})^{-1} = 3.2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ergeben sich daraus für das in Abbildung 6.26 gezeigte Molekül nach Gl. 2.12 die mittleren Raten $\langle k_{rad} \rangle = 2.3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $\langle k_{nr} \rangle = 0.9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Die beobachteten Fluktuationen in Fluoreszenzintensität und -lebensdauer können demnach durch eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} von $\approx 20 \%$ erklärt werden. Fluktuationen in der strahlenden Rate wurden nicht gefunden.

Die Verteilungen der Korrelationskoeffizienten (Fluoreszenzintensität gegen Fluoreszenzlebensdauer) von 49 TDI-Molekülen unter Luft und 51 Molekülen unter Argon sind in Abbildung 6.27 (a) dargestellt. In beiden Fällen sind die Verteilungen asym-

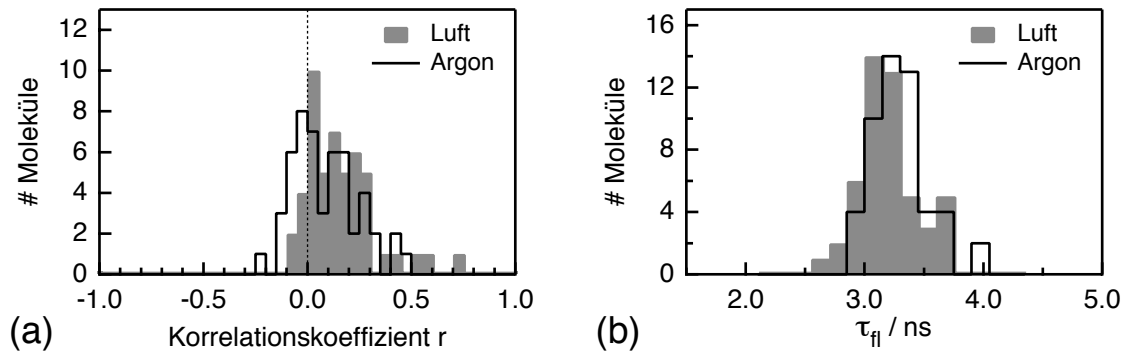


Abbildung 6.27: (a) Histogramme des Korrelationskoeffizienten zwischen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer von 49 TDI-Molekülen unter Luft und 51 Molekülen unter Argon. Der mittlere Korrelationskoeffizient $\langle r \rangle$ beträgt unter Luft (0.15 ± 0.17) und unter Argon (0.09 ± 0.15). (b) Histogramme der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 49 TDI-Molekülen unter Luft und 52 Molekülen unter Argon. Die Verteilungen besitzen Mittelwerte von (3.1 ± 0.2) ns unter Luft und (3.3 ± 0.2) ns unter Argon.

metrisch und zu positiven Werten von r verschoben, wobei insgesamt 85 % (65 %) der Koeffizienten unter Luft (Argon) einen Wert von $r > 0$ besitzen. Mit den mittleren Korrelationskoeffizienten von $\langle r_{Luft} \rangle = 0.15 \pm 0.17$ und $\langle r_{Argon} \rangle = 0.10 \pm 0.15$ lässt sich also eine geringfügige Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer und somit eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} feststellen. Eine Vernachlässigung der strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes, wie im Falle des PDI möglich, ist bei TDI somit nicht mehr gerechtfertigt. Aufgrund des geringen Unterschiedes der beiden Koeffizienten unter Luft und Argon kann ein zusätzlicher Quenching-Mechanismus (k_q) des angeregten Singulett-Zustandes durch Luftsauerstoff ausgeschlossen werden. Da zudem die Intersystemcrossing-Rate k_{23} mit einem Wert von $\approx 8.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ vernachlässigbar gering ist (siehe Abschnitt 6.5.1), muss die strahlungslose Relaxation k_{nr} durch die Rate der inneren Konversion k_{IC} bestimmt sein (siehe Gl. 2.13). Es wird vermutet, dass sich die Molekülgeometrie durch Wechselwirkung mit der Polymerumgebung zeitlich verändern kann, so dass k_{IC} variiert [43]. Aufgrund dieser Ergebnisse sollten die Fluktuationen in der nichtstrahlenden Rate für die beiden QDI-Derivate mit einem Verhältnis $k_{nr}/k_{rad} \gg 1$ (siehe Abschnitt 5.5) stärker ausgeprägt sein.

Die Verteilungen der mittleren Fluoreszenzlebensdauer des TDI unter Luft und Argon sind in Abbildung 6.27 (b) dargestellt. Der Mittelwert der Fluoreszenzlebensdauer beträgt unter Luft (3.1 ± 0.2) ns und (3.3 ± 0.2) ns unter Argon. Auch im Falle von TDI

ist der Einfluss der Umgebungsatmosphäre vernachlässigbar gering. Für beide Fluorophore, PDI und TDI, stimmen die mittleren Fluoreszenzlebensdauern mit den Werten aus den Ensemblemessungen überein.

Zum Abschluss dieses Abschnittes soll kurz auf das Blink-Verhalten der TDI-Moleküle unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 523$ nm) eingegangen werden. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Anregung (cw) mit einer Wellenlänge von 647 nm, bei der keine Blinkereignisse im Zeitbereich > 1 ms beobachtet wurden, zeigten erstaunlicherweise von 49 Molekülen 29 (59%) unter Luft mindestens einen reversiblen Übergang in einen Dunkelzustand im Bereich von mehreren ms bis einigen Sekunden. Unter Argon verringerte sich der Anteil der *blinkenden* Moleküle auf 35 % (18 Moleküle). Interessanterweise wurde unter gepulster Anregung auch eine reduzierte Photostabilität der TDI-Moleküle beobachtet (siehe Abschnitt 6.5.3). Es wird vermutet, dass zwischen diesen beiden Beobachtungen ein Zusammenhang besteht. Eine detaillierte Untersuchung der Triplett-Kinetik und des Blinkverhaltens auf einer Zeitskala von ms bis mehreren Sekunden ist Gegenstand der Abschnitte 6.5.1 und 6.5.2.

Die Quaterrylendiimide QDI und QDI-6Br

Insgesamt wurden 12 QDI-Moleküle in PMMA unter Luft und 33 Moleküle unter Argon untersucht. In Abbildung 6.28 (a) sind für ein QDI-Molekül die Fluoreszenzintensitätszeitspur (oberer Teil) und die dazugehörige Fluoreszenzlebensdauerzeitspur (unterer Teil) mit einer zeitlichen Auflösung von 200 ms dargestellt. Die Zeitspur kann in 2 Zeitabschnitte (gestrichelte Linie) unterteilt werden, wobei die Fluoreszenzintensität im Bereich ② im Mittel um einen Faktor ≈ 1.3 geringer ist als in Bereich ①. Gleichzeitig erhöht sich die mittlere Fluoreszenzrate von $\langle \tau_1 \rangle^{-1} = (371 \text{ ps})^{-1} = 2.7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ auf $\langle \tau_2 \rangle^{-1} = (294 \text{ ps})^{-1} = 3.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ beim Übergang von ① nach ②. Die sprunghafte Abnahme der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Erhöhung der Fluoreszenzrate kann nach Gl. 6.11 durch eine Zunahme der nichtstrahlenden Rate k_{nr} erklärt werden. Nach Strickler & Berg [70] konnte die strahlende Rate aus den Ensemblespektren (Absorption und Emission) in Toluol zu $k_{rad}^{Toluol} = 2.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.5), so dass sich nach $Y_{fl} = k_{rad} \cdot \tau_{fl}$ eine Fluoreszenzquantenausbeute von ≈ 0.08 errechnet ($\tau_{fl}^{Toluol} = 360 \text{ ps}$). Die strahlungslose Desaktivierung mit einer Rate von $k_{nr}^{Toluol} = 2.6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ (berechnet nach Gl. 6.10) dominiert also im Falle von QDI die Entvölkerung des elektronisch angeregten S_1 -Zustandes. Für das in Abbildung 6.28

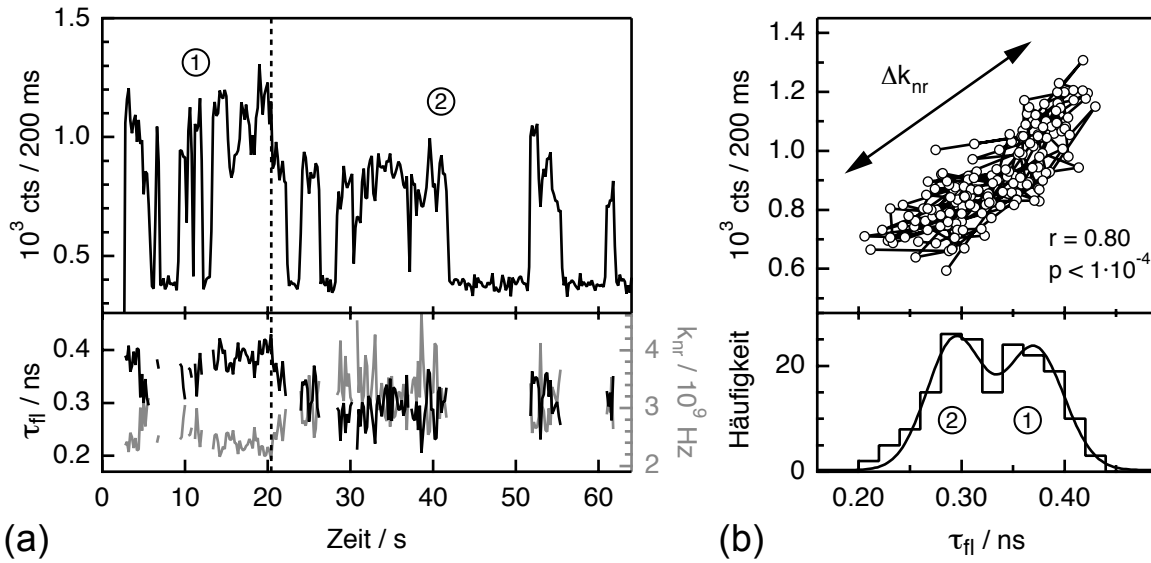


Abbildung 6.28: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines einzelnen QDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 705$ nm, $P_0 = 10 \mu\text{W}$, $\tau_P \approx 380$ fs, $\nu_{rep} = 76$ MHz). Zusätzlich eingezeichnet ist die nichtstrahlende Rate k_{nr} als Funktion der Zeit¹⁸. (b) Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer (oberer Teil). Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.80$ kann eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} (positive Steigung der Korrelation) nachgewiesen werden. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer ist im unteren Teil dargestellt und kann mit einer Summe aus zwei Gaussfunktionen angepasst werden, was die mittleren Fluoreszenzlebensdauern von $\langle \tau_1 \rangle = (371 \pm 28)$ ps und $\langle \tau_2 \rangle = (294 \pm 27)$ ps liefert.

(a) untersuchte QDI-Molekül bedeutet dies, dass sich beim Übergang von ① nach ② (gestrichelte Linie) die nichtstrahlende Rate k_{nr} im Mittel um einen Faktor von ≈ 1.3 erhöht. Die Zeitspur von k_{nr} ist zusätzlich im unteren Teil der Abbildung 6.28 (a) dargestellt.

Auch innerhalb der beiden Zeitbereiche können große Schwankungen der nichtstrahlenden Rate k_{nr} gefunden werden ($\sigma \approx \pm 20\%$). Der Korrelationsplot in Abbildung 6.28 (b) visualisiert dies durch eine starke (positive) Korrelation von Fluoreszenzzählrate und –lebensdauer. Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Gl. 6.13 ergibt unter Berücksichtigung beider Zeitbereiche einen Wert von $r = 0.80$ mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p < 1 \cdot 10^{-4}$. Die separate Auswertung der beiden Zeitabschnitte liefert ebenfalls eine (positive) Korrelation von Intensität und Lebensdauer ($r_1 = 0.67, r_2 = 0.59$).

¹⁸ Berechnet nach Gl. 6.10 mit $k_{rad}^{QDI,Toluol} = 2.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Fluktuationen von k_{rad} werden an dieser Stelle ausgeschlossen, da diese nicht im Korrelationsplot sichtbar sind (siehe Abbildung 6.28 (b)).

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

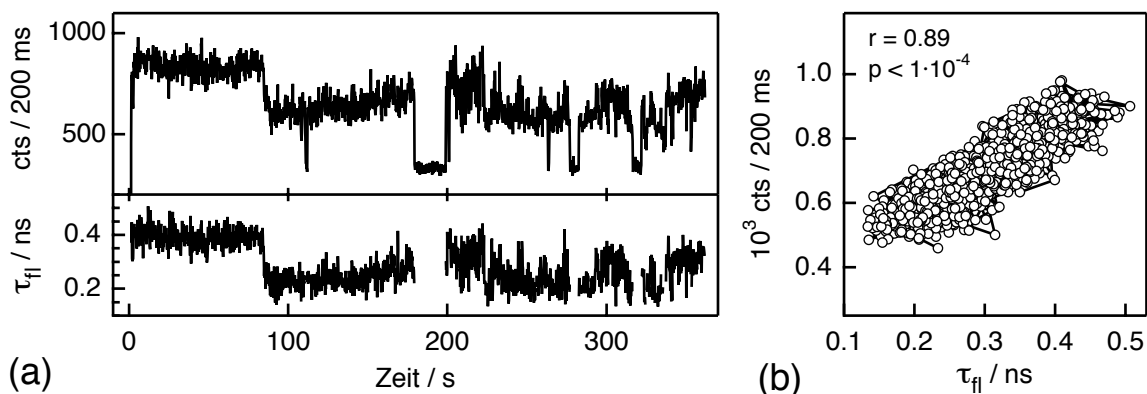


Abbildung 6.29: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines QDI-6Br-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 10 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 380 \text{ fs}$, $\nu_{rep} = 76 \text{ MHz}$). (b) Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer. Alle untersuchten QDI-6Br-Moleküle zeigten unabhängig von der Umgebungsatmosphäre eine starke Variation in der nichtstrahlenden Rate k_{nr} , was sich in einem Korrelationskoeffizienten nahe 1 ausdrückt.

Das gleiche Verhalten konnte bei 70 bromsubstituierten Quaterryldiimiden unabhängig von der Umgebungsatmosphäre beobachtet werden. Für ein QDI-6Br-Molekül in PMMA unter Luft zeigt Abbildung 6.29 in Teil (a) die Zeitspur von Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer und in Teil (b) den Korrelationsplot dieser beiden Parameter. Analog zu den Ergebnissen der QDI-Experimente wurden starke Fluktuationen der nichtstrahlenden Rate k_{nr} beobachtet, was mit einer starken (positiven) Korrelation von detektierter Fluoreszenzzählrate und Fluoreszenzlebensdauer einhergeht. Der Korrelationskoeffizient und die Irrtumswahrscheinlichkeit errechnen sich zu $r = 0.89$ und $p < 1 \cdot 10^{-4}$. Auffällig bei den Untersuchungen war die erhöhte Photostabilität der QDI-6Br-Moleküle um einem Faktor von ≈ 5 im Vergleich zu dem unsubstituierten QDI (siehe Abschnitt 6.5.3), wodurch die Korrelation aufgrund der erhöhten Anzahl an Intensität/Lebensdauer-Wertepaaren noch deutlicher wird.

Zusätzlich zu den Fluktuationen in der nichtstrahlenden Rate konnte bei 3 QDI- und 2 QDI-6Br-Molekülen unabhängig von der Umgebungsatmosphäre auch eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} beobachtet werden. Dieses Verhalten ist am Beispiel eines QDI-Moleküls in Abbildung 6.30 dargestellt. Die Fluoreszenzzeitspur in Teil (a) zeigt 3 unterschiedliche Intensitätsniveaus (①–③), wobei die Zählrate im Bereich ② im Mittel um einen Faktor ≈ 1.6 größer ist als in den Bereichen ① und ③. Gleichzeitig wird eine Abnahme der mittleren Fluoreszenzrate von $\langle \tau_1 \rangle^{-1} = (377 \text{ ps})^{-1} = 2.7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ auf $\langle \tau_2 \rangle^{-1} = (799 \text{ ps})^{-1} = 1.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. In dem Zeitbereich ③ ab $t = 11$

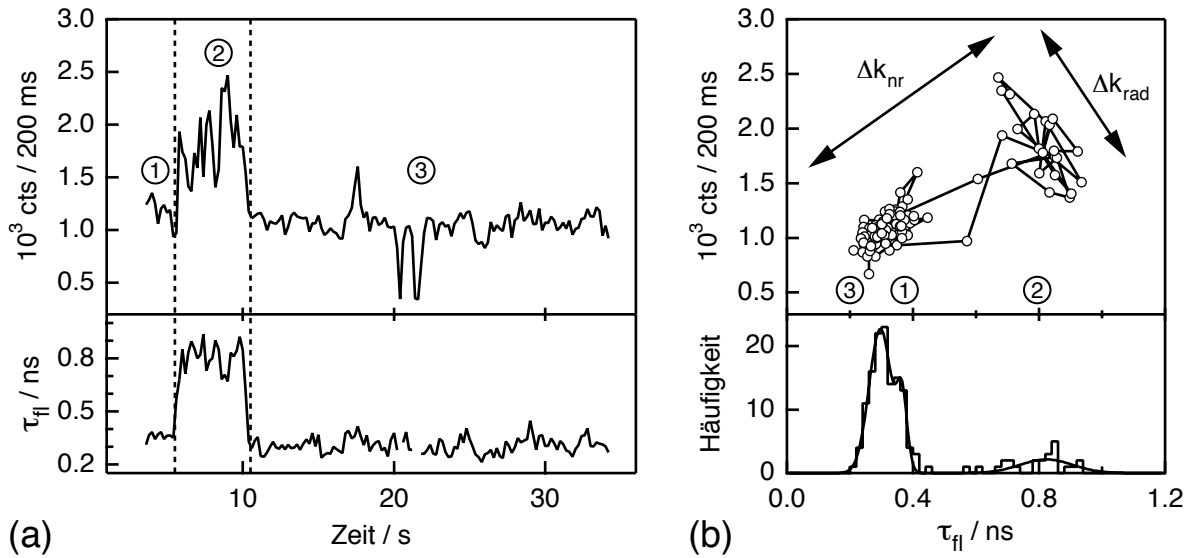


Abbildung 6.30: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines einzelnen QDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 705$ nm, $P_0 = 10 \mu\text{W}$, $\tau_P \approx 380$ fs, $\nu_{rep} = 76$ MHz). (b) Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer (oberer Teil). Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.83$ kann eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} (positive Steigung der Korrelation) nachgewiesen werden. Im Bereich ② tritt eine zusätzliche Variation der strahlenden Rate k_{rad} auf (negative Steigung der Korrelation). Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer ist im unteren Teil dargestellt und kann mit einer Summe aus drei Gaussfunktionen angepasst werden, was die mittleren Fluoreszenzlebensdauern der drei Bereiche von $\langle \tau_1 \rangle = (377 \pm 68)$ ps, $\langle \tau_2 \rangle = (799 \pm 88)$ ps und $\langle \tau_3 \rangle = (306 \pm 44)$ ps liefert.

s emittiert das QDI-Molekül wieder nahezu auf dem gleichen Intensitätsniveau wie in ①. Die mittlere Fluoreszenzrate in ③ beträgt $\langle \tau_3 \rangle^{-1} = (306 \text{ ps})^{-1} = 3.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Der Korrelationsplot von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer in Abbildung 6.30 (b) zeigt deutlich, dass sich die nichtstrahlende Rate k_{nr} bei den Übergängen ①→② bzw. ②→③ sprunghaft ändert. Aus den mittleren Fluoreszenzraten der einzelnen Bereiche errechnet sich so eine Variation der nichtstrahlenden Rate von ≈ 2.3 . Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Gl. 6.13 ergibt unter Berücksichtigung aller drei Zeitbereiche einen Wert von $r = 0.83$ mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p < 1 \cdot 10^{-4}$. Untersucht man die Zeitabschnitte separat, so kann für die Bereiche ① und ③ ebenfalls eine Korrelation von Intensität und Lebensdauer gefunden werden ($r_{1,3} = 0.61, p_{1,3} = 1 \cdot 10^{-4}$). In Abschnitt ② dagegen wird eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} gefunden, die durch die negative Steigung in Abbildung 6.30 (b) sichtbar wird. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r_2 = -0.71$ bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p_2 = 0.0003$. Die Fluktuationen in der strahlenden Rate konnten nur

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

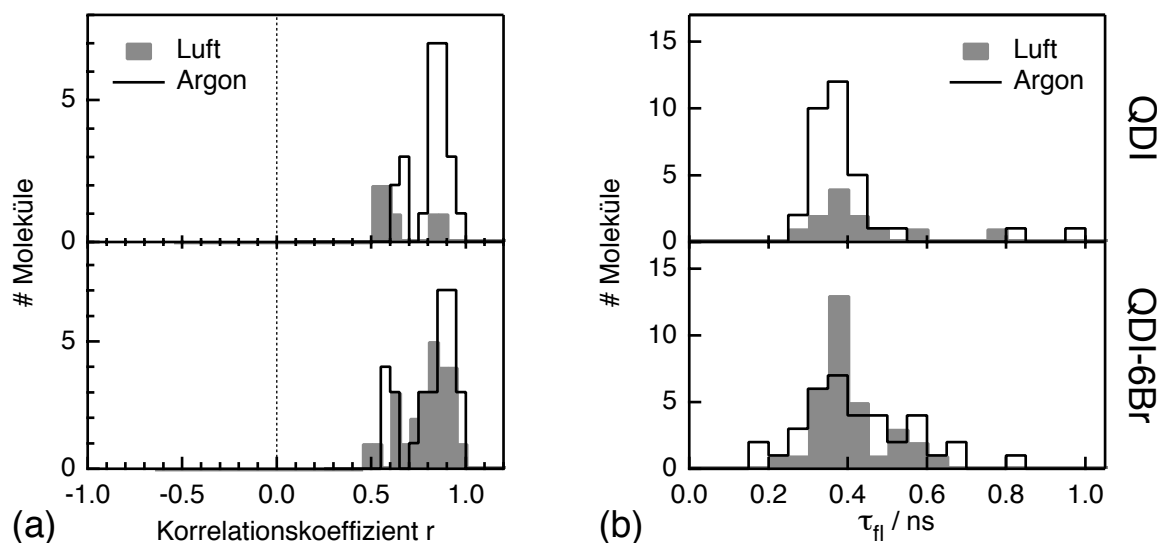


Abbildung 6.31: (a) Histogramme des Korrelationskoeffizienten zwischen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer von QDI und QDI-6Br. Oberer Teil: Es wurden 7 QDI-Molekülen unter Luft und 24 Moleküle unter Argon untersucht. Der mittlere Korrelationskoeffizient beträgt unter Luft $\langle r_{QDI}^{Luft} \rangle = 0.65 \pm 0.14$ und unter Argon $\langle r_{QDI}^{Argon} \rangle = 0.78 \pm 0.22$. Unterer Teil: Es wurden 25 QDI-6Br-Moleküle unter Luft und 31 Moleküle unter Argon untersucht. Der mittlere Korrelationskoeffizient beträgt unter Luft $\langle r_{QDI6Br}^{Luft} \rangle = 0.79 \pm 0.13$ und unter Argon $\langle r_{QDI6Br}^{Argon} \rangle = 0.79 \pm 0.21$. (b) Oberer Teil: Histogramme der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 12 QDI-Molekülen unter Luft und 33 Molekülen unter Argon. Die Verteilungen besitzen Mittelwerte von (375 ± 54) ps unter Luft und (360 ± 47) ps unter Argon. Unterer Teil: Histogramme der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von 33 QDI-6Br-Molekülen unter Luft und 37 Molekülen unter Argon. Die Verteilungen besitzen Mittelwerte von (372 ± 39) ns unter Luft und (395 ± 130) ns unter Argon.

beobachtet werden, wenn das Verhältnis $k_{nr}/k_{rad} < 5$ war. Für alle anderen Moleküle betrug dieses Verhältnis ≈ 12 .

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den beiden Quaterrylendiimiden QDI und QDI-6Br sind in Abbildung 6.31 zusammengefasst. Die Verteilungen der Korrelationskoeffizienten unter Luft (Argon) sind für insgesamt 7(24) QDI-Moleküle im oberen Teil und für 25(31) QDI-6Br-Moleküle im unteren Teil von Abbildung 6.31 (a) dargestellt. Nicht enthalten sind die Moleküle, die zusätzlich Fluktuationen in der strahlenden Rate zeigten. Mit den Mittelwerten in einem Bereich von $r = 0.7-0.8$ (siehe Tabelle 6.6) zeigt die Mehrzahl der Moleküle eine starke Korrelation von Fluoreszenzintensität und -lebensdauer. Im Rahmen des Fehlers kann kein wesentlicher Einfluss der Umgebungsatmosphäre festgestellt werden. Während für QDI die Ursache der starken Intensitäts/Lebensdauer-Fluktuationen in einer Variation der inneren Konversionsrate k_{IC} liegt, muss für das QDI-6Br auch das Intersystemcrossing in den Triplett-Zustand

berücksichtigt werden, da die ISC-Rate k_{23} aufgrund des *internen Schweratomeffekts* [181] in der Größenordnung von $k_{IC} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ liegen sollte¹⁹. Zur Zeit ist noch unklar, welche Prozesse zu den Fluktuationen der beiden nichtstrahlenden Raten k_{IC} und k_{23} führen.

Da in diesem Experiment parallel zu den Fluoreszenzzeit Spuren keine Fluoreszenzspektren aufgenommen werden konnten, bleibt ungeklärt, ob sich die spektrale Position und/oder die Schwingungsstruktur der Fluoreszenzspektren beim Übergang von ① nach ② änderten.

Die *mittleren* Fluoreszenzlebensdauern wurden, wie bei den anderen Rylendiimiden auch, jeweils über einen längeren Zeitbereich aus allen Fluoreszenzphotonen im An-Zustand ermittelt. Allerdings wurden nur Fluoreszenzphotonen verwendet, bevor ein größerer reversibler Sprung in der Fluoreszenzintensität und/oder Fluoreszenzlebensdauer beobachtet wurde. Die Verteilungen von τ_{fl} unter Luft und Argon sind für QDI im oberen Teil und für QDI-6Br im unteren Teil der Abbildung 6.31 (b) dargestellt. Die Mittelwerte betragen $\langle \tau_{QDI}^{Luft} \rangle = (375 \pm 54) \text{ ps}$ und $\langle \tau_{QDI}^{Argon} \rangle = (360 \pm 47) \text{ ps}$ für QDI bzw. $\langle \tau_{QDI6Br}^{Luft} \rangle = (372 \pm 39) \text{ ps}$ und $\langle \tau_{QDI6Br}^{Argon} \rangle = (395 \pm 130) \text{ ps}$ für QDI-6Br. In beiden Fällen kann kein Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes gefunden werden.

Diskussion und Zusammenfassung

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt wurde, ist es für die Beobachtung zeitlicher Fluktuationen der Fluoreszenzlebensdauern notwendig, diese in möglichst kurzen Zeitintervallen zu bestimmen. Die Fluoreszenzabklingkurven wurden hierzu mit Integrationszeiten von 100 ms (PDI) bzw. 200 ms (TDI, QDI und QDI-6Br) gebildet. Typischerweise wurden jeweils ≈ 800 cts pro Fluoreszenzzerfall ausgewertet. Aufgrund dieser geringen Anzahl an Zählereignissen pro Zerfallskurve kann die Poisson-Statistik nicht länger durch eine Gauss-Statistik angenähert werden [144, 179]. Dies macht es für die übliche Anpassung von Fluoreszenzabklingkurven nach Gl. 6.12 mittels eines gewichteten *Least-Squares* (wLS, *weighted least-squares*) Algorithmus [119] unmöglich, die Fluoreszenzlebensdauern mit ausreichender Genauigkeit zu bestimm-

¹⁹ Für QDI ist der Intersystemcrossing-Prozess im Vergleich zur inneren Konversion sehr ineffektiv: $k_{23}^{QDI} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 6.5.1). Die ISC-Rate des QDI-6Br dagegen sollte in einem Bereich $k_{23}^{QDI6Br} > 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ liegen (vgl. Fußnote 21 auf Seite 177).

men, der systematische Fehler wird mit abnehmender Anzahl an Ereignissen größer [179]. Daher wurden diese Daten mit einem Maximum-Likelihood (MLE) Algorithmus ausgewertet [119, 180]. Die Genauigkeit dieses Algorithmus soll anhand einer Monte-Carlo-Simulation von Fluoreszenzlebensdauerzeitspuren diskutiert werden. Die Simulationen wurden analog zu den Fluorophoren mit PDI_{Sim} , TDI_{Sim} und QDI_{Sim} bezeichnet.

Die gemessene Fluoreszenzabklingkurve $S(t)$ ist eine Faltung des eigentlichen Fluoreszenzzerfalls $I(t)$ der Moleküle und der Instrumentenfunktion $IRF(t)$:

$$S(t) = I(t) \otimes IRF(t) \quad . \quad (6.15)$$

Für die Simulation einer Fluoreszenzabklingkurve $S_{SIM}(t)$ wurden Ankunftszeiten t_S von Photonen generiert, die sich nach

$$t_S = t_I + t_{IRF} \quad (6.16)$$

aus der Dauer des Fluoreszenzzerfalls t_I und der zeitlichen Unsicherheit t_{IRF} des experimentellen Aufbaus berechnen lassen. Durch Bildung eines Histogramms von t_S erhält man schließlich die simulierten Fluoreszenzabklingkurven $S_{SIM}(t)$. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Addition zweier Zufallsvariablen a und b eine dritte Zufallsvariable c liefert, deren Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) aus der Faltung der PDFs von a und b erhalten wird. Die exponentiell verteilten Pseudo-Zufallsvariablen t_I , deren Wahrscheinlichkeitsdichte dem Fluoreszenzzerfall $I_{SIM}(t)$ entspricht, lassen sich direkt aus der inversen Verteilungsfunktion $F^{-1}(R_{0-1})$ bilden [182]:

$$t_I = - \left(\frac{\tau_{in}}{\Delta t} \right) \ln(R_{0-1}) \quad , \quad (6.17)$$

wobei τ_{in} die vorgegebene Fluoreszenzlebensdauer und R_{0-1} eine gleichverteilte Zufallsvariable zwischen 0 und 1 ist. Durch die Normierung von τ_{in} mit der Kanalbreite Δt erhält man eine dimensionslose Zerfallskonstante. Da für die gemessene Instrumen-

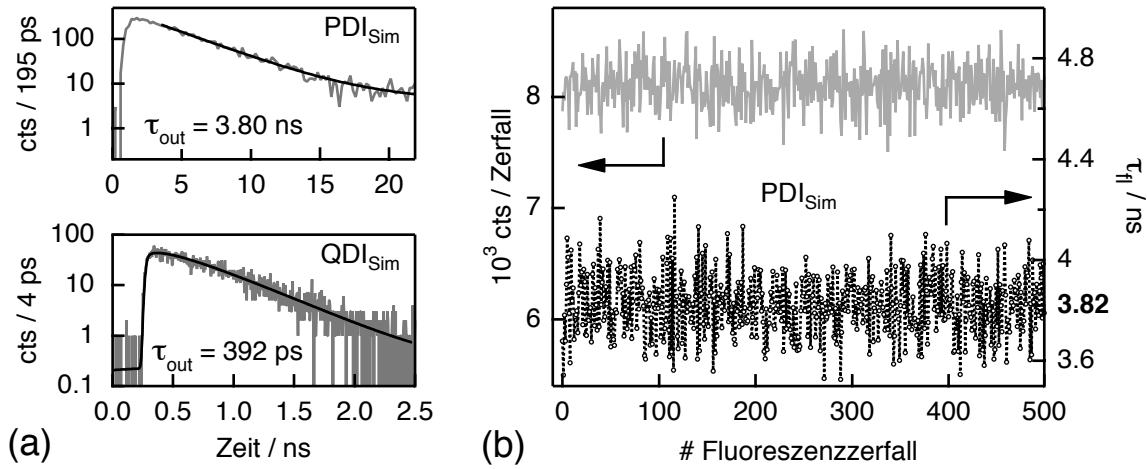


Abbildung 6.32: (a) Simulierte Fluoreszenzabklingkurven von PDI_{Sim} und QDI_{Sim} mit den Input-Lebensdauern τ_{in} von 3.8 ns bzw. 400 ps. (b) Simulierte Fluoreszenzzeitspur (obere Kurve) und Lebensdauerzeitspur (untere Kurve) am Beispiel von PDI_{Sim} . Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer beträgt $\langle \tau_{\text{out}} \rangle = (3.82 \pm 0.12)$ ns, bei einer mittleren Zählrate von $\langle I \rangle = (8101 \pm 200)$ cts/Zerfall.

tenfunktion keine analytisch berechnete inverse Verteilungsfunktion existiert, wurden die Pseudo-Zufallsvariablen t_{IRF} durch ein iteratives Verfahren aus der Verteilungsfunktion $F(t_{\text{IRF}})$ berechnet [182]:

$$R_{0-1} = F(t_{\text{IRF}}) = \int_0^{t_{\text{IRF}}} \text{IRF}_{\text{norm}}(t) dt \quad , \quad (6.18)$$

wobei die gemessene IRF vorher normiert wurde, da eine Wahrscheinlichkeitsdichte verwendet werden muss ($\int_0^\infty \text{IRF}_{\text{norm}}(t) dt = 1$). Dem experimentell beobachteten S/N Verhältnis wurde Rechnung getragen, indem die jeweilige Anzahl an Hintergrundphotonen gleichförmig über den gesamten Bereich der simulierten Abklingkurve verteilt wurden.

Abbildung 6.32 (a) zeigt zwei nach dem oben beschriebenen Verfahren simulierte Zerfallskurven von PDI_{Sim} (oberer Teil) und QDI_{Sim} (unterer Teil) mit den Input-Lebensdauern $\tau_{\text{in}}^{\text{PDI}} = 3.8$ ns bzw. $\tau_{\text{in}}^{\text{QDI}} = 400$ ps. Eine entsprechende Auswertung der Abklingkurven durch einen *tail fit* (PDI_{Sim}) bzw. nach Gl. 6.12 (QDI_{Sim}) liefert die Fluoreszenzlebensdauern von $\tau_{\text{out}}^{\text{PDI}} = 3.80$ ns und $\tau_{\text{out}}^{\text{QDI}} = 392$ ps. Sie stimmen mit den Input-Parametern sehr gut überein. Im Folgenden werden verschiedene Parameter va-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

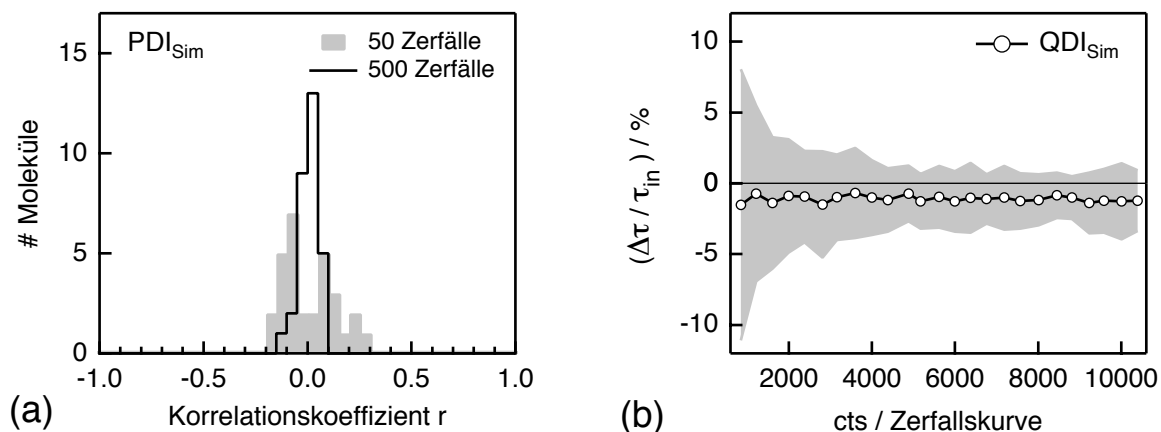


Abbildung 6.33: Ergebnisse der Monte-Carlo Simulation. (a) Verteilung des Korrelationskoeffizienten aus jeweils 30 Zeitspuren mit 50 und 500 Zerfallskurven am Beispiel von PDI_{Sim} . Die mittleren Korrelationskoeffizienten betragen $\langle r^{PDI} \rangle_{50} = 0.003 \pm 0.129$ und $\langle r^{PDI} \rangle_{500} = 0.006 \pm 0.051$. (b) Relative Abweichung der mittleren Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{\text{out}}^{QDI} \rangle$ von der Input-Lebensdauer τ_{in} als Funktion der Zählereignisse pro Zerfall am Beispiel von QDI_{Sim} .

riert, die die Genauigkeit der Anpassung und die Werte der Fluoreszenzlebensdauer beeinflussen. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Um auftretende Intensitätsfluktuationen zu simulieren, wurde die Anzahl der Zählereignisse pro Zerfallskurve gemäß einer Gauss-Verteilung mit einem Maximum bei 8100 cts/Zerfall und einer Standardabweichung von 200 cts/Zerfall (abgeschätzt aus den Experimenten) variiert. Insgesamt wurden 500 Fluoreszenzabklingkurven von PDI_{Sim} mit einer $\tau_{\text{in}} = 3.8$ ns berechnet. Die Hintergrundzählrate wurde mit 100 cts/Zerfall (abgeschätzt aus den Experimenten) berücksichtigt. Die berechneten Fluoreszenzlebensdauern von PDI_{Sim} sind im unteren Teil der Abbildung 6.32 (b) als Fluoreszenzlebensdauerzeitspur dargestellt. Die Lebensdauer fluktuiert um einen Mittelwert von $\langle \tau_{\text{out}}^{PDI} \rangle = (3.82 \pm 0.12)$ ns. Die korrespondierende Zeitspur der simulierten Fluoreszenzintensität ist im oberen Teil von Abbildung 6.32 (b) dargestellt. Es kann keine Korrelation von Zählrate und Fluoreszenzlebensdauer beobachtet werden, was durch einen Korrelationskoeffizienten nach Pearson von $r_{500}^{PDI} = 0.034$ bestätigt wird. Eine Korrelation durch das Analyseverfahren selbst kann also ausgeschlossen werden.

Im nächsten Schritt wurde die Korrelation von Fluoreszenzzählrate und -lebensdauer untersucht. Es wurde geprüft, mit welcher Genauigkeit der Korrelationskoeffizient nach Pearson bestimmt werden kann, und ob die verwendete Auswertemethode künstlich die beobachteten Korrelationen von Fluoreszenzintensität und Lebensdauer erzeu-

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen von Fluoreszenzintensitäts- und Fluoreszenzlebensdauer-Zeitspuren für die Rylendiimide^a.

Substanz	# Zerfälle	$\langle cts \rangle^b$	τ_{in}/ns	$\langle \tau_{out} \rangle/ns$	r
PDI _{Sim}	50	8078 ± 168	3.80	3.82 ± 0.09	0.067
	500	8101 ± 200		3.82 ± 0.12	0.034
TDI _{Sim}	500	903 ± 192	3.20	3.24 ± 0.45	0.004
Variation der Fluoreszenzlebensdauer					
QDI _{Sim}	100	1216 ± 197	0.400	0.397 ± 0.025	0.058
		1176 ± 202	0.750	0.752 ± 0.050	0.114
		1213 ± 197	1.00	0.99 ± 0.07	-0.071
		1176 ± 217	2.60	2.48 ± 0.45	-0.009
Variation der mittleren Anzahl an Zählereignissen pro Zerfallskurve					
QDI _{Sim}	100	846 ± 199	0.400	0.394 ± 0.038	0.077
		1216 ± 197		0.397 ± 0.025	-0.058
		1612 ± 193		0.394 ± 0.019	0.052
		1996 ± 205		0.396 ± 0.016	0.096
		2382 ± 206		0.396 ± 0.013	0.101
		2816 ± 193		0.394 ± 0.015	-0.065
		3161 ± 184		0.396 ± 0.012	0.014
		3598 ± 209		0.397 ± 0.013	-0.119
		3999 ± 230		0.396 ± 0.011	-0.055
		4386 ± 188		0.395 ± 0.009	-0.018
		4879 ± 241		0.397 ± 0.008	-0.094
		5172 ± 212		0.395 ± 0.008	0.004
		5624 ± 200		0.396 ± 0.009	-0.040
		5998 ± 200		0.395 ± 0.009	0.078
		6376 ± 191		0.396 ± 0.010	-0.010
		6762 ± 187		0.396 ± 0.007	0.191
7182 ± 204	0.396 ± 0.009	0.046			
7571 ± 205	0.395 ± 0.008	-0.037			
8013 ± 190	0.395 ± 0.007	0.098			
8448 ± 204	0.397 ± 0.006	-0.157			
8810 ± 203	0.396 ± 0.006	0.043			
9233 ± 190	0.394 ± 0.009	-0.121			
9583 ± 211	0.395 ± 0.009	0.039			
10005 ± 182	0.395 ± 0.011	0.110			
10393 ± 182	0.395 ± 0.009	0.033			

^a Variiert wurden die Länge der Zeitspuren (# Zerfälle), die mittlere Zählrate $\langle cts \rangle$ und die Input-Fluoreszenzlebensdauer τ_{in} . Als Ergebnis sind $\langle \tau_{out} \rangle$ und der Korrelationskoeffizient r angegeben.

^b Die Hintergrundzählraten für PDI_{Sim}, TDI_{Sim} und QDI_{Sim} betragen 100, 200 und 400 cts/Zerfallskurve.

gen kann. Am Beispiel von PDI_{Sim} soll der Einfluss der Länge der Zeitspuren, also der Anzahl an Fluoreszenzzerfällen, auf den Korrelationskoeffizienten untersucht werden. Insgesamt wurden jeweils 30 Fluoreszenzzeitspuren mit 50 und 500 Zerfällen erzeugt. Die Verteilung der berechneten Korrelationskoeffizienten zeigt Abbildung 6.33 (a). Die Histogramme sind nahezu symmetrisch um die Mittelwerte $\langle r \rangle_{50} = 0.003 \pm 0.129$ und $\langle r \rangle_{500} = 0.006 \pm 0.051$. Mit abnehmender Anzahl an Zerfallskurven wird die Verteilung des Korrelationskoeffizienten um mehr als einen Faktor 2 breiter, wie es auch experimentell im Falle von PDI bei dem Vergleich von Luft und Argon beobachtet wurde. Für alle untersuchten Farbstoffmoleküle konnte die mittlere Fluoreszenzlebensdauer mit ausreichender Genauigkeit über einen großen Intensitätsbereich bestimmt werden. Es wurden keine Korrelationen von Intensität und Lebensdauer durch die Auswertemethode erzeugt, was die Werte der mittleren Korrelationskoeffizienten um $r \approx 0$ beweisen. Die Daten sind der Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Da im Falle von QDI nicht nur starke Intensitätsfluktuationen auftraten, sondern auch die Fluoreszenzlebensdauer um bis zu 600 % variierte, wurden die Simulationen für verschiedene Input–Lebensdauern wiederholt. Bei einer konstanten Anzahl an Ereignissen pro Zerfallskurve von 1200 ± 200 cts/Zerfallskurve konnten die Fluoreszenzlebensdauern in einem Bereich von 400 ps bis 2.6 ns sehr genau bestimmt werden, wobei der relative Fehler der mittleren Lebensdauer $\langle \tau_{\text{out}} \rangle$ mit zunehmender τ_{in} steigt (siehe Tabelle 6.5). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei steigender Fluoreszenzlebensdauer die gleiche Anzahl an Photonen über einen größeren Zeitbereich verteilt werden, d.h. die Anzahl an Zählereignissen pro Zerfallskanal nimmt dadurch ab. Dies führt zu einem größeren Fehler in der Anpassung.

Abschließend soll der Einfluss der Anzahl an Zählereignissen pro Fluoreszenzabklingkurve am Beispiel des QDI_{Sim} diskutiert werden. Hierzu wurden Fluoreszenzlebensdauerzeitspuren mit einer Fluoreszenzlebensdauer von 400 ps generiert. Die Länge der Zeitspuren wurde auf jeweils 100 Zerfälle begrenzt, was ungefähr dem experimentell bestimmten Mittelwert entspricht. Die Anzahl der Zählereignisse pro Abklingkurve wurde von 800 cts/Zerfall bis 10000 cts/Zerfall variiert, wobei die Hintergrundzählrate über den gesamten Bereich mit 400 cts/Zerfall (abgeschätzt aus den Experimenten) konstant gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.33 (b) dargestellt. Aufgetragen ist die relative Abweichung der berechneten mittleren Fluoreszenzlebensdauer $\langle \tau_{\text{out}} \rangle$ zu der Input–Lebensdauer $(\langle \tau_{\text{out}} \rangle - \tau_{\text{in}}) / \tau_{\text{in}}$ als Funktion der mittleren Zählereignisse pro Zerfallskurve. Der graue Bereich entspricht dem relativen Fehler der Lebens-

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Fluoreszenz-Kinetik im ps/ns-Bereich der Rylendiimide in PMMA unter Luft und Argon. Angegeben sind die mittlere Fluoreszenzlebensdauer $\langle\tau_{fl}\rangle$ und der mittlere Korrelationskoeffizient $\langle r \rangle$ nach Pearson von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer.

Substanz	$\langle\tau_{fl}\rangle/\text{ns}$		$\langle r \rangle$	
	Luft	Argon	Luft	Argon
PDI	4.0 ± 0.5	3.8 ± 0.3	0.0005 ± 0.1781	0.02 ± 0.09
TDI	3.1 ± 0.2	3.3 ± 0.2	0.15 ± 0.17	0.09 ± 0.15
QDI	0.375 ± 0.054	0.360 ± 0.047	0.65 ± 0.14	0.78 ± 0.22
QDI-6Br	0.372 ± 0.039	0.395 ± 0.130	0.79 ± 0.13	0.79 ± 0.21

dauer. Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer ist über den gesamten Intensitätsbereich konstant und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Input-Lebensdauer überein. Es werden Fluoreszenzlebensdauern erhalten, die im Mittel $\approx 2\%$ geringer sind als die tatsächlichen Werte. Der relative Fehler nimmt mit abnehmender Anzahl an Zählerereignissen zu. Die Simulationen von PDI_{Sim} und TDI_{Sim} (Daten sind nicht dargestellt) zeigen die gleichen Verläufe, jedoch sind die ermittelten Fluoreszenzlebensdauern im Mittel größer als der jeweils vorgegebene Wert (siehe Tabelle 6.5).

Vergleich der Rylendiimide untereinander

Die Monte-Carlo-Simulationen haben gezeigt, dass die Fluoreszenzlebensdauern einzelner Rylendiimide mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnten, selbst wenn die Fluoreszenzquantenausbeute wie im Falle der Quatterylendiimide nur ≈ 0.08 beträgt [183]. Die mittleren Fluoreszenzlebensdauern $\langle\tau_{fl}\rangle$ sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Innerhalb der homologen Reihe nimmt die Fluoreszenzlebensdauer mit zunehmender Größe des aromatischen π -Systems von PDI zu QDI ab und stimmt mit den Ergebnissen in Toluol sehr gut überein (siehe Tabelle 5.5). Die Ursache hierfür ist in erster Linie die Zunahme der nichtstrahlenden Rate k_{nr} , deren Wert mit Verringerung des energetischen Abstandes von S_1 - und S_0 -Zustand exponentiell zunimmt (Energielücken-Gesetz (*energy-gap law*), siehe Abschnitt 5.5) [158–160]. Ein Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes konnte nicht gefunden werden.

Während zeitliche Veränderungen der Fluoreszenzintensität und –lebensdauer im En-

semble unter den üblichen experimentellen Bedingungen verborgen blieben, konnten in den Einzelmolekülexperimenten Schwankungen der Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet werden. Sichtbar wurde dies durch die (positive) Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer, die durch den Pearson–Koeffizienten quantifiziert wurde. Innerhalb der homologen Reihe (von PDI zu QDI) wird mit zunehmender nichtstrahlender Rate auch der Korrelationskoeffizient größer (siehe Tabelle 6.6). Die Ursache hierfür liegt für TDI und QDI in einer Variation der inneren Konversionsrate k_{IC} , für QDI-6Br können zusätzliche Fluktuationen in der Intersystemcrossing–Rate k_{23} nicht ausgeschlossen werden. In zukünftigen Arbeiten soll der Ursprung dieser beiden Ratenfluktuationen näher untersucht werden.

6.4.3 Irreversible Änderung der Fluoreszenzlebensdauer

Neben reversiblen konnten auch irreversible Änderungen der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet werden. Im Falle von **PDI** zeigten 3 der 49 untersuchten Moleküle unter Luft ein Verhalten, wie es exemplarisch in Abbildung 6.34 (a,b) dargestellt ist. Das PDI–Molekül emittiert anfänglich auf einem konstanten Intensitätsniveau ① mit einer mittleren Fluoreszenzzählrate von ≈ 7.6 kHz, bevor das Signal nach 8 s auf das Hintergrundniveau abfällt. Nach der Rückkehr aus dem Dunkelzustand zum Zeitpunkt $t = 46$ s beginnt das Molekül auf einem niedrigeren Niveau von ≈ 5.2 kHz erneut zu fluoreszieren. Analysiert man die Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Zeit (unterer Teil der Abbildung 6.34 (a)) kann beim Übergang von ① nach ② ein Anstieg in der mittleren Fluoreszenzlebensdauer von (3.56 ± 0.14) ns auf (4.04 ± 0.17) ns beobachtet werden. Innerhalb der beiden Zeitabschnitte fluktuiert die Fluoreszenzlebensdauer analog zu den Beobachtungen aus Abbildung 6.24 um den Mittelwert und wird durch eine reversible Dunkelphase (①) bzw. durch einen sprunghaften Anstieg in der Fluoreszenzintensität (②) nicht beeinflusst. Auch in dem Korrelationsplot von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer, der in dem oberen Teil von Abbildung 6.34 (b) dargestellt ist, sind deutlich zwei Bereiche zu differenzieren. Die im unteren Teil der Abb. 6.34 (b) dargestellte Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern lässt sich mit einer Summe aus zwei Gaussfunktionen beschreiben, was die beiden mittleren Werte von $\langle \tau_1 \rangle = (3.56 \pm 0.14)$ ns und $\langle \tau_2 \rangle = (4.04 \pm 0.17)$ ns für die Zeitabschnitte ① bzw. ② liefert²⁰.

²⁰ Die Fehler der mittleren Fluoreszenzlebensdauern sind um einen Faktor von ≈ 2.5 geringer als in dem Beispiel aus Abbildung 6.24 (a,b), was sich auf die höhere Fluoreszenzintensität und damit auf

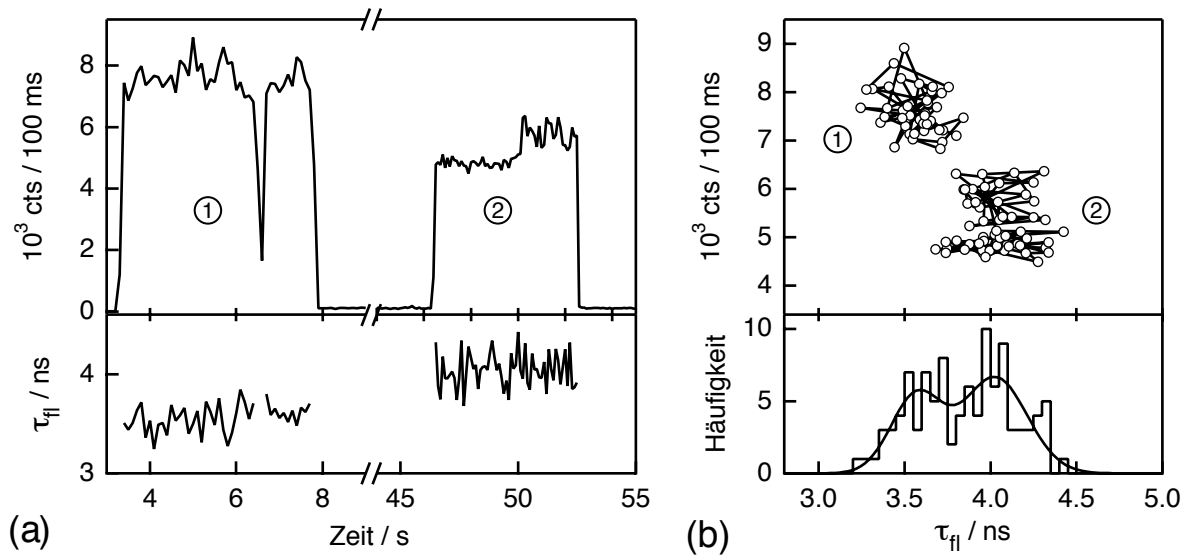


Abbildung 6.34: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (oberer Teil) und Fluoreszenzlebensdauer (unterer Teil) eines einzelnen PDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). (b) Oberer Teil: Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer aus Teil (a). Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = -0.78$ kann eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} beobachtet werden. Unterer Teil: Die bimodale Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer kann mit einer Summe aus zwei Gaussfunktionen angepasst werden, was die mittleren Fluoreszenzlebensdauern von $\langle\tau_1\rangle = (3.56 \pm 0.14)$ ns und $\langle\tau_2\rangle = (4.04 \pm 0.17)$ ns liefert.

Die beobachtete sprunghafte Abnahme der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Abnahme (Zunahme) der mittleren Fluoreszenzrate (–lebensdauer) kann nur stattfinden, wenn sich die strahlende Rate k_{rad} verringert. Innerhalb der beiden Zeitabschnitte sind Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer unkorreliert, was sich in den Koeffizienten des Pearson-Tests von $r_1 = -0.25$ (①) bzw. $r_2 = 0.005$ (②) widerspiegelt. Der verhältnismäßig große Betrag von r_1 ist auf die geringe Anzahl an Intensität/Lebensdauer-Wertepaaren zurückzuführen und damit rein statistischer Natur. Eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} kann aufgrund der hohen Fluoreszenzquantenausbeute des PDI von $Y_{fl} \approx 0.93$ [151] experimentell nicht beobachtet werden. Um Fluktuationen von k_{nr} durch die Korrelationsanalyse nachweisen zu können, müssten die Ratenänderungen $> 300\%$ betragen, damit ein Verhältnis von $k_{nr}/k_{rad} \approx 0.36$ wie im Fall von TDI erreicht wird.

Es ist davon auszugehen, dass die Änderung von k_{rad} durch eine photochemische Modifikation des PDI-Moleküls ausgelöst wurde. Um dies zu überprüfen, sollen zunächst

die größere Anzahl an Zählereignissen pro Zerfallskurve zurückführen lässt.

die parallel aufgenommenen Fluoreszenzspektren der beiden Zeitabschnitte ① und ② genauer untersucht werden. Zwar wurden die aufgenommenen Spektren durch die Verwendung der optischen Bauteile stark beeinflusst und spektral eingegrenzt, jedoch können größere spektrale Verschiebungen an der Lage des Minimums zwischen den beiden vibronischen Übergängen verfolgt werden. Im vorliegenden Fall findet beim Übergang von ① und ② eine spektrale Verschiebung zu niedrigeren Energien um $\approx 781 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 26 \text{ nm}$) statt. Zumindest für eines der beiden anderen Moleküle, die das gleiche Verhalten zeigen, wurde ebenfalls eine größere Rotverschiebung von $\approx 313 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 10 \text{ nm}$) beobachtet. Die geringe Qualität der Spektren lässt bei diesen Experimenten jedoch keine Änderung in der vibronischen Struktur erkennen. Ähnlich starke spektrale Verschiebungen in Kombination mit einem Verlust der Schwingungsstruktur wurden bereits in Abschnitt 6.3 diskutiert (siehe Abbildung 6.10 (c,d)). Auch für das System Terrylen in p-Terphenyl konnte ein rotverschobenes Photoprodukt identifiziert werden [46].

Eine andere Erklärung könnte eine veränderte Wechselwirkung des PDI-Moleküls mit der Polymerumgebung (z.B. durch Umlagerung von Seitengruppen des PMMAs) sein, die zu einer Verdrillung des aromatischen Grundgerüsts führt. Grund zu dieser Annahme liefern Einzelmoleküluntersuchungen an einem PDI-Derivat, das in *bay*-Position mit vier Phenoxy-Gruppen substituiert ist [41]. Bereits in Toluol besitzt das Tetraphenoxy-PDI (TP-PDI) eine höhere Fluoreszenzlebensdauer von $\approx 6 \text{ ns}$ und das Fluoreszenzspektrum ist um $\approx 60 \text{ nm}$ unter einem Verlust der vibronischen Struktur zu niedrigeren (höheren) Energien (Wellenlängen) verschoben. Während die starke Rotverschiebung überwiegend auf die elektronenliefernde Wirkung der Phenoxy-Gruppen zurückzuführen ist, resultieren die höhere Fluoreszenzlebensdauer und der Verlust der vibronischen Struktur in erster Linie von einer starken Verdrillung des aromatischen Grundgerüsts, welche durch die sterische Wechselwirkung der Substituenten hervorgerufen wird. Weiterhin wurde in diesen Untersuchungen gefunden, dass sich die Konformation des TP-PDI in der Matrix Polystyrol (PS) zeitlich ändern kann [41].

Auch im Falle der beiden Quaterrylendiimid-Derivate konnten irreversible Sprünge in der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet werden, allerdings im Gegensatz zu dem PDI in Verbindung mit einer drastischen Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Zwei QDI-Moleküle unter Argon und ein QDI-6Br-Molekül unter Luft zeigten ein Verhalten wie es in den Abbildungen 6.35 (a) und (b) dargestellt ist.

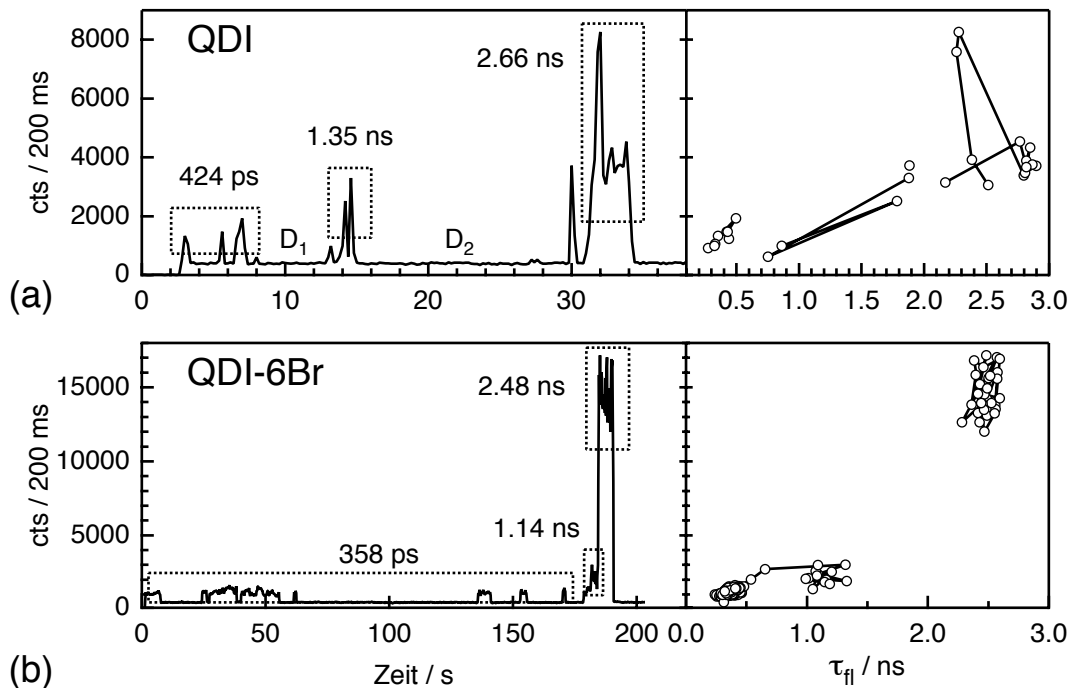


Abbildung 6.35: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen QDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 10 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 380 \text{ fs}$, $\nu_{rep} = 76 \text{ MHz}$) (linker Teil). Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer (markierte Bereiche) nimmt von 424 ps über 1.35 ns auf 2.66 ns zu. Die Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer ist im rechten Teil dargestellt. Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.72$ kann eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} nachgewiesen werden (positive Steigung der Korrelation). Innerhalb des letzten Zeitabschnittes wird eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} beobachtet (negative Steigung der Korrelation). (b) Ein QDI-6Br-Molekül unter Luft zeigte eine sprunghafte Änderung der Fluoreszenzlebensdauer zu höheren Werten im Bereich von $\approx 2.5 \text{ ns}$. Als Mechanismus wird in beiden Fällen die Bildung eines photochemisch modifizierten QDI(-6Br)-Moleküls angenommen.

Sowohl die Fluoreszenzzählrate als auch die mittlere Fluoreszenzlebensdauer des QDI-Moleküls steigt nach jeweils einer längeren Dunkelphase ($D_1 = 5 \text{ s}$ und $D_2 = 14 \text{ s}$) sprunghaft an. Für die drei markierten Bereiche konnten die Fluoreszenzlebensdauern 424 ps, 1.35 ns und 2.66 ns bestimmt werden. In dem letzten Zeitabschnitt kann zusätzlich eine Variation der strahlenden Rate k_{rad} beobachtet werden, was sich in der negativen Steigung im Korrelationsplot äußert. Die Beobachtung, dass sich die Fluoreszenzlebensdauer um einen Faktor von ≈ 6 ändert und nicht wieder den ursprünglichen Wert erreicht, lässt vermuten, dass sich ein Photoprodukt gebildet hat. Denkbar wäre eine Photooxidation, bei der das aromatische Grundgerüst derart modifiziert wird, dass das konjugierte π -System nur noch aus drei Naphthalineinheiten besteht. In diesem Fall würde man eine elektronische Struktur ähnlich der des TDI

erwarten, was zu einer größeren spektralen Verschiebung zu höheren Energien und einem Anstieg in der Fluoreszenzlebensdauer in den Bereich von ≈ 3 ns führen würde. Sprunghafte Intensitätsfluktuationen in Kombination mit einer starken Blauverschiebung der Fluoreszenzspektren wurden bereits in Abschnitt 6.3 (siehe Abbildung 6.18) vorgestellt.

Bei dem QDI6Br-Molekül konnte ein ähnlicher Anstieg in der Fluoreszenzlebensdauer um einen Faktor von ≈ 7 beobachtet werden (siehe Abbildung 6.35 (b)). Auch hier wird davon ausgegangen, dass es sich um eine photochemische Modifizierung handelt.

6.5 Die Fluoreszenzdynamik im Mikrosekunden– bis Sekunden–Bereich

Im Einzelmolekülexperiment können dynamische Prozesse beobachtet werden, die durch die Mittelung über viele Moleküle nicht erkannt werden [184]. So konnten für einzelne Farbstoffmoleküle reversible Übergänge in den Triplett-Zustand beobachtet werden, wobei die Experimente zunächst nur bei tiefen Temperaturen gelangen [85, 185]. Die Photonen werden dabei in sog. Bündeln (*bunches*) emittiert, während sich das Molekül im Singulett-Unterraum befindet. Erfolgt ein Übergang in den Triplett-Zustand, kann ein Einbruch in der Fluoreszenzintensität beobachtet werden. In den darauf folgenden Jahren wurde das Photon-Bunching auch bei Raumtemperatur beobachtet [84, 186–188], wobei der Einfluss der Umgebung und insbesondere von Luftsauerstoff Gegenstand der Untersuchungen war. Es konnten dabei Triplett-Lebensdauern im Bereich von Mikrosekunden bis ≈ 100 ms gemessen werden [53–55, 188–190].

Neben dem Photon-Bunching können in den Fluoreszenzzeitspuren einzelner Farbstoffmoleküle auch Übergänge in nichtfluoreszierende Zustände auftreten, deren Lebensdauer im Bereich von Millisekunden bis hin zu mehreren hundert Sekunden liegt. Abhängig von der Natur dieser Dunkelzustände kann diese *langsame* Fluoreszenzdynamik anhand der Verteilung der Aus-Zeiten von der Triplett-Kinetik unterschieden werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe folgen die Verteilungen der Aus-Zeiten einem Potenzgesetz (siehe Abschnitt 6.5.2), so dass diese Fluoreszenzdynamik im Folgenden als Potenzgesetz-Blinken bezeichnet werden soll. Abhängig von

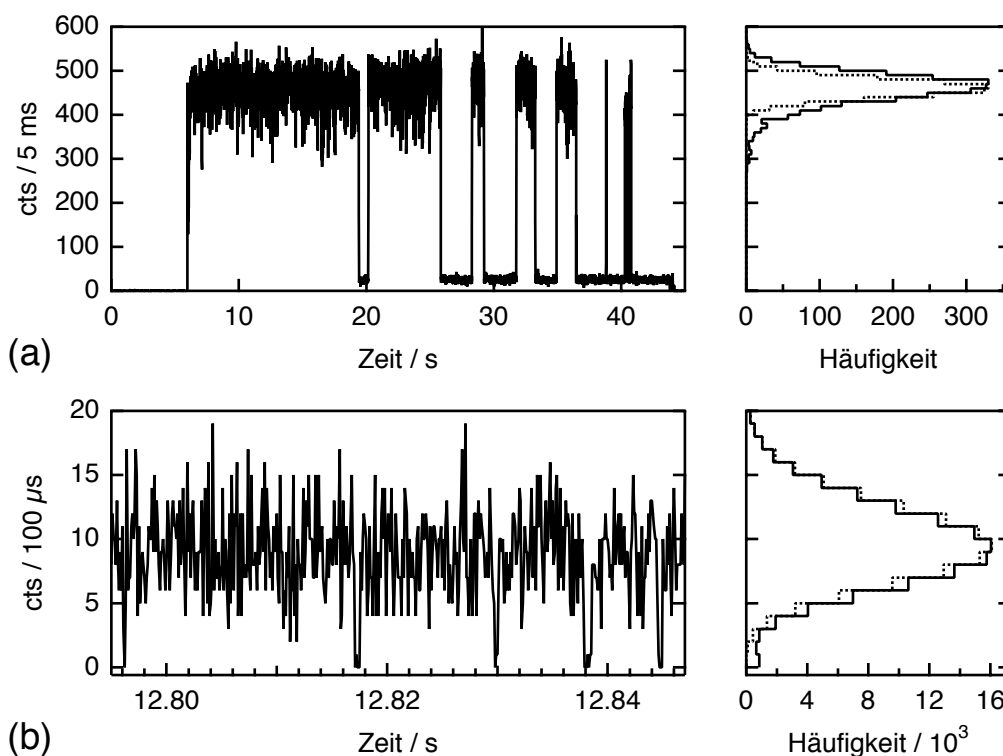


Abbildung 6.36: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$, cw). Teil (a) zeigt die Fluoreszenzzeitspur mit einer Zeitauflösung von 5 ms. In Teil (b) ist ein Ausschnitt aus (a) mit einer Integrationszeit von 100 μs dargestellt. In beiden Zeitspuren sind reversible Einbrüche der Fluoreszenzintensität auf das Hintergrundniveau zu beobachten. Auf der rechten Seite von (a) und (b) sind die Zählratenhistogramme zusammen mit der Poisson-Verteilung um die mittlere Zählrate pro Integrationsintervall eingezeichnet (gepunktete Linie).

der Art des Emitters wurden bereits mehrere Modelle für die langlebigen Dunkelzustände vorgeschlagen: (1) Modifikation der Konformation des untersuchten Chromophors, so dass sich entweder der Absorptionsquerschnitt oder die Fluoreszenzquantenausbeute verringerte [187, 191, 192], (2) reversible photochemische Prozesse, die zu einem ionisierten [24, 31, 55, 57, 84, 94, 193–195] oder metastabilen oxidierten Zustand [46, 196] führten, (3) Löschung (*quenching*) der Fluoreszenz durch benachbarte Moleküle oder Verunreinigungen [24, 84].

Im vorliegenden Abschnitt wird das Blinkverhalten einzelner Rylendiimid-Moleküle der homologen Reihe untersucht. Abbildung 6.36 zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-Moleküls in PMMA unter Argon (linke Seite). Während in Teil (a) die komplette Zeitspur mit einer zeitlichen Auflösung von 5 ms dargestellt ist, zeigt Teil (b) einen 49 ms langen Ausschnitt von (a) zum Zeitpunkt

$t \approx 12.82$ s mit einer Integrationszeit von $100 \mu\text{s}$. In beiden Zeitspuren kann das Einbrechen der Fluoreszenz auf das Hintergrundniveau beobachtet werden. Der Unterschied zwischen Teil (a) und (b) besteht in der Länge der Dunkelphasen. Während in (a) die Aus–Zeiten im Bereich von einigen Millisekunden bis mehreren Sekunden liegen, beträgt die Länge der Dunkelphasen in (b) einige $100 \mu\text{s}$. Untersucht man die An–Phasen der Zeitspur in Teil (a) genauer, kann man Intensitätsfluktuationen erkennen, die größer sind als das zu erwartende Schrotrauschen der Photonendetektion ($N = \sqrt{S}$). Das im rechten Teil der Abbildung 6.36 (a) dargestellte Fluoreszenzzählraten–Histogramm verdeutlicht diese Abweichung. Im Vergleich zu der erwarteten Poisson–Verteilung um die mittlere Zählrate von (456 ± 41) cts/5 ms (gepunktete Linie) ist die Verteilung wesentlich breiter und zeigt zusätzlich eine Asymmetrie zu niedrigeren Fluoreszenzintensitäten. Dies ist ein klares Anzeichen dafür, dass innerhalb der An–Phasen Fluktuationen bzw. Aus–Zeiten in der Fluoreszenzintensität auftreten, die durch die Integrationszeit von 5 ms nicht aufgelöst werden können. Vergleicht man nun das Zählraten–Histogramm der hochaufgelösten Zeitspur, das im rechten Teil von Abbildung 6.36 (b) abgebildet ist, so stimmt es mit der erwarteten Poisson–Verteilung (gepunktete Linie) um den Mittelwert von (9 ± 3) cts/100 μs sehr gut überein.

Ein ähnliches Verhalten konnte bereits an dem dendritischen Modellsystem G0 (ein Perylenmonoimid–Chromophor (PMI) ist direkt an einen Hexaphenylbenzol–Rest gebunden) gefunden werden [55]. Es wurden dort Dunkelphasen in den Fluoreszenzzeitspuren beobachtet, deren Länge von $100 \mu\text{s}$ bis mehrere Sekunden variierte. Die exponentiell verteilten Aus–Zeiten im μs –Bereich konnten dabei als Übergänge in den Triplett–Zustand identifiziert werden. Die länger andauernden Dunkelphasen im ms–bis s–Bereich dagegen folgten einem Potenzgesetz. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die Bildung eines nichtfluoreszierenden Radikal–Ions. Hierbei würde der Farbstoff entweder ein Elektron an die Polymermatrix abgeben (Radikal–Kation) oder von derselbigen eines aufnehmen (Radikal–Anion) [84, 92, 197]. Mit diesen Untersuchungen wurde das Potenzgesetz–Blinken, das zunächst als universelle Eigenschaft einzelner Halbleiter–Nanopartikel galt [86], erstmals bei einzelnen Farbstoffmolekülen nachgewiesen [55].

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass im Falle von TDI und QDI unter kontinuierlicher Anregung (cw) mit moderaten Anregungsbedingungen ($P_0 < 20 \mu\text{W}$) kein Potenzgesetz–Blinken beobachtet werden konnte. Erst ab Anregungsleistungen $P_0 \geq 100 \mu\text{W}$ traten im Falle der Quaterrylendiimid–Derivate vereinzelt reversible Ein–

brüche in der Fluoreszenzintensität auf, deren geringe Häufigkeit jedoch für eine Auswertung nicht ausreichte. Anders verhielten sich die TDI– und QDI–Moleküle unter gepulster Anregung. Dort konnte das Potenzgesetz–Blinken bereits bei mittleren Anregungsleistungen $P_0 = 2–20 \mu\text{W}$ beobachtet werden.

In den folgenden Abschnitten werden nun die beiden Zeitbereiche des Triplett– und Potenzgesetz–Blinkens separat für die Farbstoffe PDI, TDI, QDI und QDI-6Br untersucht. Bei den Experimenten zur Triplett–Kinetik wurden parallel zu den Fluoreszenzzeitspuren die Autokorrelationsfunktionen der Fluoreszenzintensität mittels eines digitalen Hardware–Korrelators gemessen. In Abschnitt 6.5.2 werden dann die Untersuchungen zur Blink–Kinetik im (Milli)Sekunden–Zeitbereich beschrieben, wobei eine detaillierte Analyse der Verteilung von An– und Aus–Zeiten durchgeführt wurde. Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Photostabilität der untersuchten Rylendiimide in PMMA.

6.5.1 Die Triplett–Kinetik

Zunächst werden die Intensitätsfluktuationen im μs –Bereich untersucht, die durch den strahlungslosen Übergang in den nichtfluoreszierenden Triplett–Zustand T_1 (Intersystemcrossing) hervorgerufen werden (siehe Abschnitt 2.1). Mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion (AKF) der Fluoreszenzintensität $g^{(2)}(\tau)$ (siehe Abschnitt 2.2.2) lassen sich die Intersystemcrossing–Raten k_{23} und k_{31} zur Population bzw. Depopulation des Triplett–Zustandes bestimmen (siehe Abbildung 2.2).

Experimente

Für die Untersuchungen zur Triplett–Kinetik wurden die einzelnen Fluorophore in einen dünnen PMMA–Film ($\approx 60 \text{ nm}$) eingebettet und sowohl unter Luft als auch unter einer Argon–Atmosphäre gemessen. Im Falle von PDI und TDI diente als kontinuierliche (cw) Anregungslichtquelle der Argon/Krypton–Mischgasionenlaser (*Melles Griot*, siehe Abschnitt 3.1.1) mit einer Wellenlänge von 488 nm bzw. 647 nm. Für die beiden QDI–Derivate wurde ein Ti:Saphir–Laser (siehe Abschnitt 3.1.3) bei einer Wellenlänge von 705 nm verwendet, der wahlweise im gepulsten oder kontinuierlichen (cw) Modus betrieben werden konnte. Allerdings traten im cw–Modus des Ti:Saphir–

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Tabelle 6.7: Zusammenfassung der Messbedingungen. Angeben sind die Anregungswellenlänge λ_{ex} , die Anregungsleistung P_0 , die Anregungsintensität I_0 [67] bzw. –rate k_{12} im Laserfokus und die verwendeten Filtersätze: Anregungsfilter (AF), Farbteiler (FT) und Langpassfilter (LPF). Die mittlere Detektionseffizienz (η_{det}) des gesamten Aufbaus wurde nach Gl. 3.2 abgeschätzt^a.

Sub- stanz ^c	λ_{ex} /nm	P_0 / μ W	I_0 /(kW/cm ²)	k_{12} ^b /(10 ⁶ s ⁻¹)	AF	FT	LPF	η_{det} ^d
PDI	488	3	3.9	1.5	z488/10	FITC/Cy5	495AELP	0.05
TDI	647	3	1.9	2.5	z647/10	FITC/Cy5	HQ700	0.03
QDI /-6Br	705	20	6.4	6.0	z705/10x	neutral ^e	HQ720LP	0.03

^a Bis auf den Langpassfilter 495AELP (*Omega*) wurden alle optischen Bauteile von der Firma *Chroma Inc.* hergestellt.

^b Die Anregungsrate k_{12} wurde nach Gl. 2.8 abgeschätzt.

^c Die Triplet–Kinetik von QDI-6Br konnte nicht untersucht werden.

^d Detektionseffizienz unter der Verwendung *einer* EG&G–SPAD in Kombination mit einem 50/50–Strahlteilerwürfel.

^e Als neutraler Farbteiler wurde ein 20R/80T–Glasplättchen (F21-008) verwendet.

Lasers starke Schwankungen in der Lichtleistung auf, so dass diese Messungen zur Kontrolle nur unter Luft durchgeführt wurden. Da der Ti:Saphir–Laser und das konfokale Mikroskop nicht im gleichen Labor aufgebaut waren, mussten die Laserpulse mit einer Breite von ≈ 380 fs über eine 50 m lange Glasfaserverbindung zum eigentlichen Aufbau geleitet werden, was eine Pulsverbreiterung auf ≈ 80 ps zur Folge hatte (siehe Abschnitt 3.5). Einen Überblick über die verwendeten mittleren Anregungsleistungen P_0 , –intensitäten I_0 [67] bzw. –raten k_{12} , die verwendeten Filtersätze und die mittleren Detektionseffizienzen η_{det} (abgeschätzt nach Gl. 3.2) gibt Tabelle 6.7.

Die Autokorrelationsfunktionen von PDI und TDI wurden mit dem in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Verfahren gemessen. Die Ausgangspulse der SPAD wurden elektronisch geteilt und sowohl von dem ADWin–System (siehe Abschnitt 3.3.1) als auch der digitalen Korrelatorkarte ALV5000/E registriert. Somit konnten parallel zur AKF die Fluoreszenzzeitpuren aufgenommen werden. Im Falle der QDI–Moleküle wurden die gemessenen Autokorrelationsfunktionen durch das Nachpulsen der SPAD in einem Zeitbereich von 10 μ s so stark beeinflusst, dass ein anderer experimenteller Aufbau verwendet werden musste: das Fluoreszenzsignal wurde mittels eines 50/50–Strahlteilerwürfels auf zwei SPADs gelenkt und in zwei separaten Kanälen mit der ALV–Karte aufgezeichnet. Analog zu Gl. 2.26 wurde eine Pseudo–Kreuzkorrelationsfunktion

(KKF) $g_{12}^{(2)}(\tau)$ von Kanal 1 und Kanal 2 berechnet:

$$g_{12}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_1(t) \cdot I_2(t) \rangle} \quad . \quad (6.19)$$

Für jedes Molekül wurden über einen Zeitraum von 75–150 s maximal $N = 5$ Auto– bzw. Pseudo–Kreuzkorrelationsfunktionen $g_i^{(2)}(\tau)$ mit einer Integrationszeit von jeweils 15–30 s aufgenommen, aus denen anschließend nach

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i^{(2)}(\tau) \quad \text{mit } N = 1 - 5 \quad (6.20)$$

eine mittlere Korrelationsfunktion (KF) berechnet wurde. Traten während der Messung einer einzelnen KF Störeffekte auf, wie z.B. ein plötzlicher Übergang in einen langlebigen Dunkelzustand, wurde diese unbrauchbar und zur Mittelwertbildung nicht verwendet. Für jeden Datenpunkt der mittleren Autokorrelationsfunktion lässt sich ein Fehler $\sigma(\tau)$ angeben [198]:

$$\sigma(\tau) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(g_i^{(2)}(\tau) - g^{(2)}(\tau) \right)^2}{N(N-1)}} \quad , \quad (6.21)$$

der aus der Standardabweichung des Datensatzes berechnet und in der Anpassung durch die weiter unten beschriebene Modellfunktion berücksichtigt wurde.

Abbildung 6.37 (a) zeigt die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau) - 1$ eines PDI–Moleküls in PMMA unter Argon in einem Zeitbereich von 200 ns bis 1000 ms. Die hierzu parallel aufgenommene Fluoreszenzzeitspur wurde bereits in Abbildung 6.36 dargestellt. Der steile Anstieg der AKF für Zeiten $\tau < 2 \mu\text{s}$ lässt sich durch das Nachpulsen der verwendeten SPAD erklären: nachdem ein detektiertes Photon in einen elektronischen Impuls umgewandelt wurde, kann nach einer charakteristischen Zeit (üblicherweise $\tau < 20 \mu\text{s}$) mit einer geringen Wahrscheinlichkeit von $\approx 0.5 \%$ ein zweiter Puls erzeugt werden [136, 199]. Den erwarteten exponentiellen Abfall in der Auto–

korrelationsfunktion (siehe Abschnitt 2.2.2), der durch die Übergänge in den Triplett-Zustand verursacht wird, ist in der 10-fachen Vergrößerung von $g^{(2)}(\tau)$ deutlich zu erkennen. Die charakteristische Zerfallszeit liegt in einem Bereich von $\tau \approx 200 \mu\text{s}$. Zusätzlich ist für längere Zeiten $\tau > 1 \text{ ms}$ eine stetige, nicht-exponentielle Abnahme der Korrelationsfunktion zu erkennen.

Um zu überprüfen, ob es sich bei diesem *langsamen* Zerfall um einen experimentellen Artefakt handelt, und inwieweit das Nachpulsen der SPAD den rein molekularen Kontrast der AKF verfälscht, wurden die Autokorrelationsfunktionen farbstoffmarkierter Latex-Kugeln aufgenommen. Diese sog. Beads wurden durch Auftropfen einer Lösung direkt auf die Oberfläche eines Objektivdeckgläschens aufgebracht und durch anschließendes Verdampfen des Lösemittels immobilisiert. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde darauf geachtet, dass sowohl die Fluoreszenzzählrate als auch die Integrationszeit der AKF vergleichbar mit der für ein einzelnes PDI-Molekül war. Da sich sehr viele Farbstoffmoleküle in den Beads befinden, verhalten sich diese nicht wie einzelne Emitter, so dass in $g^{(2)}(\tau)$ die Triplett-Kinetik nicht zu erkennen sein sollte.

Die Autokorrelationsfunktion eines solchen Beads ist in Abbildung 6.37 (b) dargestellt. Wie auch in der AKF des PDI-Moleküls aus Teil (a) ist für kurze Zeiten ein steiler Anstieg aufgrund des Nachpulsens der SPAD zu erkennen. Es wird allerdings deutlich, dass man erst ab Zeiten $\tau \geq 10 \mu\text{s}$ das Nachpulsen vernachlässigen kann: im Falle des PDI-Moleküls besitzt $g^{(2)}(\tau) - 1$ zum Zeitpunkt $\tau = 10 \mu\text{s}$ eine Amplitude von $A_{PDI} \approx 0.019$; die Amplitude der Bead-AKF nimmt zum gleichen Zeitpunkt einen Wert von $A_{Bead} \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ an. Eine Anpassung der Korrelationsfunktion durch eine geeignete Modellfunktion ist also erst ab Zeiten $\tau \geq 10 \mu\text{s}$ sinnvoll. Wie erwartet kann für ein Ensemble von Farbstoffmolekülen, wie es ein Bead-Molekül darstellt, die Triplett-Kinetik in der Korrelationsfunktion nicht beobachtet werden. Auch für Zeiten $\tau > 1 \text{ ms}$ ist kein weiterer Zerfall zu finden. Es wird davon ausgegangen, dass der zusätzliche Zerfall der AKF des PDI-Moleküls für $\tau > 1 \text{ ms}$ nicht durch das Experiment, sondern durch die photophysikalischen Eigenschaften des PDI verursacht wird.

Da die AKF des PDI-Moleküls nicht mit einer einfach exponentiellen Modellfunktion nach Gl. 2.39 (gestrichelte Linie in Abbildung 6.37 (a)) beschrieben werden konnte, wurde die Modellfunktion um einen gestreckten Exponentialterm (*stretched exponen-*

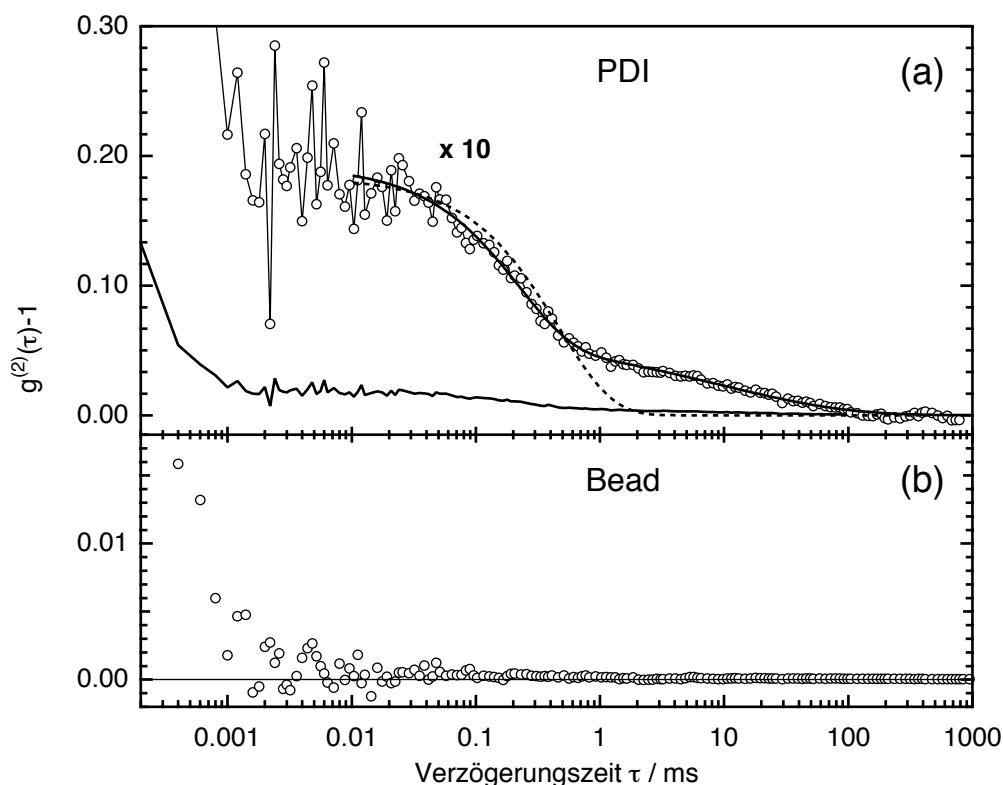


Abbildung 6.37: (a) Autokorrelationsfunktion ($g^{(2)}(\tau) - 1$) eines PDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $P_0 = 3$ μ W, cw). In der 10-fachen Vergrößerung ist die Anpassung nach Gl. 6.22 (durchgezogene Linie) eingezeichnet, die eine Triplettlebensdauer von $\tau_T = (228 \pm 30)$ μ s und eine An-Zeit von $\tau_{an} = (17 \pm 3)$ ms liefert. Zum Vergleich ist ein einfach exponentieller Fit eingezeichnet (gestrichelte Linie). Für den langsamen Zerfall erhält man die Werte $\langle \tau \rangle_{WW} = 26$ ms und $\gamma = 0.4$. (b) AKF eines *TetraSpec Beads* ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $P_0 \approx 1 - 10$ nW). Ein Zerfall für lange Zeiten $\tau > 1$ ms ist hier nicht zu beobachten.

tial) erweitert. $g^{(2)}(\tau) - 1$ nimmt dann folgende Form an:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \left(1 - \frac{I_b}{\langle I(t) \rangle}\right)^2 C_m \exp(-\beta \tau) + C_{WW} \exp(-[k_{ww} \tau]^\gamma) \quad . \quad (6.22)$$

Der molekulare Kontrast $C_m = k_{aus}/k_{an}$ und die Zerfallskonstante $\beta = k_{aus} + k_{an}$ der Triplet-Kinetik werden dabei aus dem Quotienten bzw. der Summe der effektiven Raten in den Triplet-Zustand und aus dem Triplet-Zustand heraus gebildet (siehe Abschnitt 2.2.2). Der Vorfaktor $(1 - I_b/\langle I(t) \rangle)^2$ von C_m berücksichtigt das S/N-Verhältnis [185], welches innerhalb der homologen Reihe aufgrund der intrinsisch abnehmen-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

den Fluoreszenzquantenausbeute der Rylendiimide immer ungünstiger wird und nach Gl. 2.41 nicht länger vernachlässigt werden kann. Die mittlere Hintergrundzählrate I_b und die mittlere Fluoreszenzintensität $\langle I(t) \rangle$ konnten aus den parallel aufgenommenen Fluoreszenzzeit Spuren berechnet werden. Der Kontrast und die Zerfallskonstante der Kinetik bei langen Zeiten ($\tau > 1$ ms) wurden mit C_{WW} bzw. k_{WW} bezeichnet. Der sog. *stretching*-Parameter γ ist dabei ein Maß für Abweichung zur Exponentialfunktion und kann Werte von $\gamma \in]0; 1]$ annehmen. Ist $\gamma = 1$ geht die Funktion in eine einfache Exponentialfunktion über. Die Anpassung der Korrelationsfunktion des PDI-Moleküls nach Gl. 6.22 ist als durchgezogene Linie in Abbildung 6.37 (a) gezeigt.

Aus der Zerfallskonstanten β und dem molekularen Kontrast C_m lassen sich die mittleren Verweilzeiten in dem An- bzw. Aus-Zustand berechnen:

$$\tau_{an} = k_{aus}^{-1} = \frac{1 + C_m^{-1}}{\beta} \quad \text{und} \quad \tau_{aus} = k_{an}^{-1} = \frac{1 + C_m}{\beta} \quad , \quad (6.23)$$

wobei τ_{aus} hier der Triplettlebensdauer τ_T entspricht. Für das PDI-Molekül aus Abbildung 6.37 ergibt sich so eine Triplettlebensdauer von $\tau_T = (228 \pm 30) \mu\text{s}$, was einer Intersystemcrossing-Rate für die Triplett-Depopulation von $k_{31} = (4.4 \pm 0.6) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Die mittlere Zeit, in der sich das Molekül im fluoreszierenden An-Zustand befindet beträgt $\tau_{an} = (17 \pm 3) \text{ ms}$. Eine mittlere Zerfallszeit $\langle \tau \rangle_{WW}$ für die *langsamen* Intensitätsfluktuationen kann nach

$$\langle \tau \rangle_{WW} = \frac{1}{\gamma k_{WW}} \Gamma\left(\frac{1}{\gamma}\right) \quad (6.24)$$

berechnet werden, wobei $\Gamma(x)$ die Gamma-Funktion darstellt [200]. Für das in Abbildung 6.37 gezeigte PDI-Beispiel wurden die Werte $\langle \tau \rangle_{WW} = 26 \text{ ms}$ und $\gamma = 0.4$ erhalten.

Ergebnisse

In der Abbildung 6.38 sind exemplarisch gemessene Korrelationsfunktionen von PDI, TDI, QDI und QDI-6Br jeweils in PMMA unter Argon gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich innerhalb der homologen Reihe mit zunehmender Größe des aromatischen π -Systems sowohl die Zerfallsrate β (angedeutet durch den Pfeil) als auch der molekulare Kontrast C_m erhöhen. Im Falle der bromsubstituierten QDI-Moleküle konnte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Triplett-Kinetik nicht verfolgt werden. Vielmehr ist nur ein nicht-exponentieller Zerfall zu erkennen, der sich nahezu über den gesamten Zeitbereich der KKF erstreckt. Es wird angenommen, dass durch den *internen Schweratomeffekt* [181] der Bromsubstituenten beide ISC-Raten drastisch erhöht werden, so dass die Zerfallsrate β der QDI-6Br-Moleküle für die gegebene Zeitauflösung zu hoch ist. Untersuchungen des internen Schweratomeffekts an Naphthalin (Naph) ergaben [181], dass bereits in dem einfach substituierten 1-Bromnaphthalin (1BrNaph) die ISC-Raten k_{23} und k_{31} um einen Faktor 1000 bzw. 100 erhöht sind²¹.

Nicht nur die Triplett-Lebensdauer, sondern auch die Aufenthaltsdauer im fluoreszierenden An-Zustand verkürzte sich innerhalb der homologen Reihe. Im Falle von PDI und TDI kann dies schon in den parallel aufgenommenen Fluoreszenzzeitspuren erkannt werden, aus denen ein jeweils 500 ms langer Ausschnitt mit einer zeitlichen Auflösung von 100 μ s in Abbildung 6.38 dargestellt ist. Die Aus-Phasen der Moleküle, in denen die Fluoreszenzzählrate des PDI (TDI) auf das Hintergrundniveau abgefallen war, sind zur Verdeutlichung grau hinterlegt. Die An-Phasen sind für das TDI-Molekül im Vergleich zum PDI deutlich kürzer, so dass sich die Anzahl der Aus-Zeiten (graue Streifen) nahezu verdoppelt.

Die Verkürzung der An-Zeiten kann nun mehrere Ursachen haben. Neben der Anregungsrate k_{12} bestimmt die Intersystemcrossing-Quantenausbeute Y_{ISC} die Aufenthaltsdauer im fluoreszierenden Zustand. Nach Gl. 2.37

$$k_{aus} = k_{12} \cdot Y_{ISC} \quad (6.25)$$

²¹ $k_{23}^{\text{Naph}} = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_{31}^{\text{Naph}} = 0.5 \text{ s}^{-1}$; $k_{23}^{\text{1BrNaph}} = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und $k_{31}^{\text{1BrNaph}} = 50 \text{ s}^{-1}$ [181].

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

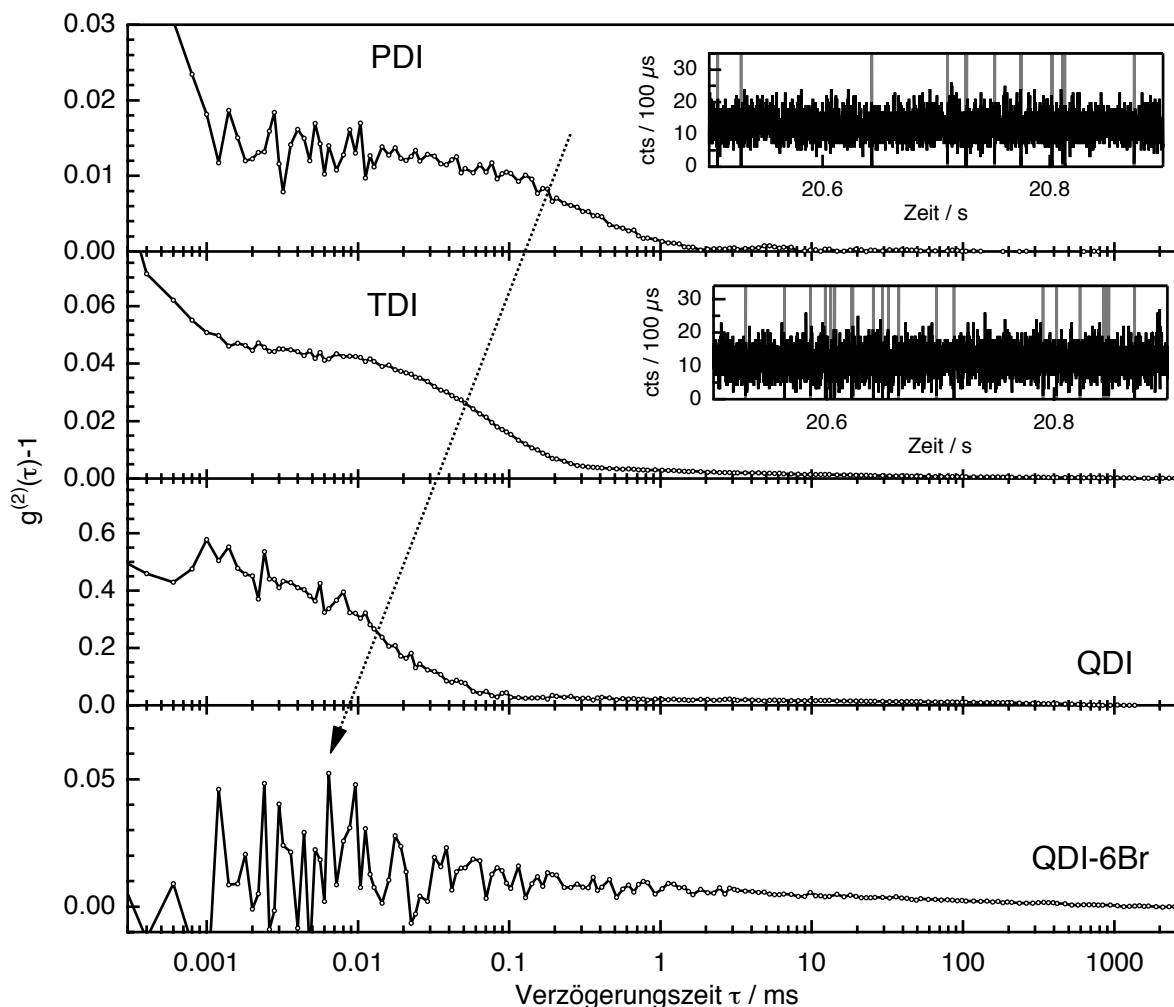


Abbildung 6.38: Autokorrelationsfunktionen von PDI und TDI, Pseudo-Kreuzkorrelationsfunktionen der Quaterrylendiimide QDI und QDI-6Br in PMMA unter Argon (λ_{ex} und I_0 sind der Tabelle 6.7 zu entnehmen). Die mittlere Triplettlebensdauer nimmt innerhalb der homologen Reihe von PDI nach QDI ab, der Kontrast C_m nimmt dagegen zu. Im Falle von QDI-6Br kann aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung keine Triplettlebensdauer bestimmt werden. Die eingefügten Fluoreszenzzeitspuren mit einer Zeitauflösung von $100 \mu\text{s}$ zeigen eine Verkürzung der An-Phasen beim Übergang von PDI zu TDI. Die Aus-Phasen sind zur Verdeutlichung grau hinterlegt.

ist die effektive Triplett-Populationsrate k_{aus} eine Funktion der Anregungsrate k_{12} und der Intersystemcrossing-Quantenausbeute Y_{ISC} , solange man sich mit der Anregungsintensität nicht im Bereich der Sättigungsintensität befindet (vgl. Abschnitt 6.2). Vergleicht man nun die nach Gl. 2.8 abgeschätzten Werte von k_{12} für die verschiedenen Fluorophore (siehe Tabelle 6.7), ist eine Erhöhung des molekularen Kontrastes C_m schon alleine aufgrund der Anregungsbedingungen zu erwarten.

Der zweite Parameter, der die Höhe von C_m stark beeinflusst, ist die Quantenausbeute des Intersystemcrossings Y_{ISC} , die über

$$k_{23} = Y_{ISC} \cdot k_{fl} \quad (6.26)$$

mit der ISC–Rate k_{23} und der Fluoreszenzrate²² k_{fl} verknüpft ist. Y_{ISC} kann direkt aus der mittleren Anzahl der *emittierten* Photonen $\langle N_{an} \rangle^{em}$ im An–Zustand bestimmt werden [187]:

$$Y_{ISC} = \frac{Y_{fl}}{\langle N_{an} \rangle^{em}} = \frac{\eta_{det} Y_{fl}}{\langle N_{an} \rangle} \quad , \quad (6.27)$$

wobei Y_{fl} die Fluoreszenzquantenausbeute und η_{det} die mittlere Detektionseffizienz des experimentellen Aufbaus ist.

Bei einem ausreichend hohen S/N–Verhältnis und einer gleichzeitig hohen Zeitauf–lösung kann man die mittlere Anzahl an *detektierten* Fluoreszenzphotonen im An–Zustand $\langle N_{an} \rangle$ mittels der *Histogramm–Methode* direkt aus der Fluoreszenzzeitspur bestimmen [54, 83]. Zunächst werden die Photonen durch Festlegung einer Schwellenwert–Intensität dem An– und Aus–Zustand zugeordnet. Anschließend wird eine Verteilung der Anzahl an Photonen im An–Zustand gebildet und $\langle N_{an} \rangle$ durch die Anpassung einer Exponential–Funktion berechnet [54, 83].

Im Gegensatz zu PDI, versagte die Histogramm–Methode bei TDI und QDI, da die Triplet–Lebensdauer dieser Chromophore vergleichsweise kurz ist. Somit kann bei einer notwendigen Zeitauf–lösung von $\Delta t \leq 10 \mu s$ nicht mehr zwischen An– und Aus–Zustand unterschieden werden [201]. Daher wurde zur Auswertung der Populations–Kinetik des Triplet–Zustandes der Rylendiimide folgendes Verfahren verwendet: $\langle N_{an} \rangle$ lässt sich alternativ aus der mittleren Zeit τ_{an} und der durchschnittlichen Fluoreszenz–

²² Zur Berechnung von k_{23} wurden die Fluoreszenzraten aus den Ensemblemessungen in Toluol verwendet: $k_{fl}^{PDI} = (3.68 \text{ ns})^{-1}$, $k_{fl}^{TDI} = (3.26 \text{ ns})^{-1}$ und $k_{fl}^{QDI} = (360 \text{ ps})^{-1}$.

zählrate I_{fl} im An-Zustand abschätzen²³:

$$\langle N_{an} \rangle = \tau_{an} \cdot I_{fl} \quad \text{mit} \quad I_{fl} = (\langle I(t) \rangle - I_b) \cdot \left(\frac{\tau_{an} + \tau_{aus}}{\tau_{an}} \right) . \quad (6.28)$$

Die mittlere Fluoreszenzintensität $\langle I(t) \rangle$ und die Hintergrundzählrate I_b können aus der Fluoreszenzzeitspur bestimmt werden; τ_{an} wurde aus den Korrelationsexperimenten nach Gl. 6.23 berechnet.

Die Ergebnisse von insgesamt 67 (31) PDI-, 79 (55) TDI- und 88 (38) QDI-Moleküle unter Luft (Argon) sind in Abbildung 6.39 graphisch dargestellt, die Mittelwerte der Triplettlebensdauern $\langle \tau_T \rangle$, Intersystemcrossing-Quantenausbeuten $\langle Y_{ISC} \rangle$ sowie der beiden ISC-Raten $\langle k_{23} \rangle$ und $\langle k_{31} \rangle = \langle \tau_T \rangle^{-1}$ sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst.

Die Verteilungen der Triplett-Lebensdauer τ_T der Rylendiimide unter Luft und Argon sind in Teil (a) von Abbildung 6.39 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die mittlere Triplettlebensdauer $\langle \tau_T \rangle$ (ISC-Rate $\langle k_{31} \rangle$) innerhalb der homologen Reihe von PDI zu QDI unabhängig von der Umgebungsatmosphäre verringert (erhöht). Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich der energetische Abstand $\Delta E_{T_1 S_0}$ des Triplett-Zustandes T_1 zum Singulett-Grundzustand S_0 innerhalb der homologen Reihe verringert, was zu einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit führt [202]. Es ist auffällig, dass die Verteilungen von TDI im Vergleich zu den beiden anderen Fluorophoren sehr schmal sind. Zunächst wurde vermutet, dass dies auf eine höhere Genauigkeit in der Anpassung nach Gl. 6.22 zurückzuführen ist, da die Autokorrelationsfunktionen der TDI-Moleküle im Vergleich zu PDI und QDI nur wenig Rauschen zeigten (vgl. Abbildung 6.38). In der Tat zeigte eine Betrachtung des mittleren relativen Fehlers $\langle \Delta \tau_T / \tau_T \rangle$, dass dieser im Falle von TDI mit einem Wert von $\approx 1.5\%$ deutlich geringer ist als für die beiden Homologen PDI ($\approx 12\%$) und QDI ($\approx 30\%$). Allerdings ist $\langle \Delta \tau_T / \tau_T \rangle$ für alle drei Chromophore geringer als die Breite der Verteilung (vgl. Tabelle 6.8), die somit durch die Variation der Triplett-Lebensdauer von Molekül zu Molekül dominiert wird.

Weiterhin ist zu erkennen, dass sich innerhalb der homologen Reihe der Einfluss von Sauerstoff auf die Triplett-Kinetik verringert. Während für PDI eine Verkürzung der

²³ I_{fl} wurde durch Umformen von $\langle I(t) \rangle = (\tau_{an} I_{an} + \tau_{aus} I_{aus}) / (\tau_{an} + \tau_{aus})$ erhalten, mit $I_{an} = I_{fl} + I_b$ und $I_{aus} = I_b$.

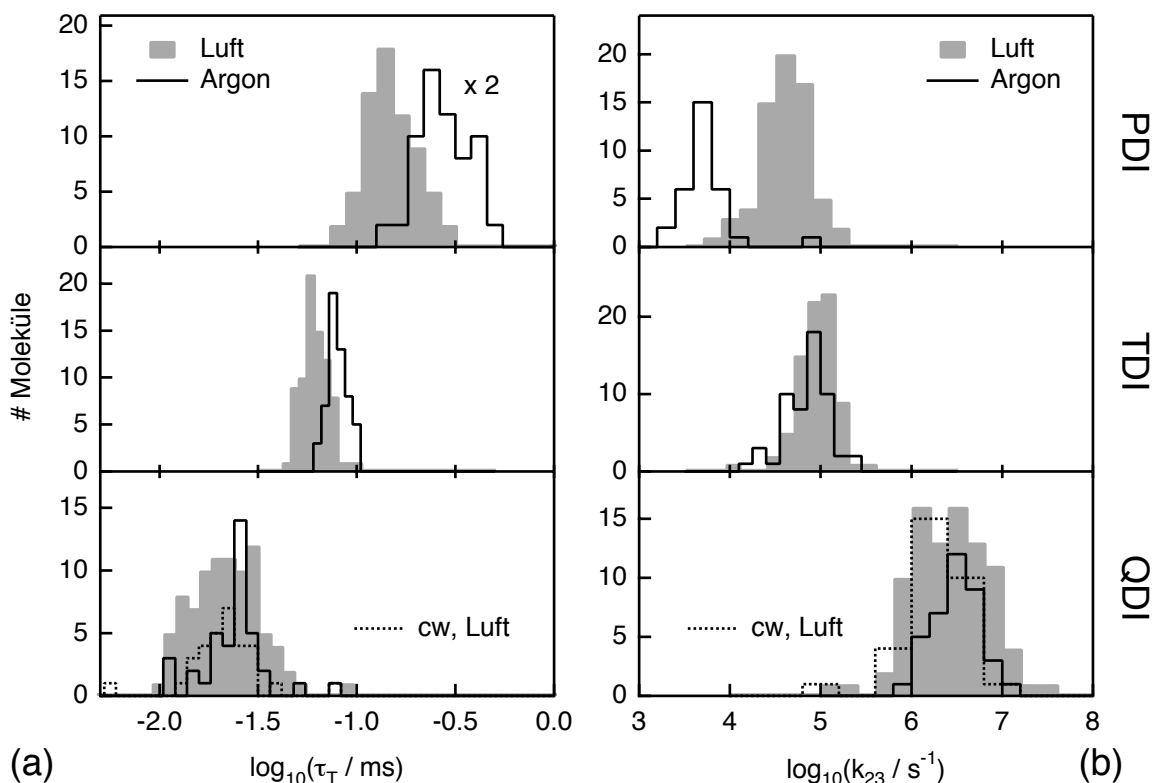


Abbildung 6.39: Ergebnisse der Triplet-Kinetik der homologen Reihe in PMMA. Es wurden 67 (31) PDI- und 79 (55) TDI-Moleküle mittels cw-Anregung sowie 88 (38) QDI-Moleküle mittels gepulster Anregung ($\tau_p \approx 80$ ps) unter Luft (Argon) untersucht. 31 QDI-Moleküle wurden unter Luft mittels cw-Anregung gemessen (gestrichelte Linie). a) Verteilungen der Triplet-Lebensdauer τ_T . Innerhalb der homologen Reihe verkürzt sich τ_T , und der Einfluss von Sauerstoff wird geringer. b) Verteilungen der Intersystemcrossing-Rate k_{23} . Innerhalb der homologen Reihe nimmt k_{23} zu. Im Gegensatz zu TDI und QDI ist im Falle von PDI k_{23} unter Luft um eine Größenordnung höher als unter Argon.

mittleren Triplet-Lebensdauer um den Faktor ≈ 1.8 von $281 \mu\text{s}$ auf $154 \mu\text{s}$ zu beobachten ist, reduziert sich $\langle \tau_T \rangle$ für TDI unter Luft lediglich um einen Faktor von ≈ 1.3 . Im Falle von QDI kann im Rahmen der Verteilungsbreiten kein Unterschied zwischen Luft und Argon gefunden werden. Für die beiden höheren Homologen TDI und QDI kann demnach kein signifikanter Einfluss von Sauerstoff auf die Triplet-Depopulation gefunden werden. Die Verkürzung der Triplet-Lebensdauer unter Luft lässt sich durch eine Wechselwirkung der Sauerstoffmoleküle im Triplet-Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ mit den Farbstoffmolekülen erklären, wenn diese sich ebenfalls im Triplet-Zustand T_1 befinden. Die energetischen Voraussetzungen für diesen Lösmechanismus werden am Ende dieses Abschnittes diskutiert. Um zu überprüfen, ob im Falle des QDI die ge-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Triplett-Kinetik der untersuchten Rylendiimide in PMMA unter Luft und Argon. Angegeben sind die Mittelwerte der Triplett-Lebensdauer $\langle\tau_T\rangle$, der Intersystemcrossing-Quantenausbeute $\langle Y_{ISC}\rangle$ und der beiden Intersystemcrossing-Raten $\langle k_{23}\rangle$ (Triplett-Population) und $\langle k_{31}\rangle$ (Triplett-Depopulation).

Substanz ^a	Anregung	Atmosphäre	$\langle\tau_T\rangle$ / μs	$\langle k_{31}\rangle$ / (10^3 s^{-1})	$\langle Y_{ISC}\rangle$ / 10^{-5}	$\langle k_{23}\rangle$ / (10^3 s^{-1})
PDI	cw	Luft	154 ± 48	7 ± 2	16 ± 10	41 ± 26
		Argon	281 ± 87	4 ± 1	1.8 ± 0.8	5 ± 2
TDI	cw	Luft	62 ± 10	16 ± 3	31 ± 15	93 ± 48
		Argon	80 ± 10	13 ± 2	27 ± 11	78 ± 34
QDI	cw ps ^b	Luft	21 ± 6	48 ± 14	77 ± 56	2200 ± 1600
		Luft	23 ± 11	43 ± 21	96^c	2600^c
		Argon	24 ± 8	42 ± 14	120 ± 65	3200 ± 1800

^a Die Triplett-Kinetik von QDI-6Br konnte nicht untersucht werden.

^b Die Pulslänge betrug ≈ 80 ps.

^c Auf die Angabe einer Standardabweichung wird verzichtet, da die Verteilungen sehr breit und auf einer linearen Skala zudem stark asymmetrisch sind. 68.3 % der Werte von Y_{ISC} und k_{23} liegen in einem Bereich von $(36-279) \cdot 10^{-5}$ bzw. $(1-7) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

pulste Anregung mit 80 ps langen Pulsen einen Einfluss auf die Triplett-Lebensdauer hat, wurden an 37 QDI-Molekülen Kontrollmessungen in Luft unter cw-Anregung durchgeführt. Die Verteilung der Triplett-Lebensdauer ist als gestrichelte Linie in Abbildung 6.39 eingezeichnet. Es kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Auch für andere Farbstoffmoleküle konnte ein Einfluss von Sauerstoff auf die Triplett-Kinetik beobachtet werden. So verkürzte sich die Triplett-Lebensdauer eines Perylenmonoimid-Chromophors (G0) in PMMA von $450 \mu\text{s}$ unter Argon auf $170 \mu\text{s}$ unter Luft [55]. Ein anderer Chromophor, der ionische Cyanin-Farbstoff DiI₁₈, zeigte sogar eine Verkürzung der Triplett-Lebensdauer in Anwesenheit von Sauerstoff um annähernd 2 Größenordnungen [54].

In Abbildung 6.39 (b) sind die Verteilungen der Intersystemcrossing-Rate k_{23} unter Luft und Argon abgebildet. Innerhalb der homologen Reihe erhöht sich die mittlere Intersystemcrossing-Rate unter Argon von 5000 s^{-1} (PDI), über 78000 s^{-1} (TDI) auf $3.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (QDI). Demnach nimmt auch die Energiedifferenz $\Delta E_{S_1 T_1}$ des ersten angeregten Singulett-Zustandes S_1 zum Triplett-Zustand T_1 ab [202]. Ein Einfluss von Sauerstoff ist nur für PDI zu erkennen. Die mittlere ISC-Rate $\langle k_{23}\rangle$ erhöht sich unter Luft um einen Faktor von ≈ 8 auf 41000 s^{-1} und ist damit mit der ISC-Rate des TDI vergleichbar. Auch auf die Intersystemcrossing-Rate hatte die gepulste Anre-

gung des QDI keinen sichtbaren Einfluss, wie ein Vergleich mit der cw–Anregung zeigt (gestrichelte Linie). Auf eine Darstellung der Verteilungen der Intersystemcrossing–Quantenausbeute wird an dieser Stelle verzichtet, da sie sich analog zu k_{23} verändert. Die Mittelwerte $\langle Y_{ISC} \rangle$ sind der Tabelle 6.8 zu entnehmen.

Generell ist für die Berechnung von Y_{ISC} und k_{23} – insbesondere für den Vergleich innerhalb der homologen Reihe – eine möglichst genaue Abschätzung der Detektionseffizienz η_{det} notwendig (siehe Gl. 6.27). Da aber für deren Berechnung nach Gl. 3.2 in den meisten Fällen Transmissions– bzw. Quanteneffizienz–Kurven der Herstellerfirmen verwendet wurden, kann der Fehler für Y_{ISC} und k_{23} durchaus im Bereich von $\approx \pm 20\%$ liegen.

Zum Abschluss soll auf die Intensitätsfluktuationen eingegangen werden, die zu dem Zerfall der Korrelationsfunktionen für Zeiten $\tau > 1$ ms führen. Wie bereits gezeigt, kann dieser Zeitbereich durch eine gestreckte Exponentialfunktion angenähert werden (siehe Gl. 6.22). Für alle untersuchten Moleküle lag $\langle \tau \rangle_{WW}$ in einem Bereich um ≈ 100 ms bei einem *stretching*-Parameter von $\gamma \approx 0.2$.

Eine mögliche Ursache könnten spektrale Sprünge sein, die unter den üblichen experimentellen Bedingungen mit einer Integrationszeit von 1 s pro Spektrum zeitlich nicht aufgelöst werden können [203]. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, dass die Intensitätsfluktuationen nicht als Aus–Zeiten in der Zeitspur wahrzunehmen sind und somit von dem Potenzgesetz–Blinken, das im folgenden Abschnitt untersucht wird, unterschieden werden können. In der Tat zeigten erste Testexperimente mit einer EM–CCD–Kamera der Firma Andor Technology (iXon^{EM+} mit *electron multiplying* (EM) Technik), dass spektrale Fluktuationen einzelner PDI–Moleküle auf einer Zeitskala von 50 ms stattfinden können.

Eine andere Erklärung könnte eine zeitliche Variation der Triplett–Lebensdauer sein. Um diese These zu überprüfen, müssten die Autokorrelationsfunktionen mit einer Zeitauflösung von 10–100 ms aufgenommen werden. Eine einzelne AKF über diesen Zeitbereich integriert sollte also den Zerfall für $\tau > 1$ ms nicht zeigen. Die notwendige Zeitauflösung ließ sich aber durch die geringe Anzahl an Fluoreszenzphotonen unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht erreichen.

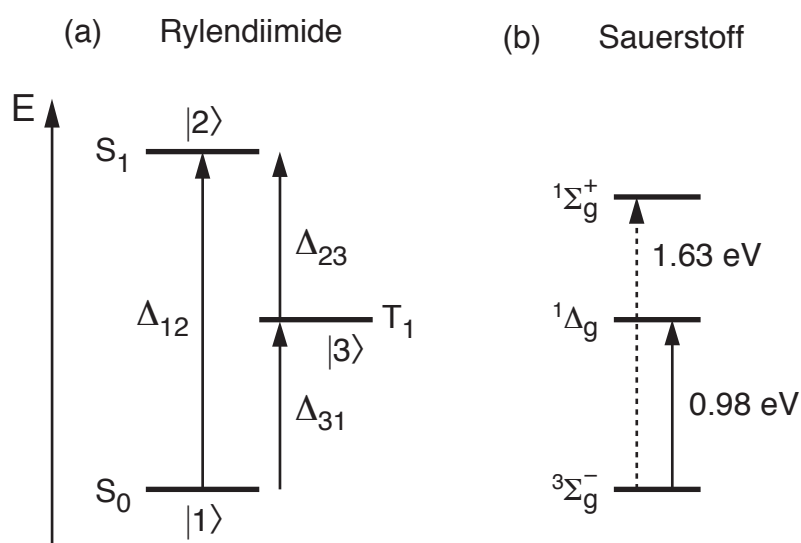


Abbildung 6.40: (a) Vereinfachtes Energieniveau-Schema eines Farbstoffmoleküls. (b) Energetische Abstände der Zustände eines Sauerstoffmoleküls.

Diskussion

Die Ergebnisse zur Triplett-Kinetik sind mit einem vereinfachten Energieniveau-Schema eines Farbstoffmoleküls (Abbildung 6.40 (a)) erklärbar. Die elektronische Struktur der Rylendiimide kann auf die drei Zustände S_0 , S_1 und T_1 reduziert werden, die mit $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ gekennzeichnet wurden. Die energetischen Abstände dieser Zustände relativ zueinander sind mit Δ_{12} , Δ_{23} und Δ_{31} bezeichnet.

Die Untersuchungen ergaben, dass unabhängig von der Umgebungsatmosphäre innerhalb der homologen Reihe (von PDI zu QDI) sowohl die Populationsrate k_{23} als auch die Depopulationsrate $k_{31} = \tau_T^{-1}$ des Triplett-Zustandes erhöht werden. Dies bedeutet, dass sich von PDI zu QDI Δ_{23} und Δ_{31} verringern müssen [202], so dass gilt:

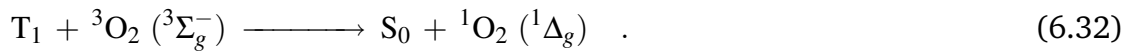
$$\Delta_{23}^{PDI} > \Delta_{23}^{TDI} > \Delta_{23}^{QDI} \quad \text{und} \quad (6.29)$$

$$\Delta_{31}^{PDI} > \Delta_{31}^{TDI} > \Delta_{31}^{QDI} \quad . \quad (6.30)$$

Um die energetische Lage der Triplett-Zustände T_1 von PDI, TDI und QDI einzunengen, wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die Triplett-Parameter untersucht. Es zeigte sich, dass unter Luft im Falle von PDI sowohl $\langle k_{23} \rangle$ als auch $\langle k_{31} \rangle$ erhöht werden (siehe Tabelle 6.8). Für TDI und QDI dagegen konnte kein signifikanter Einfluss auf

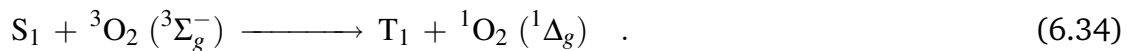
die beiden ISC–Raten gefunden werden. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es möglich, zumindest einen Bereich der energetischen Lage der Triplett–Zustände abzuschätzen. Hierfür werden im Folgenden die möglichen Löschprozesse der angeregten Zustände (S_1 und T_1) eines aromatischen Farbstoffmoleküls durch Sauerstoff betrachtet. Die elektronischen Zustände des Sauerstoff–Moleküls, sowie die zur Anregung benötigten Energien sind in Abbildung 6.40 (b) dargestellt.

Befindet sich das Farbstoffmolekül im Triplett–Zustand T_1 , kann es auf folgende Weise mit einem Sauerstoffmolekül im Triplett–Grundzustand ${}^3\text{O}_2$ (${}^3\Sigma_g^-$) wechselwirken:



Beide Prozesse führen zu einem Farbstoffmolekül im Singulett–Grundzustand S_0 , wobei der Unterschied darin besteht, dass die nach Gl. 6.32 ein Sauerstoff–Molekül im ersten, angeregten Singulett–Zustand ${}^1\text{O}_2$ (${}^1\Delta_g$) entsteht. Tatsächlich konnte für aromatische Kohlenwasserstoffe in Lösung gezeigt werden, dass Gl. 6.32 im Vergleich zu dem verstärkten Intersystemcrossing (EISC, *enhanced intersystem crossing*) nach Gl. 6.31 um einen Faktor von $\approx 10^3$ wahrscheinlicher ist [204]. Weiterhin konnte die Erzeugung von Singulett–Sauerstoff durch Löschung des Triplett–Zustandes nachgewiesen werden [205, 206]. Die Reaktion nach Gl. 6.32 findet allerdings nur statt, wenn Δ_{31} größer ist als die Energie des ${}^1\text{O}_2$ (${}^1\Delta_g$) von 0.98 eV (7882 cm^{-1}) [207].

Nicht nur der Triplett–Zustand, sondern auch der erste angeregte Singulett–Zustand S_1 kann durch eine Reaktion mit ${}^3\text{O}_2$ (${}^3\Sigma_g^-$) verstärkt depopuliert werden:



Neben dem verstärkten Intersystemcrossing (Gl. 6.33) kann nach Gl. 6.34 durch Energieübertragung ebenfalls ein Sauerstoff–Molekül im Singulett–Zustand ${}^1\text{O}_2$ (${}^1\Delta_g$) erzeugt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine Energiedifferenz $\Delta_{23} \geq 0.98$

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Tabelle 6.9: Experimentell bestimmte und quantenchemisch berechnete Absorptions-Übergangsenergien der Rylendiimide. Die Abkürzungen sind in Abbildung 6.40 erklärt.

Substanz	Experiment			Theorie ^a		
	Δ_{12}^b /eV	Δ_{23} /eV	Δ_{31} /eV	Δ_{12} /eV	Δ_{23} /eV	Δ_{31} /eV
PDI	2.35	1.16	1.19 ^c	2.74 (2.44)	1.06 (1.21)	1.68 (1.23)
TDI	1.90]0.92;0.98[]0.92;0.98[2.18 (1.96)	0.94 (1.13)	1.24 (0.83)
QDI	1.63]0.65;0.98 ^d []0.65;0.98 ^d [–	–	–

^a RI-CC2 (SVP) in TURBOMOLE [212]. Werte in Klammern mit DFT (B3LYP, SVP).

^b Vgl. Tabelle 5.1.

^c Aus [213].

^d Gleichzeitig müssen die Relationen von Gl. 6.29 und Gl. 6.30 erfüllt sein.

eV. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Größe von Δ_{23} keinen Einfluss auf die Rate der Löschung des S_1 -Zustandes hat [208], unabhängig davon, ob Δ_{23} größer oder kleiner als 0.98 eV ist. Folglich hat auch die Bildungsrate des Singulett-Sauerstoffes keinen Einfluss auf die Rate der Löschung.

Im Gegensatz zu den aromatischen Farbstoffen Perylen und Pyren, für die die Bildung von $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) zweifelsfrei nachgewiesen wurde [209–211], kann für die Rylendiimide an dieser Stelle weder Gl. 6.32 noch Gl. 6.34 bewiesen werden. Falls Singulett-Sauerstoff erzeugt wird, kann dieser mit dem Farbstoff-Molekül reagieren und dieses irreversibel photochemisch modifizieren [46, 51, 52]. Daher wurden für einen möglichen Hinweis auf die Bildung von $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) Untersuchungen zur Photostabilität unter Luft und Argon durchgeführt, welche im Abschnitt 6.5.3 beschrieben und diskutiert werden.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann die energetische Lage der Singulett-Zustände S_0 und S_1 relativ zum Triplett-Zustand T_1 für PDI, TDI und QDI abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Im Falle von PDI konnte die energetische Lage des Triplett-Zustandes von Ford et al. experimentell zu $\Delta_{31}^{PDI} = 1.19$ eV bestimmt werden [213], was nach

$$\Delta_{12} = \Delta_{23} + \Delta_{31} \quad (6.35)$$

ein Δ_{23}^{PDI} von 1.16 eV ergibt. In beiden Fällen ist die Energiedifferenz größer als die zur Anregung des Sauerstoffs notwendige Energie von 0.98 eV, so dass sowohl die Löschung des Triplett–Zustandes nach Gl. 6.31 und Gl. 6.32 als auch die des Singulett–Zustandes nach Gl. 6.33 und Gl. 6.34 erklärt werden kann. Wie bereits für Perylen nachgewiesen [211], ist eine Erzeugung von Singulett–Sauerstoff somit auch im Falle von PDI möglich.

Für die nächsthöheren Homologen TDI und QDI kann auf der Grundlage der Experimente nur ein *Bereich* der energetischen Lage des Triplett–Zustandes angegeben werden. Für das TDI wurden die beiden oberen Grenzen von $\Delta_{23}^{TDI} < 0.98$ eV und $\Delta_{31}^{TDI} < 0.98$ eV angenommen, da experimentell weder eine Löschung des Singulett– noch des Triplett–Zustandes durch Sauerstoff nachgewiesen werden konnte. Nach Gl. 6.35 können somit für TDI folgende Energien abgeschätzt werden:

$$0.92 \text{ eV} < \Delta_{23}^{TDI} < 0.98 \text{ eV und}$$

$$0.92 \text{ eV} < \Delta_{31}^{TDI} < 0.98 \text{ eV.}$$

Analog erhält man für QDI die Bereiche:

$$0.65 \text{ eV} < \Delta_{23}^{QDI} < 0.98 \text{ eV und}$$

$$0.65 \text{ eV} < \Delta_{31}^{QDI} < 0.98 \text{ eV,}$$

wobei die Energieabstände für QDI immer geringer sein müssen als für TDI, damit die Relationen in Gl. 6.29 und Gl. 6.30 erfüllt sind. Für beide Chromophore ist also die Energie zur Erzeugung von Singulett–Sauerstoff nicht ausreichend, was eine mögliche Erklärung für die erhöhte Photostabilität unter kontinuierlicher Anregung im Vergleich zu PDI ist (siehe Abschnitt 6.5.3).

Um die experimentellen Ergebnisse zu überprüfen, wurden von Burkhard Fückel in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Gauss (Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg–Universität Mainz) quantenchemische Berechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt [212, 214–216]. Es wurden die vertikalen Absorptions–Übergangsenergien von PDI und TDI im Vakuum mit zwei verschiedenen

Näherungs-Verfahren berechnet [217]: (1) DFT (*density functional theory*) mit dem Funktional B3LYP [218] und (2) CC2 (*second-order approximate coupled-cluster theory*) [219]. Beide Methoden wurden in Verbindung mit dem Basissatz SVP [220] verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Innerhalb der homologen Reihe wird von PDI zu TDI neben der Verschiebung des Absorptionsmaximums Δ_{12} zu niedrigeren Energien, auch eine Verringerung des energetischen Abstandes der beiden Singulett-Zustände zu dem Triplett-Zustand beobachtet. Für PDI liefern beide Methoden Werte von Δ_{23}^{PDI} und Δ_{31}^{PDI} , die größer als 0.98 eV sind und mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Eine Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch ein angeregtes PDI ist also theoretisch möglich. Im Falle von TDI erhält man dagegen für CC2 und DFT (Werte in Klammern) unterschiedliche Ergebnisse: während CC2 nur eine Löschung des Triplett-Zustandes postuliert ($\Delta_{31}^{CC2} > 0.98$ eV, $\Delta_{23}^{CC2} < 0.98$ eV), würde man mittels DFT nur eine Löschung des Singulett-Zustandes erwarten ($\Delta_{31}^{DFT} < 0.98$ eV, $\Delta_{23}^{DFT} > 0.98$ eV) ist. Zur Zeit ist es mit keiner der beiden Methoden möglich, die Triplett-Energie des TDI mit höherer Genauigkeit zu bestimmen.

6.5.2 Potenzgesetz–Blinken

Im vorliegenden Abschnitt werden die Fluktuationen der Fluoreszenzintensität einzelner Moleküle der homologen Rylendiimid–Reihe auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden bis mehreren Sekunden untersucht. Reversible Übergänge in einen langlebigen, nicht–fluoreszierenden Zustand verursachen charakteristische An– und Aus–Phasen in der Fluoreszenz, deren Länge aus den aufgenommenen Fluoreszenzzeitspuren extrahiert werden kann. Zuerst werden zwei Methoden zur Analyse der An/Aus–Zeiten vorgestellt und verglichen, danach soll der Einfluss verschiedener experimenteller Bedingungen auf das Potenzgesetz–Blinken diskutiert werden.

Experimente

Zur Charakterisierung der Blink–Kinetik wurden alle geeigneten Fluoreszenzzeitspuren zur Auswertung herangezogen, die mindestens eine reversible Auszeit zeigten. Tabelle 6.10 gibt einen Überblick über die dabei verwendeten Anregungswellenlängen λ_{ex} , die Anregungsart, sowie die mittlere Anregungsleistung P_0 bzw. Anregungsintensität I_0 [67]. Im Falle einer gepulsten Anregung ist zusätzlich die Länge τ_p und die Wiederholrate ν_{rep} der Laserpulse angegeben. Alle Chromophore waren in einem dünnen PMMA–Film ($d \approx 60$ nm) eingebettet und wurden sowohl unter Luft als auch unter einer Argonatmosphäre untersucht.

Tabelle 6.10: Experimentelle Bedingungen der Untersuchungen zur Blink–Kinetik^a.

Substanz	λ_{ex}/nm	Anregung (τ_p, ν_{rep})	P_0 / μW	I_0 /(kW/cm^2)	k_{12}^b /(10^6 s^{-1})
PDI	488	cw	3	3.9	1.5
	523	gepulst (5 ps, 40 MHz)	2	2.3	1.5
TDI	523	gepulst (5 ps, 40 MHz)	2	2.3	0.1
QDI	705	gepulst (80 ps, 76 MHz)	20	6.4	6.0
		gepulst (380 fs, 76 MHz)	30	9.6	8.7

^a Angegeben sind die Anregungswellenlänge λ_{ex} , die Anregungsleistung P_0 und die Anregungsintensität I_0 [67] für die untersuchten Fluorophore unter kontinuierlicher (cw) bzw. gepulster Anregung. Ebenfalls angegeben sind die Pulslänge τ_p und die Wiederholrate ν_{rep} .

^b Die Anregungsrate k_{12} wurde nach Gl. 2.8 abgeschätzt.

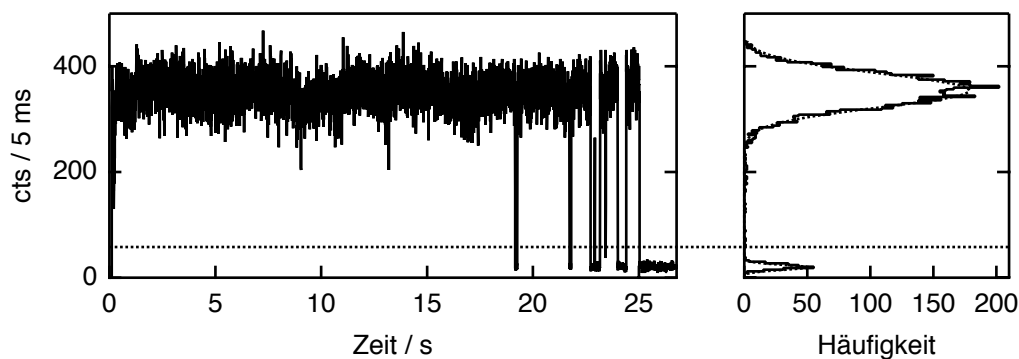


Abbildung 6.41: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \text{ }\mu\text{W}$, Integrationszeit: 5 ms). Die Schwellenwert-Intensität (gepunktete Linie) wurde nach Gl. 6.36 berechnet und beträgt $I_{th} = 58 \text{ cts/5 ms}$. Auf der rechten Seite ist die Verteilung der Fluoreszenzzählrate zusammen mit einer Anpassung durch zwei Gauss-Funktionen dargestellt.

Abbildung 6.41 zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-Moleküls unter Argon über einen Zeitraum von 27 s, wobei insgesamt 6 Blink-Ereignisse auftraten. Ob der letzte Einbruch der Fluoreszenzintensität auf das Hintergrundniveau zum Zeitpunkt $t = 25 \text{ s}$ durch den gleichen Mechanismus hervorgerufen wird wie die vorherigen, oder ob es sich um einen irreversiblen Photobleichprozess handelt, konnte hier nicht unterschieden werden; das Experiment wurde in diesem Fall zu früh abgebrochen. Die zeitliche Auflösung der Fluoreszenzzeitspur betrug 5 ms, was mehr als dem zehnfachen der mittleren Triplet-Lebensdauer des PDI unter Argon von $\langle \tau_T^{PDI} \rangle = 281 \text{ }\mu\text{s}$ (siehe Abschnitt 6.5.1) entspricht. Somit ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass Übergänge in den Triplet-Zustand die Länge der An/Aus-Phasen der Blink-Kinetik beeinflussten.

Anhand des Zählraten-Histogramms, welches auf der rechten Seite von Abbildung 6.41 dargestellt ist, lassen sich deutlich zwei Intensitätsniveaus unterscheiden, so dass die Übergänge in den Aus-Zustand quasi-digital erfolgen. Die mittlere Fluoreszenzzählrate im An-Zustand $\langle I(t) \rangle$ und die Hintergrundzählrate im Aus-Zustand I_b lassen sich durch die Anpassung einer Summe zweier Gaussfunktionen an die Verteilung abschätzen. Um nun die Verweilzeiten t_{an} und t_{aus} in den beiden Zuständen aus der Zeitspur extrahieren zu können, ist es notwendig, eine Schwellenwert-Intensität I_{th} zu bestimmen, die zwischen den An- und Aus-Phasen unterscheiden lässt. Als Schwellenwert wurde hier die Zählrate gewählt, bei der sich die beiden Intensitätsverteilungen kreu-

zen, so dass folgende Beziehung erfüllt ist [54, 55, 201]:

$$\frac{I_{th} - I_b}{\sigma_{I_b}} \approx \frac{\langle I(t) \rangle - I_{th}}{\sigma_{I(t)}} \quad , \quad (6.36)$$

wobei $\sigma_{I(t)}$ und $\sigma_{I(b)}$ die Standardabweichungen der mittleren Fluoreszenz– und Hintergrundzählrate sind. Aus der Zeitspur in Abbildung 6.41 errechnet sich so mit $\langle I(t) \rangle = (354 \pm 32)$ cts/5 ms und $I_b = (21 \pm 4)$ cts/5 ms eine Schwellenwert–Intensität von $I_{th} = 58$ cts/5 ms, die als gepunktete Linie eingezeichnet ist. Da in einigen Zeitspuren durch spektrale Sprünge (siehe Abschnitt 6.3) oder durch eine Variation der nichtstrahlenden Rate k_{nr} (siehe Abschnitt 6.4.2) mehrere Intensitätsniveaus auftraten und somit die Bestimmung einer mittleren Fluoreszenzzählrate sehr schwierig war, musste die Schwellenwert–Intensität dort manuell angepasst werden.

Wie die Experimente zeigen werden, folgen die Verteilungen der extrahierten An– und Aus–Zeiten der Rylendiimide einem Potenzgesetz, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte (PDF) durch [95]

$$P(t) = C t^{-m_{an/aus}^{pow}} \quad \text{mit} \quad C \approx \frac{m_{an/aus}^{pow} - 1}{t_{min}^{1-m_{an/aus}^{pow}} - t_{max}^{1-m_{an/aus}^{pow}}} \quad (6.37)$$

gegeben ist. Der Normierungsfaktor C ist durch die experimentellen Bedingungen definiert, wobei t_{min} der zeitlichen Auflösung der Fluoreszenzzeitspur und t_{max} der Gesamtdauer des Experiments entspricht.

Zur Bestimmung des charakteristischen Koeffizienten m der Potenzgesetz–Verteilung wurden zwei verschiedene Analyse–Verfahren verwendet, die im Folgenden anhand einer Monte–Carlo–Simulation miteinander verglichen werden. Hierzu wurden Zeiten t aus $P(t)$ nach [182]

$$t = \left[t_{min} R_{0-1}^{1/(1-m_{an/aus}^{in})} \right] \quad (6.38)$$

generiert, wobei R_{0-1} eine gleichverteilte Zufallsvariable zwischen 0 und 1 ist. Insgesamt wurden 100 Zeiten mit einem Input-Koeffizienten von $m_{in} = 1.5$ erzeugt, deren Verteilung als (|) in Abbildung 6.42 (a) dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass das Histogramm für lange Zeiten ein Plateau mit dem Wert 1 erreicht, wobei die Dichte an Ereignissen immer geringer wird. Um die wahre statistische Wahrscheinlichkeit für die seltenen Ereignisse bei langen Zeiten zu erhalten, kann eine *gewichtete* Wahrscheinlichkeitsdichte²⁴ $P(t_{an/aus})$ aus dem Histogramm nach Kuno et al. berechnet werden [95]:

$$P(t_{an/aus}) = \frac{N(t_{an/aus})}{\langle \Delta t_{an/aus} \rangle} \cdot \frac{1}{N_{an/aus}^{ges}} \quad \text{mit} \quad \langle \Delta t_{an/aus} \rangle = \frac{(t_{i-1} + t_{i+1})}{2} . \quad (6.39)$$

Die Anzahl an Ereignissen $N(t_{an/aus})$ pro konstantem Integrationsintervall Δt des ursprünglichen Histogramms wird mit einer variablen Bin-Breite $\langle \Delta t_{an/aus} \rangle$ gewichtet, wobei t_{i-1} und t_{i+1} der Abstand zu dem nächst kürzeren bzw. längeren Ereignis ist. $P(t_{an/aus})$ ist in Abbildung 6.42 (a) als (○) eingezeichnet. Auf die Ereignisse bei kurzen Zeiten hat dieses Verfahren nur einen geringen Einfluss, da dort $\langle \Delta t_{an/aus} \rangle = \Delta t$ ist ($t_{i\pm 1} = \Delta t$). In den Experimenten zeigte es sich, dass insbesondere die Anzahl der langen Zeiten sehr gering war. Daher wurde anstelle einer konstanten Histogramm-Schrittweite eine logarithmisch anwachsende verwendet.

In Abbildung 6.42 (b) ist $P(t_{an/aus})$ für die Daten aus (a) mit logarithmischen bins dargestellt. Der Exponent des Potenzgesetzes kann nun entweder direkt durch eine Anpassung der Wahrscheinlichkeitsdichte mit Gl. 6.37 im linearen Raum (m_{pow}) oder alternativ mit einer Geraden

$$\log_{10}(P(t_{an/aus})) = -m_{line} \log_{10}(t_{an/aus}) + \log_{10}(C) \quad (6.40)$$

im logarithmischen Raum (m_{line}) bestimmt werden. Zur Optimierung wurde in beiden Fällen ein *Least-Squares* (LS) Algorithmus [119] verwendet. Die Fit-Ergebnisse

²⁴ Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist im allgemeinen definiert als: $P(t) = \frac{N(t)}{\Delta t} \cdot \frac{1}{N^{ges}}$, wobei $N(t)$ die Anzahl an Ereignissen pro Integrationsintervall Δt und N^{ges} die Gesamtanzahl an Ereignissen eines Histogramms ist [198].

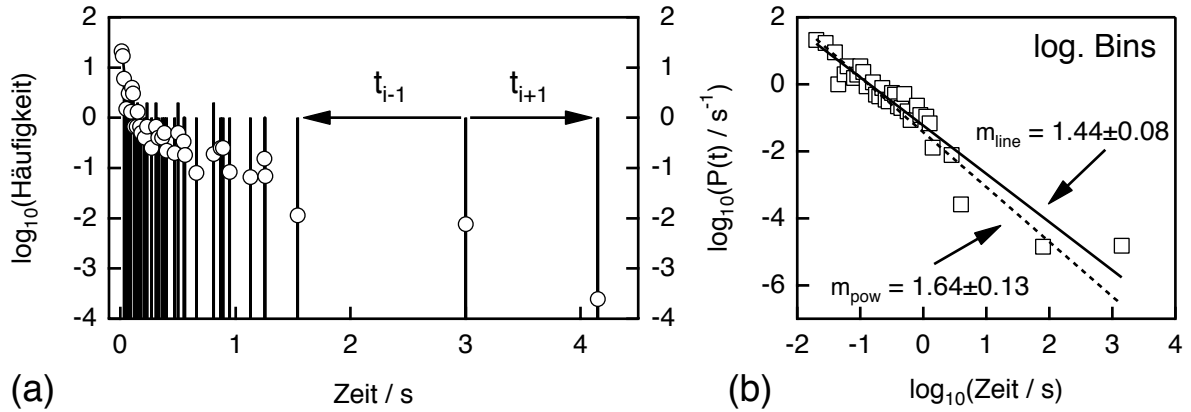


Abbildung 6.42: (a) Illustration zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(t_{an/aus})$ (\circ) aus dem Histogramm (\square) der extrahierten An/Aus–Zeiten nach Gl. 6.39. Alle Datenpunkte des Histogramms wurden mit einer variablen Bin–Breite $\langle \Delta t_{an/aus} \rangle = (t_{i-1} + t_{i+1})/2$ gewichtet. Abbildung nach [95]. (b) Doppellogarithmische Darstellung von $P(t_{an/aus})$. Im Gegensatz zu (a) wurde die Verteilung mit logarithmisch anwachsenden bins berechnet. Die Anpassungen nach Gl. 6.37 (gestrichelte Linie) und Gl. 6.40 (durchgezogene Linie) liefern die Werte $m_{pow} = 1.64 \pm 0.13$ bzw. $m_{line} = 1.44 \pm 0.08$.

sind in Abbildung 6.42 (b) als gestrichelte Linie (Gl. 6.37) und durchgezogene Linie (Gl. 6.40) eingezeichnet. Die ermittelten Koeffizienten betragen $m_{pow} = 1.64 \pm 0.13$ bzw. $m_{line} = 1.44 \pm 0.08$ und liegen in dem Bereich des Input–Koeffizienten $m_{in} = 1.5$. Die Simulationen und die Auswertung der experimentellen Daten zeigten, dass die Anpassung nach Gl. 6.37 stark abhängig von Δt , t_{min} und t_{max} der Verteilung war und je nach Anzahl an Ereignissen des Histogramms teilweise gar nicht durchgeführt werden konnte. Daher wurden alle Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t_{an/aus})$ im logarithmischen Raum mit einer Geraden nach Gl. 6.40 angepasst. Im Folgenden wird dieses Verfahren als LS–Methode bezeichnet.

Alternativ kann der Potenzgesetz–Koeffizient m und dessen Standardabweichung σ_m mittels einer Maximum-Likelihood Schätzung (MLE) auch direkt aus den extrahierten An/Aus–Zeiten berechnet werden [96]:

$$m_{MLE} = 1 + N \left[\sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{t_i}{t_{min}} \right) \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \sigma_m = \frac{m_{MLE} - 1}{\sqrt{N}} \quad . \quad (6.41)$$

N ist die Gesamtanzahl an ermittelten Zeiten und t_{min} die zeitliche Auflösung der

Fluoreszenzzeitspur. Gl. 6.41 stellt hierbei eine Näherung für eine ausreichend lange Beobachtungsdauer ($t_{max} \gg t_{min}$) dar [96, 221]. Für die 100 simulierten Zeiten aus Abbildung 6.42 lässt sich nach Gl. 6.41 ein Koeffizient von $m_{MLE} = 1.47 \pm 0.05$ abschätzen, der sehr gut mit dem Wert der LS-Methode ($m_{line} = 1.44 \pm 0.08$) übereinstimmt. Weiterführende Monte-Carlo-Simulationen (Daten nicht dargestellt) zeigten allerdings, dass die MLE-Koeffizienten im Vergleich zu den LS-Koeffizienten insbesondere für eine geringe Anzahl an Ereignissen mit den wahren Koeffizienten besser übereinstimmen, und die Fehler deutlich geringer sind [96, 222]. Daher wurden die Potenzgesetz-Koeffizienten ausschließlich mittels der MLE-Methode bestimmt und die LS-Anpassung lediglich zur Visualisierung des Potenzgesetzverhaltens der An/Aus-Zeiten-Verteilungen verwendet.

Blink-Kinetik einzelner Rylendiimid-Moleküle

Im Gegensatz zu Perylendiimid zeigten die beiden nächsthöheren Homologen TDI und QDI unter kontinuierlicher Anregung und moderaten Anregungsleistungen ($P_0^{TDI} \leq 10 \mu\text{W}$, $P_0^{QDI} \leq 30 \mu\text{W}$) kein Potenzgesetz-Blinken. Erst unter gepulster Anregung traten reversible Übergänge in langlebige Dunkelzustände auf. Abbildung 6.43 verdeutlicht dieses Verhalten am Beispiel der Fluoreszenzzeitspur eines QDI-Moleküls. Die zeitliche Auflösung betrug 100 ms. Innerhalb von ≈ 150 s unter cw-Anregung ($P_0 = 30 \mu\text{W}$) zeigt das QDI-Molekül keinen einzigen reversiblen Einbruch der Fluoreszenzintensität. Erst nachdem der Ti:Saphir-Laser manuell auf gepulste Anregung ($\tau_p \approx 380$ fs, $P_0 = 30 \mu\text{W}$) umgeschaltet wurde, waren mehrere kurze An- und Aus-Phasen zu erkennen, bevor schließlich der irreversible Photobleichprozess eintrat. Von allen untersuchten Molekülen der homologen Reihe PDI, TDI und QDI konnten nur 2 (10) PDI-Moleküle und 2 (9) QDI-Moleküle unter Luft (Argon) gefunden werden, die mehr als 10 Blinkereignisse pro Fluoreszenzzeitspur zeigten. Der limitierende Faktor im Vergleich zu Experimenten an Nano-Kristallen ist das irreversible Photobleichen [98].

Abbildung 6.44 (a) zeigt die Zeitspuren eines PDI-Moleküls unter cw-Anregung (oberer Teil, obere Abszisse) und zweier QDI-Moleküle unter gepulster Anregung, wobei die Pulslängen $\tau_p \approx 80$ ps (mittlerer Teil, obere Abszisse) bzw. $\tau_p \approx 380$ fs (unterer Teil, untere Abszisse) betragen. Alle drei Moleküle befanden sich in PMMA unter einer Argonatmosphäre. Aufgrund des schlechteren S/N-Verhältnisses durch die geringe Fluoreszenzquantenausbeute des Quaterlylendiimids von ≈ 0.08 (siehe Abschnitt 5.5)

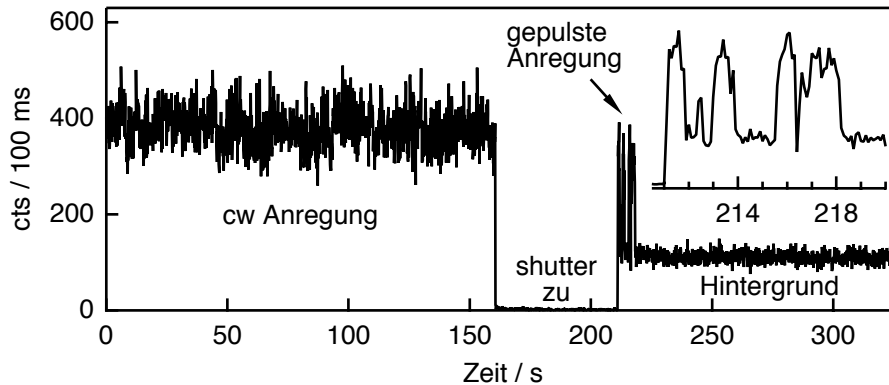


Abbildung 6.43: Zeitspur eines QDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 30 \mu\text{W}$). Nach 160 s konstanter Emission wird bei geschlossenem *shutter* von kontinuierlicher Anregung auf gepulste Anregung umgeschaltet. Die Laserpulse hatten eine Länge von $\tau_p \approx 380 \text{ fs}$ bei einer Wiederholrate von 76 MHz ($P_0 \approx 30 \mu\text{W}$). Vergrößerte Darstellung: nach dem Einschalten der gepulsten Anregung begann das QDI-Molekül zu blinken und wurde bereits nach 7 s irreversibel photochemisch modifiziert.

musste dort eine Integrationszeit der Fluoreszenzzeitpur von 20 ms verwendet werden, damit eindeutig zwischen den An- und Aus-Phasen unterschieden werden konnte. Von dem gezeigten PDI-Molekül wurden insgesamt 25(24) und im Falle der beiden QDI-Derivate 21(20) bzw. 37(36) An(Aus)-Phasen ermittelt. Vergleicht man die Fluoreszenzzeitpuren der beiden QDI-Moleküle qualitativ, fällt auf, dass beim Übergang von einer ps-Anregung zu einer fs-Anregung im Mittel sowohl die An-Zeiten als auch die Aus-Zeiten kürzer werden. Zusätzlich kann eine drastische Reduzierung der Photostabilität beobachtet werden.

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t_{an/aus})$ wurden nach Gl. 6.39 berechnet und sind im Teil (b) der Abbildung 6.44 dargestellt, wobei das kleinste Integrationsintervall t_{min} der PDF der zeitlichen Auflösung der Fluoreszenzzeitpur entspricht. Sowohl die Verteilungen der An-Zeiten als auch die der Aus-Zeiten folgen für alle drei Moleküle einem Potenzgesetz. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.44 (b) stellen die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 dar. Im Gegensatz zu einer Exponentialverteilung [198] kann für ein Potenzgesetz aufgrund der Skaleninvarianz keine mittlere Aufenthaltsdauer im An- bzw. Aus-Zustand ausgerechnet werden [86]. Die Mittelwerte $\langle \tau_{an/aus} \rangle$ ²⁵ sind eine Funktion der zeitlichen Auflösung t_{min} der Fluoreszenzzeitpuren und der Experimentdauer t_{max} , die aufgrund der unterschiedlichen Pho-

²⁵ $\langle \tau_{an/aus} \rangle = \frac{m-1}{2-m} t_{min}^{(m-1)} t_{max}^{(2-m)}$.

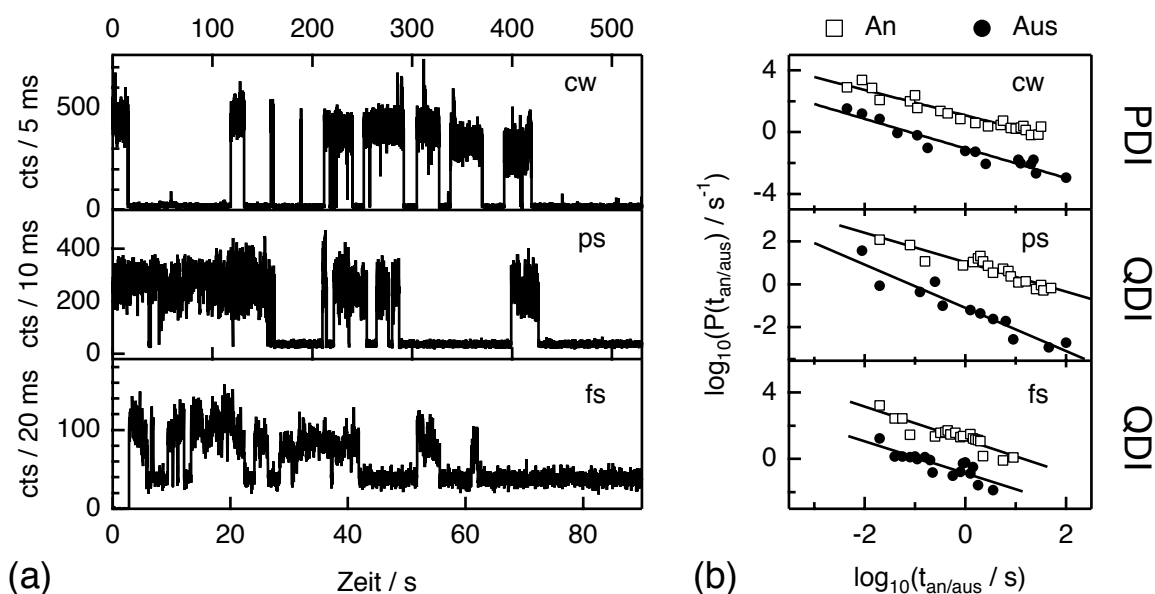


Abbildung 6.44: Ergebnisse der Blink-Kinetik einzelner Fluorophore unter Argon. (a) Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen PDI-Moleküls unter cw-Anregung (oberer Teil, obere Abszisse) und zweier QDI-Moleküle unter gepulster Anregung mit $\tau_p \approx 80$ ps (mittlerer Teil, obere Abszisse) und $\tau_p \approx 380$ fs (unterer Teil, obere Abszisse). (b) Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t_{an/aus})$ der jeweiligen An-Zeiten (□) und Aus-Zeiten (●) von (a). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der An-Zeiten (□) mit einem vertikalen *offset* versehen. Sowohl An- als auch Aus-Zeiten folgen für alle Fluorophore einem Potenzgesetz, das durch die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 (durchgezogene Linien) visualisiert ist. Eine MLE-Methode (Gl. 6.41) liefert die Koeffizienten: $m_{an} = 1.19 \pm 0.04$ und $m_{aus} = 1.20 \pm 0.04$ für PDI, $m_{an} = 1.18 \pm 0.04$ und $m_{aus} = 1.20 \pm 0.06$ für QDI unter ps-Anregung bzw. $m_{an} = 1.29 \pm 0.06$ und $m_{aus} = 1.31 \pm 0.06$ unter fs-Anregung.

tostabilität der Rylendiimide nicht konstant gehalten werden konnte. Deshalb wurde das Potenzgesetz-Blinken durch die Potenzgesetz-Koeffizienten quantifiziert, die nach Gl. 6.41 berechnet wurden. Die Mittelwerte $\langle m_{an} \rangle$ und $\langle m_{aus} \rangle$ sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Die MLE-Koeffizienten des Perylendiimids liegen mit $m_{an/aus}^{PDI} \approx 1.1-1.4$ in dem Bereich der Koeffizienten, wie sie auch für einzelne TetraPhenoxy-PDI-Moleküle auf einer Glasoberfläche gefunden wurden [94]. Für die QDI-Moleküle kann beim Übergang von der Anregung mit ps-Pulsen zu fs-Pulsen eine Erhöhung von $\langle m_{an} \rangle$ beobachtet werden, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kurzen Zeiten verglichen mit langen Zeiten ist. Qualitativ wurde dies bereits in den beiden Fluoreszenzzeitspuren aus Abbildung 6.44 beobachtet.

Um den Einfluss der Auswertemethode auf $m_{an/aus}$ zu verdeutlichen, sind in der Tabelle

6.5 Die Fluoreszenzdynamik im Mikrosekunden– bis Sekunden–Bereich

Tabelle 6.11: Ergebnisse zur Blink–Kinetik einzelner Rylendiimid–Moleküle. Angegeben sind die Potenzgesetz–Koeffizienten m_{an} und m_{aus} der An– bzw. Aus–Zeiten unter Luft und die Mittelwerte $\langle m_{an} \rangle$ und $\langle m_{aus} \rangle$ unter Argon.

Sub- stanz ^a	Anre- gung ^b	Luft			Argon		
		Molekül	m_{an}	m_{aus}	# ^c	$\langle m_{an} \rangle$	$\langle m_{aus} \rangle$
MLE–Methode ^d							
PDI	cw	1	1.42	1.41	10	1.20 ± 0.04	1.24 ± 0.06
		2	1.19	1.24			
QDI	ps	1	1.15	1.34	4	1.20 ± 0.02	1.25 ± 0.08
	fs	1	1.35	1.32	5	1.35 ± 0.05	1.32 ± 0.03
LS–Fit ^e							
PDI	cw	1	0.79	1.21	10	0.81 ± 0.13	0.94 ± 0.11
		2	0.71	0.79			
QDI	ps	1	0.85	0.70	4	0.77 ± 0.14	1.01 ± 0.17
	fs	1	0.99	1.07	5	0.79 ± 0.22	0.95 ± 0.12

^a Im Falle von TDI konnte keine ausreichende Anzahl an Blinkereignissen detektiert werden.

^b Die Pulslängen betragen ≈ 80 ps bzw. ≈ 380 fs.

^c Anzahl der Moleküle zur Mittelwertbildung.

^d Abschätzung nach Gl. 6.41.

^e Anpassung nach Gl. 6.40.

auch die Werte der *Least-Squares*–Optimierung (LS) (Gl. 6.40) aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Koeffizienten der LS–Anpassung tendenziell niedriger sind, wobei die Abweichungen bis zu 30 % betragen können. Dieses Ergebnis ist zumindest qualitativ im Einklang mit Monte-Carlo–Simulationen [96], die zeigen, dass sich die Werte der MLE–Koeffizienten in Abhängigkeit von der Anzahl an An/Aus–Ereignissen deutlich von den LS–Werten unterscheiden können. Nicht nur die Differenz der beiden Koeffizienten, sondern auch der zugehörige Fehler nimmt mit abnehmender Anzahl an An/Aus–Zeiten zu.

Ensemble–Verteilungen der An– und Aus–Zeiten

Da die Fehler der ermittelten Koeffizienten trotz MLE–Methode aufgrund der sehr geringen Statistik an An/Aus–Phasen immer noch relativ groß sind, wurden die Wahrscheinlichkeitsdichten (PDF) $P(t_{an/aus})$ für die Fluorophore PDI, TDI und QDI aus allen ermittelten Zeiten zu einer *Ensemble*–PDF aufsummiert. Bereits für den PMI–Chromophor GO konnte gezeigt werden, dass auch $P(t_{an/aus})$ eines *Ensembles* von An/Aus–

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Zeiten einem Potenzgesetz folgt [55].

Von **Perylendiimid** wurden die Fluoreszenzzeitpuren von insgesamt 70 (56) Molekülen unter Luft (Argon) ausgewertet, wobei kontinuierliches Laserlicht zur Anregung verwendet wurde. Die Ensemble-Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t_{an/aus})$ der extrahierten An/Aus-Zeiten sind in Abbildung 6.45 (a) und (b) dargestellt. Während der Koeffizient der An-Zeiten m_{an} unabhängig von der Umgebungsatmosphäre ist, verringert sich der Aus-Zeiten-Koeffizient beim Übergang von Luft zu Argon von $m_{aus}^{cw, Luft} = 1.32$ auf $m_{aus}^{cw, Argon} = 1.23$. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für lange Dunkelphasen geringer wird und sich die Aus-Zeiten somit im Mittel verkürzen [94]. Die Moleküle sind also in der Lage unter Luft im gleichen Zeitraum mehr Fluoreszenzphotonen zu emittieren als unter Argon.

Um zu überprüfen, ob eine gepulste Anregung mit Pulslängen $\tau_p \approx 5$ ps im Vergleich

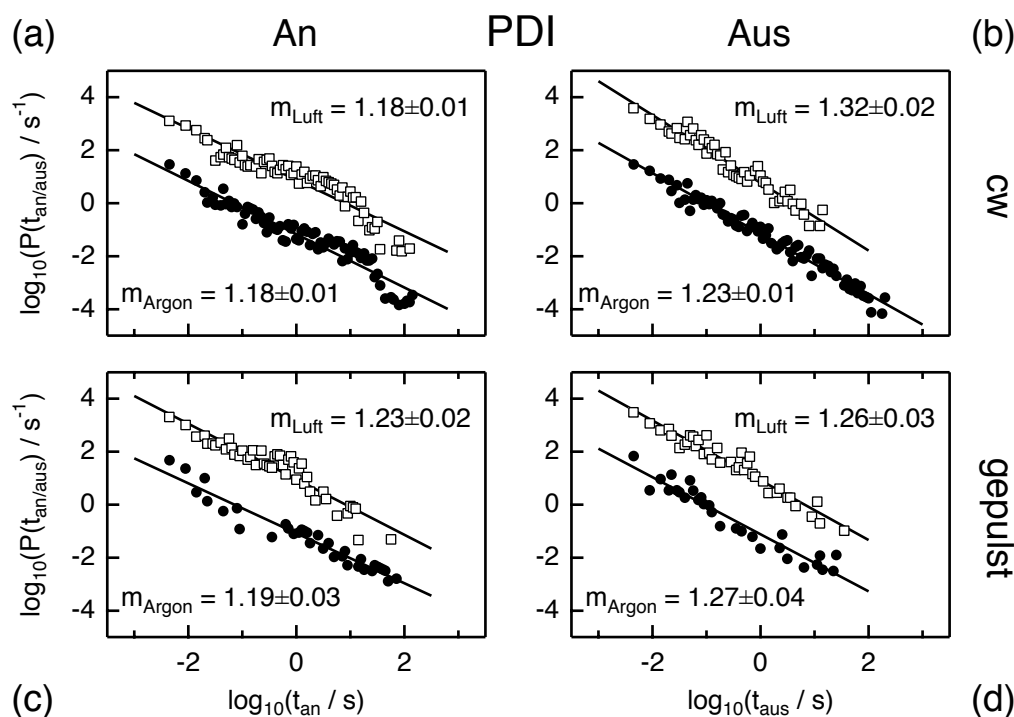


Abbildung 6.45: (a,b) Ensemble-Verteilung der An- und Aus-Zeiten von 70 (56) PDI-Molekülen in Luft (Argon) unter cw-Anregung ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $P_0 = 3$ μ W). (c,d) Ensemble-Verteilung der An- und Aus-Zeiten von 18 (9) PDI-Molekülen in Luft (Argon) unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $P_0 = 2$ μ W, $\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen unter Luft (\square) mit einem vertikalen *offset* versehen. Zur Visualisierung der Potenzabhängigkeit sind die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die angegebenen Potenzgesetz-Koeffizienten wurden mittels der MLE-Methode nach Gl. 6.41 bestimmt.

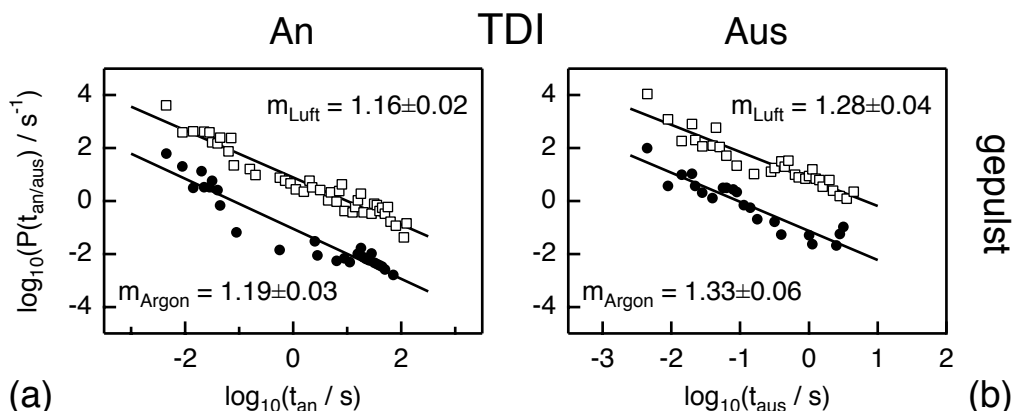


Abbildung 6.46: (a,b) Ensemble-Verteilung der An- und Aus-Zeiten von 27 (9) TDI-Molekülen in Luft (Argon) unter gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 5 \text{ ps}$, $\nu_{rep} = 40 \text{ MHz}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen unter Luft (\square) mit einem vertikalen *offset* versehen. Zur Visualisierung der Potenzabhängigkeit sind die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die angegebenen Potenzgesetz-Koeffizienten wurden mittels der MLE-Methode nach Gl. 6.41 bestimmt.

zur cw-Anregung einen Einfluss auf die Blink-Kinetik hat, wurden die Zeitspuren untersucht, die aus den TCSPC-Daten der Fluoreszenzlebensdauer-Messungen berechnet wurden (siehe Abschnitt 6.4). Die entsprechenden Ensemble-Verteilungen sind in Abbildung 6.45 (c) und (d) abgebildet. Sowohl die Koeffizienten der An-Zeiten als auch die der Aus-Zeiten sind unabhängig von der Umgebungsatmosphäre und zeigen keinen signifikanten Unterschied zur cw-Anregung.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Potenzgesetz-Koeffizienten der *Ensemble-Verteilungen* für beide Experimente (cw und gepulst) in der Größenordnung von $m_{an}^{ens} \leq 1.2$ und $m_{aus}^{ens} \approx 1.3$ liegen und damit sehr gut mit den mittleren Koeffizienten der einzelnen Moleküle übereinstimmen. Dies ist ein Beweis dafür, dass die Potenzgesetz-Verteilungen unter Berücksichtigung aller An/Aus-Zeiten nicht durch den Mittelungsprozess künstlich erzeugt wurden [95]. Auch für das TetraPhenoxy-PDI konnte eine Übereinstimmung der Koeffizienten von einzelnen Molekülen und Ensemble-Auswertung gefunden werden [94].

Bei dem nächsthöheren Homologen **Terrylendiimid** konnte unter cw-Anregung kein Potenzgesetz-Blinken beobachtet werden. Erst bei gepulster Anregung ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $\tau_p \approx 5 \text{ ps}$, $\nu_{rep} = 40 \text{ MHz}$) traten längere Auszeiten im Millisekunden- bis Sekundenbereich auf (siehe Abschnitt 6.4). Insgesamt konnten 27 (9) Fluoreszenzzeitspuren von TDI unter Luft (Argon) ausgewertet werden. Die Ensemble-Verteilungen der An-

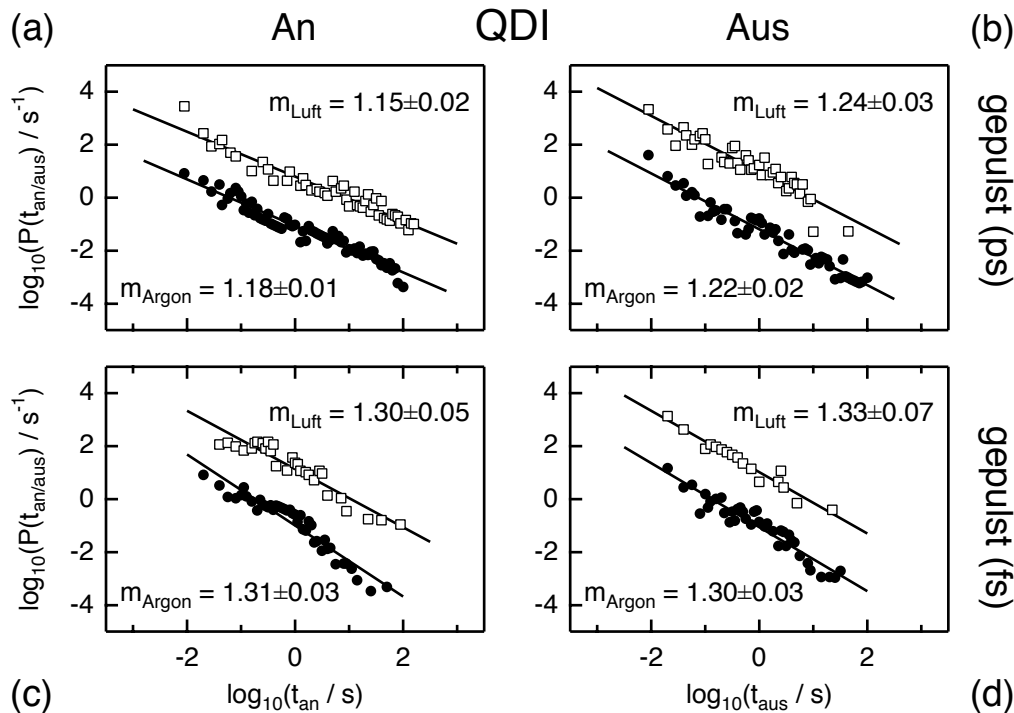


Abbildung 6.47: (a,b) Ensemble-Verteilung der An- und Aus-Zeiten von 20 (27) QDI-Molekülen in Luft (Argon) unter gepulster Anregung mit ps-Pulsen ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 20 \text{ }\mu\text{W}$, $\tau_p \approx 80 \text{ ps}$). (c,d) Ensemble-Verteilung der An- und Aus-Zeiten von 8 (15) QDI-Molekülen in Luft (Argon) unter gepulster Anregung mit fs-Pulsen ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 30 \text{ }\mu\text{W}$, $\tau_p \approx 380 \text{ fs}$). In beiden Fällen betrug die Wiederholrate der Laserpulse $\nu_{rep} = 76 \text{ MHz}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen unter Luft (\square) mit einem vertikalen *offset* versehen. Zur Visualisierung der Potenzabhängigkeit sind die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die angegebenen Potenzgesetz-Koeffizienten wurden mittels der MLE-Methode nach Gl. 6.41 bestimmt.

und Aus-Zeiten sind in Abbildung 6.46 dargestellt. Ebenso wie bei PDI unter gepulster Anregung kann auch hier kein Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf das Blinken gefunden werden. Ebenfalls sind die Koeffizienten der Aus-Zeiten Verteilung etwas größer als die der An-Zeiten. Vergleicht man nun die Verteilungen direkt mit denen der gepulsten Anregung des PDI in Abbildung 6.45 (c) und (d), kann kein signifikanter Unterschied in den Koeffizienten festgestellt werden.

Das **Quaterrylendiimid** zeigt ebenso wie TDI erst unter gepulster Anregung das Blinken in den Fluoreszenzzeitpuren (siehe Abbildung 6.43). Um den Einfluss der Pulslänge auf die Potenzgesetz-Koeffizienten zu untersuchen, wurden unter Luft (Argon) mittels ps-Anregung ($\tau_p \approx 80 \text{ ps}$) insgesamt 20 (27) und mittels fs-Anregung ($\tau_p \approx 380 \text{ ps}$) 8 (15) QDI-Moleküle untersucht. Die Ergebnisse der Ensemble-Auswertung von

An– und Aus–Zeiten sind in Abbildung 6.47 zusammengefasst. Weder unter Verwendung von ps– noch von fs–Pulsen konnte ein Einfluss von Sauerstoff auf die Länge der An/Aus–Phasen beobachtet werden. Allerdings vergrößerte sich der Potenzgesetz–Koeffizient sowohl für die An–Zeiten, als auch für die Aus–Zeiten bei Verkürzung der Laserpulse von 80 ps auf 380 fs. Anschaulich bedeutet dies, dass die QDI–Moleküle unter fs–Anregung im Mittel häufiger in den Dunkelzustand wechseln [94], wie es bereits rein qualitativ bei dem Vergleich der beiden Fluoreszenzzeitspuren aus Abbildung 6.44 beobachtet werden konnte.

Diskussion

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle Rylendiimide der homologen Reihe (PDI, TDI und QDI) in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen (Umgebungsatmosphäre und Anregungsart) Potenzgesetz–Blinken auf einer Zeitskala von Millisekunden bis Sekunden zeigten. Die Koeffizienten $m_{an/aus}$ der Potenzgesetz–Verteilungen wurden mittels eines Maximum Likelihood–Verfahrens [96] bestimmt und sind für die *Ensemble*–Verteilungen in Tabelle 6.12 zusammengefasst.

Die Koeffizienten liegen alle in einem Bereich von 1.1 bis 1.4, wobei im Mittel die Aus–Zeiten kürzer als die An–Zeiten sind ($m_{an} \leq m_{aus}$). Dies bedeutet, dass sich die Rylendiimide überwiegend im fluoreszierenden Zustand befinden, was sie prinzipiell zu guten Kandidaten für Einzelmolekülexperimente macht.

Auch für andere Farbstoffmoleküle [98, 100] wurde das Potenzgesetz–Blinken beobachtet. Einige Beispiele für experimentell ermittelte Potenzgesetz–Koeffizienten in verschiedenen Matrizen sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Die ersten Einzelmoleküluntersuchungen zum Potenzgesetz–Blinken von Farbstoffmolekülen wurden an dem Perylenmonoimid–Modellsystem G0 durchgeführt [55], wobei ebenso wie bei den Rylendiimiden die Koeffizienten aus den Ensemble–Verteilungen der An– und Auszeiten bestimmt wurden ($m_{an} \approx 1.25$ und $m_{aus} \approx 1.5$). Es wird vermutet, dass durch Abgabe eines Elektrons (e^-) oder Lochs (h^+) an die umgebende Matrix ein nicht–fluoreszierendes Radikal–Kation bzw. –Anion erzeugt wird (siehe Abschnitt 2.2.3) [55]. Hoogenboom et al. beobachteten in der Fluoreszenz einzelner Trimer–Moleküle bestehend aus Tetraphenoxy–PDI (TP–PDI) Chromophoren kollektive Auszeiten, die einem Potenzgesetz mit Koeffizienten in einem Bereich von $m_{an} \approx 1.2$ und $m_{aus} \approx 1.5$ folgten [56]. In diesem Fall soll ein TP–PDI Kation gebildet werden, das die Fluoreszenz der bei-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Tabelle 6.12: Ergebnisse der Ensemble–Auswertung zur Blink–Kinetik der Rylendiimide. Angegeben sind die Potenzgesetz–Koeffizienten m_{an} und m_{aus} der An– bzw. Aus–Zeiten unter Luft und Argon. Alle Werte wurden mit der MLE–Methode ermittelt (Gl. 6.41).

Sub- stanz	Anre- gung ^a	Luft		Argon	
		m_{an}	m_{aus}	m_{an}	m_{aus}
PDI	cw	1.18 ± 0.01	1.32 ± 0.02	1.18 ± 0.01	1.23 ± 0.01
	ps	1.23 ± 0.02	1.26 ± 0.03	1.19 ± 0.03	1.27 ± 0.04
TDI	ps	1.16 ± 0.02	1.28 ± 0.04	1.19 ± 0.03	1.33 ± 0.06
QDI	ps	1.15 ± 0.02	1.24 ± 0.03	1.18 ± 0.01	1.22 ± 0.02
	fs	1.30 ± 0.05	1.33 ± 0.07	1.31 ± 0.03	1.30 ± 0.03

^a Die Dauer und die Wiederholrate der verwendeten Laserpulse können Tabelle 6.10 entnommen werden.

den anderen Chromophore effizient löschen kann. Im Falle von Rhodamin 6G konnte bereits ein Radikal–Ion durch Elektronen–Spin–Resonanz (ESR) als Zwischenzustand identifiziert werden [92].

Auf welche Weise die aus dem Farbstoff entfernten Ladungen in einer Polymer–Matrix stabilisiert werden, kann anhand dieser Experimente nicht geklärt werden. Als Fallen–Zustände für die Elektronen oder Löcher wären sowohl intrinsische Akzeptor–Zustände des Polymers PMMA [86, 88, 95], als auch die Erzeugung von *self-trapped states* [223] denkbar. Letztere werden durch elektrostatische Wechselwirkung der Ladungen mit der umgebenden Matrix erzeugt (siehe Abschnitt 2.2.3). Beide Modelle können unter bestimmten Voraussetzungen die Potenzgesetz–Verteilung sowohl der An– als auch der Aus–Zeiten erklären. In Experimenten an Farbstoffmolekülen und Halbleiter–Nanopartikeln in verschiedenen Polymeren mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ϵ konnte eine Abhängigkeit der Koeffizienten von ϵ gefunden werden, was ein Indiz auf die Entstehung der *self-trapped states* ist [57].

Als alternatives Modell zur Erzeugung von Potenzgesetz–Verteilungen wird in der Literatur die photoinduzierte spektrale Diffusion der Energieniveaus von Farbstoff und/oder der Fallen–Zustände in der Matrix diskutiert [195, 224]. Da dieses Modell Potenzgesetz–Koeffizienten von $m = 1.5$ erwarten lässt, wird es an dieser Stelle ausgeschlossen. Den gleichen Wert von 1.5 erhält man, zumindest für die Verteilung der Aus–Zeiten, durch das Modell der diffusionskontrollierten Ladungstrennung [225], was somit auch ausgeschlossen werden kann. Zudem kann dieses Modell keine Potenzgesetz–Verteilung der An–Zeiten erklären.

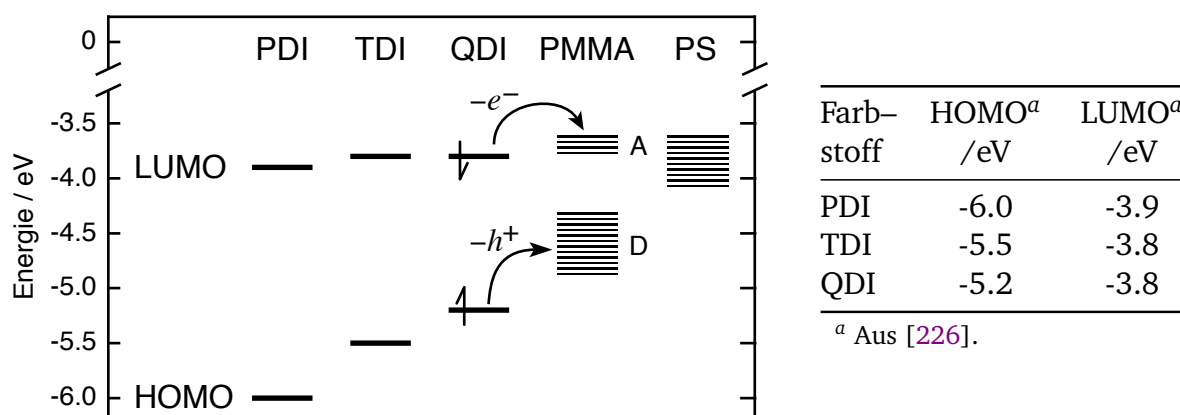


Abbildung 6.48: Grenzorbinalenergien der Rylendiimide PDI, TDI und QDI in $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ [226]. Die HOMO/LUMO²⁴-Werte wurden aus den mittels Cyclovoltammetrie gemessenen Redoxpotentialen abgeschätzt²⁵. Zusätzlich sind elektronische Zustände in PMMA und Polystyrol (PS) eingezeichnet, die bei einem Ladungsaustausch mit dem Farbstoff erzeugt werden und sowohl als Elektronenakzeptor [A] als auch Elektronendonator [D] (bzw. Lochakzeptor) dienen können [227]. Befindet sich das Farbstoffmolekül (in diesem Fall QDI) in einem angeregten Zustand, kann durch Abgabe eines Elektrons ($-e^-$) oder Lochs ($-h^+$) ein Radikal-Kation bzw. -Anion gebildet werden.

Im Folgenden soll die Entstehung des Potenzgesetz-Blinkens der Rylendiimide auf Grundlage des Modells der Ladungstrennung (*charge separation*) diskutiert werden [55], bei dem die entfernte Ladung durch die Erzeugung von *self-trapped states* [57, 98] in der Matrix stabilisiert wird (siehe Abschnitt 2.2.3).

Damit Ladungstransfer zwischen den Rylendiimiden und dem PMMA stattfinden kann, müssen elektronische Zustände in der Polymermatrix existieren, die im Bereich der Grenzorbinalenergien der Farbstoffmoleküle liegen. In Abbildung 6.48 sind die HOMO/LUMO²⁶-Energien der homologen Reihe PDI, TDI und QDI in $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ dargestellt [226], die aus den mittels Cyclovoltammetrie gemessenen Halbstufen-Potentialen der Oxidation ($E_{1/2}^{\text{Ox1}}$) bzw. Reduktion ($E_{1/2}^{\text{Red1}}$) abgeschätzt wurden²⁷. Ebenfalls eingezeichnet sind elektronische Zustände in den beiden Polymeren PMMA und Polystyrol (PS). Duke et al. konnten mit Hilfe von Kontaktladungsexperimenten zeigen [227], dass durch gezielten Ladungstransfer in diese Polymermatrizen Zustände erzeugt werden, die Elektronen und Löcher stabilisieren können. Während in

²⁶ HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*, LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

²⁷ Die Messungen wurden mit dem internen Standard Ferrocen (Fc) kalibriert, das in $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ ein Standard-Potential von $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.42 \text{ V vs. SCE}$ besitzt [226]. Die HOMO/LUMO-Energien wurden unter Berücksichtigung des Vakuum-Referenzwertes von Ferrocen ($E_{\text{Fc}} = -4.8 \text{ eV}$) aus den Halbstufen-Redoxpotentialen gemäß $E_{\text{HOMO/LUMO}} = \left(4.8 + \left[E_{1/2}^{\text{Ox1/Red1}} - E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) \right] \right) \text{ eV}$ abgeschätzt [228].

PMMA sowohl Elektronenakzeptor- [A] als auch Elektronendonord-Zustände [D] gefunden wurden, existieren in PS dagegen nur Akzeptor-Zustände [227]. Wird ein Farbstoffmolekül angeregt, können bei geeigneter Lage der Grenzorbitale Ladungen in die entsprechenden Zustände der Matrix transferiert werden. Die möglichen Prozesse sind in Abbildung 6.48 am Beispiel des QDIs illustriert und werden im Folgenden näher diskutiert.

Die Energie des LUMOs ist für alle Rylendiimide ähnlich [226] und liegt mit Werten von -3.9 eV (PDI) und -3.8 eV (TDI, QDI) im Bereich der Elektronenakzeptorzustände von PMMA ($[-3.8; -3.6]$ eV) und PS ($[-4.1; -3.6]$ eV) [227]. Daher sollte in beiden Matrizen Elektronentransfer aus dem LUMO möglich sein, bei dem ein Radikal-Kation entsteht. Weiterhin sind in PMMA die energetischen Voraussetzungen für effizienten Lochtransfer aus dem HOMO der Rylendiimide in die Elektronendonord-Zustände unter Bildung eines Radikal-Anions erfüllt. Innerhalb der homologen Reihe nimmt die Energie des HOMOs von PDI (-6.0 eV) zu TDI (-5.5 eV) und QDI (-5.2 eV) zu [226], die damit für alle Chromophore deutlich geringer ist als die Energie der Donor-Zustände ($[-4.9; -4.3]$ eV) [227].

Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass in PMMA bevorzugt das Radikal-Kation gebildet wird. Unter moderaten Anregungsbedingungen (cw bzw. ps-Pulse) konnte kein signifikanter Unterschied in den Potenzgesetz-Koeffizienten der An-Zeiten gefunden werden ($m_{an} \approx 1.2$). Daher wird angenommen, dass die Population des Dunkelzustandes aus dem LUMO erfolgt, da dessen energetische Lage für alle Rylendiimide ähnlich ist (siehe Abbildung 6.48). Würde das Radikal-Anion entstehen, sollte sich m_{an} aufgrund der zunehmenden HOMO-Energie innerhalb der homologen Reihe (von PDI zu QDI) ändern. Weiterführende Experimente an der Diade PDI-3Ph-TDI liefern ebenfalls Hinweise darauf, dass zumindest im Fall von PDI ein Radikal-Kation entsteht (siehe Abschnitt 7.1.2).

Sliwa et al. konnten das Potenzgesetz-Blinken einzelner TP-PDI Moleküle sowohl in PMMA als auch PS beobachten [229]. Aufgrund fehlender Elektronendonord-Zustände in PS kann ein Lochtransfer und damit die Bildung eines Radikal-Anions ausgeschlossen werden, so dass in beiden Matrizen Elektronentransfer aus dem LUMO stattfinden sollte. Da die Grenzorbitalenergien von TP-PDI²⁸ und der homologen Reihe vergleichbar sind [230], ist dieses Ergebnis ein weiteres Indiz für die Entstehung des Radikal-

²⁸ $E_{\text{HOMO}}^{\text{TP-PDI}} = -5.68$ eV und $E_{\text{LUMO}}^{\text{TP-PDI}} = -3.71$ eV (vs. Vakuum) [230].

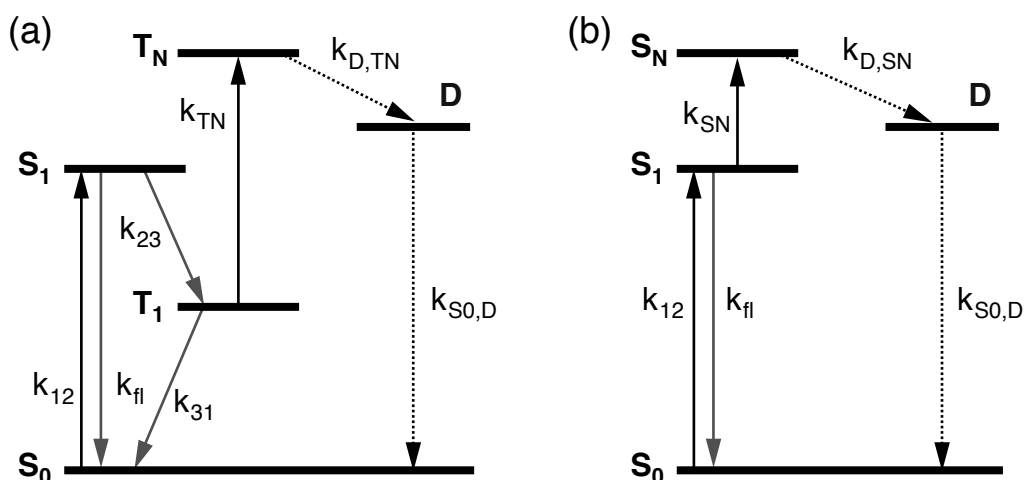


Abbildung 6.49: Vereinfachte Energieniveau-Schemata eines Farbstoffmoleküls zur Beschreibung der Blink-Kinetik. Die Population eines langlebigen Dunkelzustandes D kann entweder über höher angeregte (a) Triplett-Zustände T_N oder (b) Singulett-Zustände S_N erfolgen. Die möglichen Übergänge sind als Raten gekennzeichnet und werden im Text näher erläutert.

Kations der Rylendiimide PDI, TDI und QDI.

Interessanterweise konnte für die Chromophore TDI und QDI unter cw-Anregung kein Potenzgesetz-Blinken beobachtet werden. Erst unter gepulster Anregung mit einer entsprechenden Wellenlänge konnten langandauernde Dunkelphasen registriert werden. Daher wird vermutet, dass die Population des Dunkelzustandes über höher angeregte elektronische Zustände stattfindet. In Abbildung 6.49 sind die wichtigsten Zustände und möglichen Wege zur Population des Dunkelzustandes D schematisch dargestellt, wobei in (a) höher angeregte Triplett-Zustände T_N und in (b) höher angeregte Singulett-Zustände S_N berücksichtigt werden. Die einzelnen Übergänge in die jeweiligen Zustände sind mit Ratekonstanten gekennzeichnet.

Auf der Grundlage dieses Modells sollen zunächst die experimentellen Ergebnisse des PDI diskutiert werden. Die Übereinstimmung der Koeffizienten der An-Zeiten von PDI ($m_{an}^{PDI} \approx 1.2$) zeigt, dass die Population des Dunkelzustandes unabhängig von der Umgebungsatmosphäre und den Anregungsbedingungen ist. Da Übergänge in die S_N -Zustände bei Anregung mit cw Laserlicht und ps-Pulsen nicht stattfinden sollten, müssen die höher angeregten Triplett-Zustände T_N populierte werden. Für das PDI wird diese These durch ein gemessenes Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum in Acetonitril [213, 231, 232] gestützt, das in Abbildung 6.50 (a) dargestellt ist. Das $(T_N \leftarrow T_1)$ -Spektrum liegt in einem Wellenlängenbereich von 430–550 nm und besitzt zwei Ma-

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

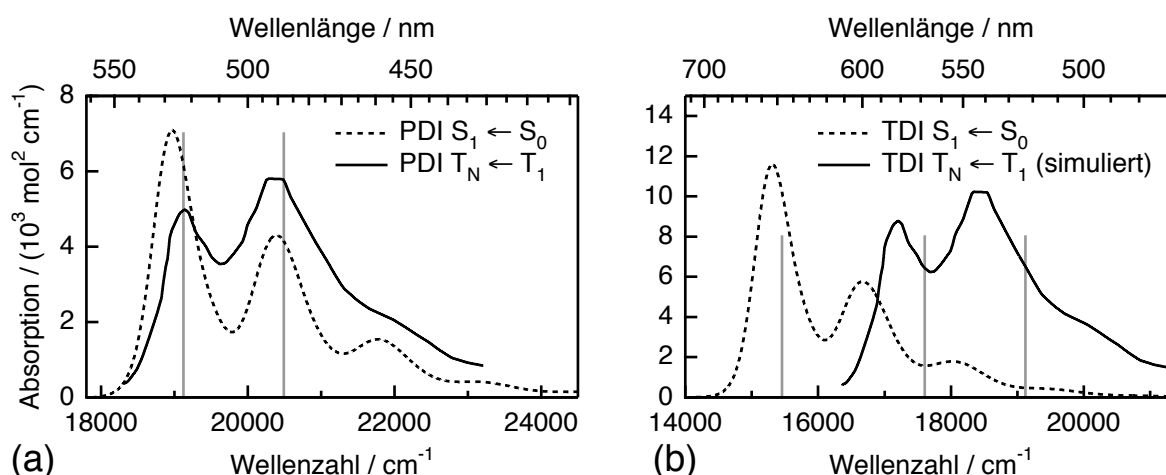


Abbildung 6.50: Triplett-Triplett-Absorptionsspektren ($T_N \leftarrow T_1$, durchgezogene Linien) von (a) PDI in Acetonitril (aus [231]) und (b) TDI, dessen spektrale Lage aus den Untersuchungen zur Triplett-Kinetik (Abschnitt 6.5.1) abgeschätzt wurde (nähere Erläuterungen siehe Text). Zusätzlich eingezeichnet sind die $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektren von PDI und TDI in Toluol (gestrichelte Linien) und die zur Anregung verwendeten Laserwellenlängen (488 nm, 523 nm, 568 nm und 647 nm).

xima bei 493 nm (20300 cm^{-1}) und 522 nm (19150 cm^{-1}) mit den Extinktionskoeffizienten $5800 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ und $5000 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Somit sollte die Folge (k_{TN} , $k_{D,TN}$) sowohl unter Anregung mit cw-Licht bei 488 nm als auch mit gepulstem Licht bei 523 nm effektiv stattfinden (veranschaulicht durch die grauen Balken in Abbildung 6.50 (a)). Allerdings müssen für die Population der T_N -Zustände die mittlere Anregungsrate k_{12} und zudem bei gepulster Anregung die Pulswiederholrate ν_{rep} größer sein als die Triplett-Depopulationsrate $k_{31} = \tau_T^{-1}$. Beide Voraussetzungen waren für alle Rylendiimide erfüllt. Anders verhält sich die *Depopulations*-Kinetik des Dunkelzustandes, also die Rückkehr in den fluoreszierenden Zustand. Unter cw-Anregung verringert sich der Koeffizient $m_{aus}^{PDI,cw}$ geringfügig von 1.32 auf 1.23 beim Übergang von Luft zu einer Argonatmosphäre. Sofern man hier von einem signifikanten Unterschied der Koeffizienten sprechen kann, ließe sich diese Verkürzung der Aus-Zeiten unter Luft mit einer Löschung des Dunkelzustandes D durch Sauerstoff erklären, die bei gepulster Anregung dann allerdings nicht stattfinden würde ($m_{aus}^{ps,Luft} = m_{aus}^{ps,Argon}$).

Für TDI stimmen die ermittelten Koeffizienten unter gepulster Anregung ($m_{an} \approx 1.2$ bzw. $m_{aus} \approx 1.3$) mit den Werten des PDI sehr gut überein. Analog zu PDI kann auch hier kein Einfluss der Umgebungsatmosphäre bzw. Sauerstoff gefunden werden. Daher wird vermutet, dass der gleiche Mechanismus zur Erzeugung der Potenzgesetz-Verteilungen zu Grunde liegt wie bei PDI. Da aber unter kontinuierlicher Anregung mit der

Wellenlänge 647 nm kein Potenzgesetz–Blinken beobachtet wurde, muss davon ausgegangen werden, dass die Energie des cw–Laserlichts (647 nm) nicht ausreicht, um die höher angeregten Triplet–Zustände T_N zu besetzen. Ändert sich der energetische Abstand T_1 – T_N analog zu dem S_0 – T_1 –Abstand beim Übergang von PDI zu TDI (siehe Abschnitt 6.5.1), sollte das Triplet–Triplet–Absorptionsspektrum des TDI im Vergleich zu dem des PDI um $\langle \Delta E_{\Delta_{31}^{PDI} - \Delta_{31}^{TDI}} \rangle \approx 0.24$ eV (1936 cm $^{-1}$) zu niedrigeren Energien verschoben sein und damit in einem Bereich von 470–610 nm liegen. Diese Abschätzung wird durch quantenchemische Rechnungen von M. Pabst an H-TDI-H nach [233] untermauert, die zwei Dipol–erlaubte Übergänge bei 17500 cm $^{-1}$ (571 nm, 2.17 eV) und 18700 cm $^{-1}$ (534 nm, 2.32 eV) lieferten [234]. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich aus dem Triplet–Triplet–Absorptionsspektrum des PDI (vgl. Abbildung 6.50 (a)) ein ($T_N \leftarrow T_1$)–Spektrum von TDI simulieren, das in Abbildung 6.50 (b) dargestellt ist. Der Extinktionskoeffizient wurde dabei willkürlich um das Verhältnis der Singulett–Werte ($\epsilon_{TDI}(\tilde{\nu}_1)/\epsilon_{PDI}(\tilde{\nu}_1)$) korrigiert (vgl. Tabelle 5.1). Es wird deutlich, dass bei Anregung mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 523 nm der Übergang von T_1 nach T_N stattfinden kann, wodurch der Zerfallskanal in den Dunkelzustand D eröffnet wird ($k_{D,TN}$). Gleichzeitig bedeutet dies aber, dass nicht unbedingt eine gepulste Anregung notwendig ist, sondern kontinuierliches Anregungslicht geeigneter Wellenlänge ausreicht, um das Potenzgesetz–Blinken zu erzeugen. Erst kürzlich durchgeführte Untersuchungen an einzelnen TDI–Molekülen in PMMA zeigten, dass bei Anregung mit cw–Laserlicht der Wellenlängen 520 nm und 568 nm Potenzgesetz–Blinken induziert werden kann [235].

Auch für QDI konnte unter cw–Anregung ($\lambda_{ex} = 705$ nm) kein Potenzgesetz–Blinken beobachtet werden. Analog zu den Ergebnissen der niedrigeren Homologen PDI und TDI wird vermutet, dass die Energie der ersten angeregten Zustände S_1 und T_1 nicht ausreicht, um D zu populieren. Regt man nun die QDI–Moleküle mit 80 ps langen Laserpulsen der gleichen Wellenlänge an ($\lambda_{ex} = 705$ nm), kann dagegen das Potenzgesetz–Blinken beobachtet werden. Da die Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichtes nicht verändert wurde (im Gegensatz zu den PDI/TDI–Experimenten), muss die erhöhte Photonendichte pro Laserpuls eine entscheidende Rolle im Blink–Prozess spielen. Es wird vermutet, dass der $T_N \leftarrow T_1$ –Übergang durch eine zweite Anregung verstärkt populiert wird, so dass der Dunkelzustand gemäß ($k_{D,TN}$) populiert werden kann. Da die Triplet–Lebensdauer von 23 μ s im Vergleich zu dem Pulsabstand von 13 ns ($\nu_{rep} = 76$ MHz) sehr hoch ist, kann die zweite Anregung durch einen der nächsten Laserpulse stattfinden, wenn sich das Molekül im Triplet–Zustand befindet. Eine instantane

2-Photonen-Anregung in die höher angeregten Singulett-Zustände S_N wird an dieser Stelle ausgeschlossen, da die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess bei einer Pulslänge von 80 ps und einer mittleren Leistung von $P_0 = 20 \mu\text{W}$ sehr klein ist. Anders verhält es sich bei der Verkürzung der Anregungspulse auf $\tau_p \approx 380$ fs. Es kann vor allem eine Erhöhung der Potenzgesetz-Koeffizienten der An-Zeiten beobachtet werden ($m_{an}^{fs} > m_{an}^{ps}$). Bei solch kurzen Laserpulsen kann der instantane 2-Photonen-Prozess nicht mehr ausgeschlossen werden, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, neben höherenergetischen Triplett-Zuständen auch die Singulett-Zustände S_N zu besetzen und dadurch die Population von D zu ermöglichen (k_{D,S_N}).

Für alle Rylendiimide-Moleküle (PDI, TDI und QDI) muss als möglicher Konkurrenzprozess zu dem Potenzgesetz-Blinken der Photobleichprozess berücksichtigt werden. Inwieweit ein Unterschied in der Photostabilität durch die Anregungsbedingungen induziert wird, soll im folgende Abschnitt 6.5.3 untersucht werden. Sowohl die Ergebnisse des TDI als auch die des QDI deuten daraufhin, dass die langlebigen Dunkelzustände eine Vorstufe des Photobleichprozesses darstellen.

6.5.3 Untersuchungen zur Photostabilität

Eine hohe Photostabilität der Farbstoffmoleküle ist eine wesentliche Voraussetzung für die Einzelmolekülspektroskopie. Um genügend Informationen aus der Fluoreszenz einzelner Moleküle gewinnen zu können, sollten von diesen möglichst viele Photonen detektiert werden. In dem folgenden Abschnitt werden die Experimente zur Photostabilität an der homologen Reihe der Rylendiimide (PDI, TDI, QDI) vorgestellt, wobei ein Bezug zu den Ergebnissen der Triplett-Kinetik und des Potenzgesetz-Blinkens aus den beiden vorangegangenen Abschnitten hergestellt werden soll. Um den Einfluss von Brom-Substituenten in bay-Position auf das Photobleichen zu untersuchen, wurden auch Messungen an dem Quaterrylendiimid-Derivat QDI-6Br durchgeführt.

Experimente

Für die Messungen waren die Farbstoff-Moleküle in einem dünnen PMMA-Film (≈ 60 nm) eingebettet und wurden sowohl unter Luft als auch unter einer Argon-Atmosphäre mit einem konfokalen Mikroskop gemäß Abschnitt 3.2 untersucht. Je nach verwen-

6.5 Die Fluoreszenzdynamik im Mikrosekunden– bis Sekunden–Bereich

Tabelle 6.13: Messbedingungen der Photostabilitätsexperimente^a.

Substanz	λ_{ex}/nm	AF	FT	LPF	η_{det}^b
PDI	488	z488/10	neutral ^c	488LP	0.06
	523	z520/25	FITC/Cy5	532LP	0.03
TDI	647	z647/10	FITC/Cy5	HQ700	0.03
	523	z520/25	FITC/Cy5	532LP/HQ700	0.02
QDI/-6Br	705	z705/10x	neutral ^d	HQ720LP	0.03(0.015 [*])

^a Anregungsfilter (AF), Farbteiler (FT) und Langpassfilter (LPF). Bis auf die Langpassfilter 488LP (*Na-neo*) und 532LP (*Semrock*) wurden alle optischen Bauteile von der Firma *Chroma Inc.* hergestellt.

^b Detektionseffizienz nach Gl. 3.2 für eine EG&G–SPAD mit 50/50–Strahlteilerwürfel. ^{*} Eine MPD–SPAD ohne 50/50–Strahlteilerwürfel.

^c 20R/80T–Glasplättchen (F21-008).

^d 10R/90T–Glasplättchen (F21-118).

deter Anregungswellenlänge waren verschiedene Filterkombinationen notwendig, die zusammen mit den mittleren Detektionseffizienzen η_{det} (abgeschätzt nach Gl. 3.2) in Tabelle 6.13 aufgeführt sind. Auf eine Darstellung der zu Abbildung 6.7 äquivalenten Transmissions–Kurven soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Perylendiimid und Terrylendiimid wurden mit cw–Laserlicht ($\lambda_{ex} = 488$ bzw. 647 nm) eines Argon/Krypton–Mischgasionenlaser (siehe Abschnitt 3.1.1) angeregt. Die Anrengungsleistung betrug für beide Wellenlängen $3 \mu\text{W}$, was einer Lichtintensität im Zentrum des Laserfokus von $3.9 \text{ kW}/\text{cm}^2$ (488 nm) und $1.9 \text{ kW}/\text{cm}^2$ (647 nm) entsprach [67]. Um den Einfluss von gepulster Anregung auf die Photostabilität zu untersuchen, wurden zusätzlich die Fluoreszenzzeit Spuren ausgewertet, die aus den TCSPC–Daten zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer berechnet werden konnten (siehe Abschnitt 6.4). Das gepulste Laserlicht ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz) lieferte ein Nd:YLF–Laser, wobei für beide Chromophore eine mittlere Anrengungsleistung von $2 \mu\text{W}$ ($2.3 \text{ kW}/\text{cm}^2$) eingestellt wurde. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass ≈ 50 % der PDI– und TDI–Moleküle bei diesen Messungen zum Zeitpunkt des Experimentabbruchs noch nicht geblichen waren. Dennoch wurden in der Auswertung alle Zeitspuren verwendet, um auszuschließen, dass nur das Subensemble von Farbstoffmolekülen mit der geringsten Photostabilität betrachtet wird. Die wahre Photostabilität von PDI und TDI sollte also bei gepulster Anregung höher sein.

Die Quaterrylendiimide wurden bei einer Wellenlänge von 705 nm sowohl mit kontinuierlichem als auch gepulstem Laserlicht ($\tau_p \approx 380$ fs) eines Titan–Saphir–Lasers (siehe Abschnitt 3.1.3) angeregt. Um den Einfluss der Pulslänge auf die Photostabili-

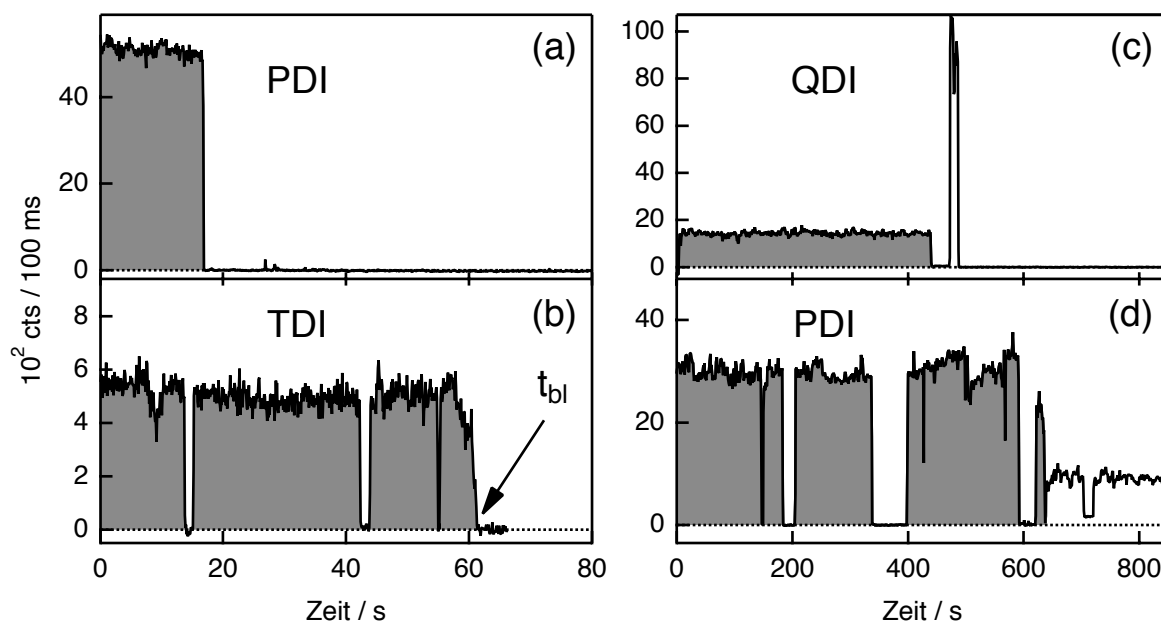


Abbildung 6.51: Fluoreszenzzeitspuren der Rylendiimide in PMMA, die *einstufiges* (a,b) und *mehrstufiges* (c,d) Photobleichen zeigten. Gleichzeitig verschob sich das Fluoreszenzspektrum um mehr als 700 cm^{-1} in (c) zu höheren und in (d) zu niedrigeren Energien (siehe Abschnitt 6.3). Aus den Fluoreszenzzeitspuren wurden die charakteristische Bleichzeit t_{bl} und die Gesamtanzahl an detektierten Photonen N_{det}^{ges} (grau markierte Flächen) bestimmt.

tät zu untersuchen, wurden zusätzlich $\approx 80\text{ ps}$ lange Laserpulse verwendet, die durch Verbreiterung der fs-Pulse auf dem Weg durch eine 50 m lange Glasfaser erzeugt wurden (siehe Abschnitt 3.5). Die Pulswiederholrate betrug in beiden Fällen 76 MHz, bei einer mittleren Leistung von $20\text{ }\mu\text{W}$ ($I_0 \approx 6\text{ kW/cm}^2$). Die Anregungsleistung des cw-Laserlichtes wurde in einem Bereich von $30\text{--}200\text{ }\mu\text{W}$ ($I_0 \approx 10\text{--}64\text{ kW/cm}^2$) variiert.

Ergebnisse

Zur Quantifizierung der Photostabilität wurden aus den aufgenommenen Fluoreszenzzeitspuren zwei charakteristische Parameter extrahiert: die Bleichzeit, d.h. die Zeitdauer nach der die Fluoreszenzintensität irreversibel auf das Hintergrundniveau einbrach, und die Gesamtanzahl an emittierten Photonen. Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise sind in Abbildung 6.51 Fluoreszenz-Zeitspuren der Rylendiimide in PMMA dargestellt, bei denen Photobleichen beobachtet werden konnte. Die jeweiligen Zeitbereiche, die zur Auswertung herangezogen wurden, sind als graue Flächen gekennzeichnet.

Die gesamte Anzahl an emittierten Photonen $N_{em}^{ges} = N_{det}^{ges} / \eta_{det}$ wurde aus dem Integral aller detektierter Photonen N_{det}^{ges} bis zum Bleichzeitpunkt t_{bl} und der mittleren Detektionseffizienz berechnet, wobei zunächst von der Fluoreszenzintensität die mittlere Hintergrundzählrate subtrahiert wurde. Da die Rylendiimide unterschiedliche Fluoreszenzquantenausbeuten Y_{fl} besitzen (siehe Abschnitt 5.2), wurde zum Vergleich innerhalb der homologen Reihe nicht N_{em}^{ges} , sondern die Quantenausbeute des Photobleichens Y_{bl} herangezogen

$$Y_{bl} = \frac{Y_{fl}}{N_{em}^{ges}} \quad \text{mit} \quad N_{em}^{ges} = N_{det}^{ges} / \eta_{det} \quad . \quad (6.42)$$

Im Gegensatz zur Bleichzeit t_{bl} sollten N_{em}^{ges} und Y_{bl} unabhängig von der Anregungsintensität sein, solange man sich nicht im Bereich der Sättigung befindet oder nicht-lineare Effekte auftreten. Konkret bedeutet dies, dass sich t_{bl} mit zunehmender Laserintensität und damit Anregungsrate verkürzt, die Gesamtanzahl an emittierten Photonen aber konstant bleibt. Daher werden im Folgenden nur die Verteilungen von N_{em}^{ges} bzw. Y_{bl} betrachtet.

Die Mehrheit der Fluorophore zeigte ein *einstufiges* Bleich–Verhalten, wie es in den Abbildungen 6.51 (a) und (b) zu sehen ist. Die Moleküle emittierten auf einem konstanten Intensitätsniveau, bevor die Fluoreszenzintensität auf das Hintergrundniveau einbrach. Abhängig von den Fluorophoren und den Anregungsbedingungen konnten in der Fluoreszenz auch Übergänge in langlebige Dunkelzustände auftreten (siehe Abbildung 6.51 (b,d)). Wurde die Messung unmittelbar nach einem Einbruch der Zählrate abgebrochen, kann eine Diskriminierung des Photobleich–Prozesses von dem Potenzgesetz–Blinken nicht mehr vorgenommen werden. Solche Moleküle wurden in der Auswertung auch berücksichtigt, stellen aber unter Umständen nur eine untere Grenze der Photostabilität dar.

In einigen Fällen trat eine sprunghafte Änderung der Fluoreszenzintensität auf, wie es in den Abbildungen 6.51 (c) und (d) dargestellt ist. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um photochemisch modifizierte Moleküle handelt, da gleichzeitig aufgenommene Fluoreszenzspektren größere spektrale Verschiebungen ($> 700 \text{ cm}^{-1}$) zu (c) höheren bzw. (d) niedrigeren Energien zeigten (siehe Abschnitt 6.3). Ähnlich starke spektrale Verschiebungen wurden bereits an dem System Terrylen in *p*-Terphenyl

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

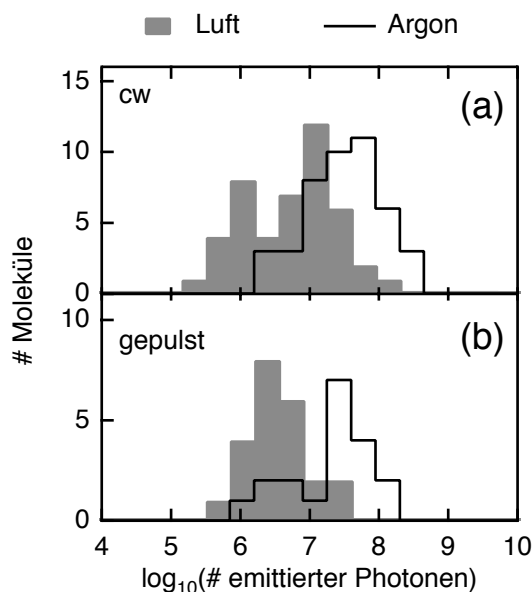


Abbildung 6.52: Ergebnisse der Photostabilitäts–Untersuchungen an PDI in PMMA. Verteilung der Gesamtanzahl an emittierten Photonen N_{em}^{ges} auf einer logarithmischen Skala (a) bei kontinuierlicher Anregung ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$) und (b) bei gepulster Anregung mit ps–Pulsen ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_P \approx 5 \text{ ps}$). Alle Messungen wurden unter Luft und Argon durchgeführt. Die entsprechenden mittleren Bleicheffizienzen $\langle Y_{bl} \rangle$ (Gl. 6.42) sind der Tabelle 6.14 zu entnehmen.

beobachtet [46]. In der Auswertung wurden diese Bereiche der Fluoreszenzzeit Spuren nicht berücksichtigt.

Insgesamt wurden von **Perylendiimid** 45 (44) Moleküle mit kontinuierlichem Laserlicht und 23 (19) Moleküle mit gepulstem Anregungslicht unter Luft (Argon) untersucht. Die Verteilungen der Gesamtanzahl an emittierten Photonen sind in Abbildung 6.52 dargestellt. Wurden die Moleküle mit cw–Laserlicht angeregt, so verringerte sich die mittlere Anzahl emittierter Photonen $\langle N_{em}^{ges} \rangle$ von $3.5 \cdot 10^7$ unter Argon auf $6 \cdot 10^6$ unter Luft. Das stabilste PDI–Molekül emittierte unter Argon $2.3 \cdot 10^8$ Photonen, bevor es nach 636 s irreversibel blich.

Bei gepulster Anregung emittierten die PDI–Moleküle im Mittel $2.9 \cdot 10^6$ Photonen unter Luft und $3.4 \cdot 10^7$ Photonen unter Argon, so dass im Vergleich zu der cw–Anregung kein signifikanter Unterschied sichtbar wurde. Unabhängig von der Anregungsart fand also eine drastische Reduzierung der Photostabilität unter Luft um eine Größenordnung statt. Man muss allerdings beachten, dass bei gepulster Anregung unter Argon nahezu die Hälfte der Moleküle nicht geblichen war, und so die wahre Photostabilität

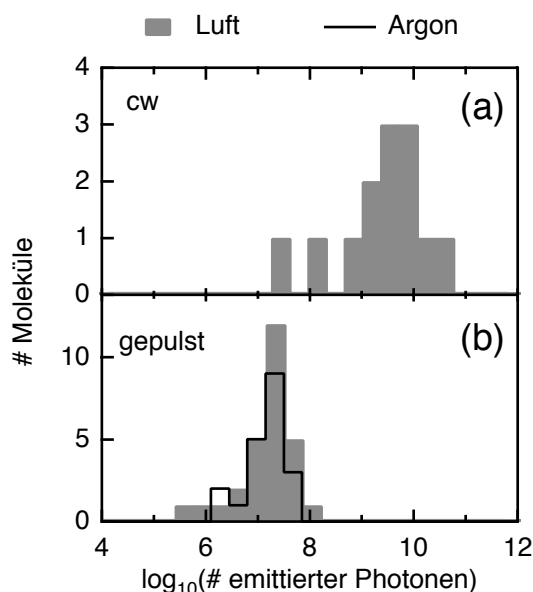


Abbildung 6.53: Ergebnisse der Photostabilitäts–Untersuchungen an TDI in PMMA. Verteilung der Gesamtanzahl an emittierten Photonen N_{em}^{ges} auf einer logarithmischen Skala (a) bei kontinuierlicher Anregung unter Luft ($\lambda_{ex} = 647 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$) und (b) bei gepulster Anregung mit ps–Pulsen ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $P_0 = 2 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 5 \text{ ps}$) unter Luft und Argon. Die entsprechenden mittleren Bleicheffizienzen $\langle Y_{bl} \rangle$ (Gl. 6.42) sind der Tabelle 6.14 zu entnehmen.

des PDI höher sein muss.

Das **Terrylendiimid** zeigte sich im Vergleich zu dem PDI in den durchgeführten Experimenten unter cw–Anregung außergewöhnlich stabil. Von insgesamt 19 untersuchten Molekülen unter Luft konnte ein *einstufiger* Bleichvorgang 13 mal beobachtet werden. Die restlichen 6 Moleküle konnten nicht ausgewertet werden, da sie sich während des Experiments langsam aus dem Zentrum des Laserfokus heraus bewegten. Das stabilste TDI–Molekül emittierte unter Luft über einen Zeitraum von 12900 s insgesamt $3.7 \cdot 10^{10}$ Photonen (siehe Abbildung A.2). Die Verteilung der emittierten Photonen ist in Abbildung 6.53 (a) dargestellt. Mit einer mittleren Anzahl von $\langle N_{em}^{ges} \rangle = 4.2 \cdot 10^9$ unter Luft ist TDI in Kombination mit der Matrix PMMA ein sehr stabiles Probensystem, das sich damit besonders gut für Einzelmolekülexperimente eignet. Aufgrund der hohen photochemischen Stabilität wurden keine Messungen unter Argon durchgeführt.

Ein anderes Verhalten dagegen zeigten 28 (20) TDI–Moleküle unter Luft (Argon) im Falle einer gepulsten Anregung ($\lambda_{ex} = 523 \text{ nm}$, $\tau_p \approx 5 \text{ ps}$, $\nu_{rep} = 40 \text{ MHz}$, siehe Abschnitt 6.4). Die Verteilungen von $\langle N_{em}^{ges} \rangle$ sind in Abbildung 6.53 (b) dargestellt. Mit den Werten von $\langle N_{em}^{ges} \rangle = 2.1 \cdot 10^7$ unter Luft und $\langle N_{em}^{ges} \rangle = 1.9 \cdot 10^7$ unter Argon redu-

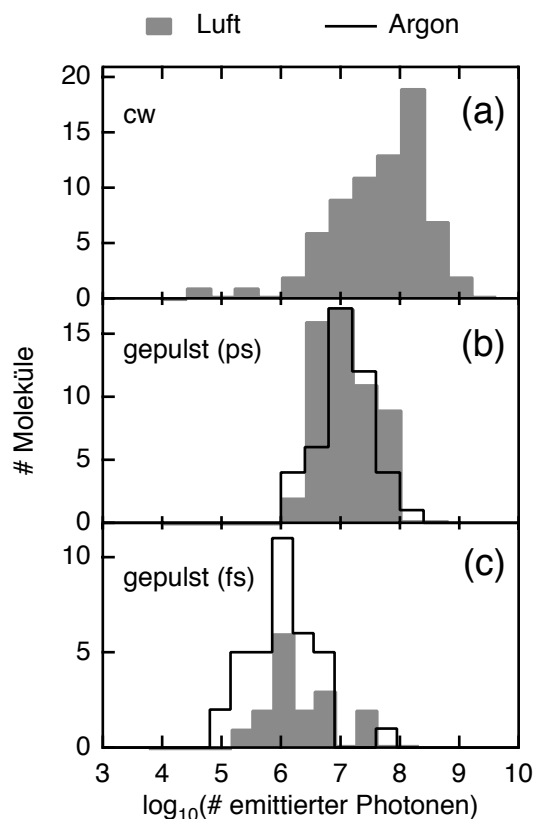


Abbildung 6.54: Ergebnisse der Photostabilitäts–Untersuchungen an QDI in PMMA. Verteilung der Gesamtanzahl an emittierten Photonen N_{em}^{ges} auf einer logarithmischen Skala (a) bei kontinuierlicher Anregung unter Luft ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 30 - 200 \mu\text{W}$), (b) bei gepulster Anregung mit ps–Pulsen ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 20 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 80 \text{ ps}$) unter Luft (Argon) und (c) bei gepulster Anregung mit fs–Pulsen ($\lambda_{ex} = 705 \text{ nm}$, $P_0 = 20 \mu\text{W}$, $\tau_p \approx 380 \text{ fs}$) unter Luft (Argon). Die Wiederholrate der Laserpulse betrug in beiden Fällen $\nu_{rep} = 76 \text{ MHz}$. Die entsprechenden mittleren Bleicheffizienzen $\langle Y_{bl} \rangle$ (Gl. 6.42) sind der Tabelle 6.14 zu entnehmen.

ziert sich die Photostabilität damit um mehr als drei Größenordnungen im Vergleich zur cw–Anregung. Im Gegensatz zum Perylendiimid kann kein Einfluss von Sauerstoff erkannt werden.

Auch das **Quaterrylendiimid** erwies sich unter cw–Anregung als erstaunlich photostabil, so dass diese Messungen nur in Luft durchgeführt wurden. Bei moderaten Anregungsbedingungen ($P_0 = 30 \mu\text{W}$, $I_0 \approx 10 \text{ kW/cm}^2$) zeigten von 58 QDI–Molekülen lediglich 16 (28 %) einen Photobleich–Prozess. Diese QDI–Moleküle emittierten im Mittel $1 \cdot 10^7$ Photonen und stellten damit die untere Grenze in der Photostabilität dar. Bei höheren Anregungsleistungen im Bereich von 100–200 μW wurden 55 QDI–Moleküle untersucht, die alle während des Experiments geblichen waren. Es zeigte

sich, dass die Bleichzeit wie erwartet abnahm, die Gesamtanzahl an emittierten Photonen mit einem Wert von $\langle N_{em}^{ges} \rangle = 1.1 \cdot 10^8$ jedoch konstant blieb. Die Verteilung von N_{em}^{ges} aller Anregungsleistungen ($P_0 = 30\text{--}200 \mu\text{W}$) ist in Abbildung 6.54 (a) dargestellt.

Unter gepulster Anregung wurden 55 (44) Moleküle mit ps–Pulsen und 16 (35) Moleküle mit fs–Pulsen in Luft (Argon) angeregt. Die entsprechenden Verteilungen der Gesamtanzahl an emittierten Photonen sind in Abbildung 6.54 (b) und (c) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich $\langle N_{em}^{ges} \rangle$ beim Übergang von kontinuierlicher Anregung zur ps–Anregung um eine Größenordnung verringert, bei einer Verkürzung der Pulslänge auf 380 fs sogar um zwei Größenordnungen. Ein Einfluss von Sauerstoff konnte in keinem der Fälle gefunden werden. Diese drastische Reduzierung der Photostabilität wurde bereits qualitativ in der Zeitspur aus Abbildung 6.43 beobachtet, nachdem an einem Molekül die Anregung von cw auf gepulst ($\tau_p \approx 380$ fs) umgeschaltet wurde.

In den Experimenten des **QDI-6Br** konnte ein ähnlicher Einfluss der Anregungsart und Umgebungsatmosphäre auf die Photostabilitäts–Parameter gefunden werden, weshalb auf eine Darstellung der Verteilungen an dieser Stelle verzichtet werden soll. Die mittlere Gesamtanzahl an emittierten Photonen und die Bleicheffizienzen sind in Tabelle 6.14 zusammengefasst.

Diskussion

Die vorstehend beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass die Photostabilität der Rylendiimide abhängig von den Anregungsbedingungen (Umgebungsatmosphäre, Anregungsart) stark variieren kann und auch innerhalb der homologen Reihe zum Teil sehr unterschiedlich ist. Die mittlere Gesamtanzahl emittierter Photonen $\langle N_{em}^{ges} \rangle$ liegt in einem Bereich von $10^6\text{--}10^9$ und ist zusammen mit der mittleren Photobleichquantenausbeute $\langle Y_{bl} \rangle$ in Tabelle 6.14 aufgeführt.

Im Folgenden sollen mögliche Ursachen für die Unterschiede in der Bleicheffizienz diskutiert werden und welche Modelle zur Beschreibung des Photobleichens angewendet werden können.

Zunächst soll die Rolle von Sauerstoff im Photobleichprozess untersucht werden. Im Falle des Perylendiimid wurde ein starker Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die

6 Untersuchungen an einzelnen Molekülen einer homologen Reihe von Rylendiimiden

Tabelle 6.14: Ergebnisse der Photostabilitäts–Untersuchungen einzelner Rylendiimide in PMMA unter Luft und Argon. Angegeben sind die mittlere Anzahl an emittierten Photonen $\langle N_{em}^{ges} \rangle$ sowie die mittlere Quantenausbeute des Photobleichens $\langle Y_{bl} \rangle$.

Substanz	Anregung	$\langle N_{em}^{ges} \rangle / 10^8$		$\langle Y_{bl} \rangle / 10^{-8}$	
		Luft	Argon	Luft	Argon
PDI	cw	0.06	0.35	16	2.7
	ps ^a	0.03	0.34	31	2.7
TDI	cw	42	–	0.02	–
	ps ^a	0.21	0.19	3.6	4.0
QDI	cw	1.1	–	0.07	–
	ps ^b	0.10	0.13	0.8	0.6
	fs ^c	0.01	0.01	8	8
QDI-6Br	cw	1.2	–	0.07	–
	ps ^b	–	0.26	–	0.31
	fs ^c	0.03	0.05	2.7	1.6

^a $\tau_p \approx 5$ ps. ^b $\tau_p \approx 80$ ps. ^c $\tau_p \approx 380$ fs.

Bleicheffizienz gefunden. Sowohl unter kontinuierlicher, als auch unter gepulster Anregung wird beim Übergang von Argon zu Luft eine Zunahme von $\langle Y_{bl} \rangle$ um etwa eine Größenordnung beobachtet. Es wird vermutet, dass der sehr reaktive Singulett-Sauerstoff 1O_2 ($^1\Delta_g$) in den Photobleichprozess involviert ist und zu einer Oxidation des Fluorophors führt. Die Untersuchungen zur Triplett–Kinetik hatten gezeigt (siehe Abschnitt 6.5.1), dass sowohl die ISC–Rate in den Triplett–Zustand (k_{23}), als auch aus dem Triplett–Zustand heraus ($k_{31} = \tau_T^{-1}$) durch Sauerstoff signifikant beeinflusst wird. Beim Übergang von Argon zu Luft konnte für k_{23} eine Zunahme um eine Größenordnung und für k_{31} eine Zunahme um einen Faktor von ≈ 2 beobachtet werden. Zur Erklärung wurde ein Löschmechanismus angenommen, wobei diffundierende Sauerstoff–Moleküle im Triplett–Grundzustand mit dem PDI im Singulett– (Gl. 6.34) oder Triplett–Zustand (Gl. 6.32) durch Stöße wechselwirken können. In beiden Fällen kann Singulett–Sauerstoff 1O_2 ($^1\Delta_g$) entstehen, der anschließend in einer Folgereaktion mit dem Chromophor irreversibel zu einem Photoprodukt reagiert. Die Anregungsenergie des eingestrahnten Laserlichtes kann dann nicht mehr absorbiert werden [46], so dass die Fluoreszenzintensität irreversibel auf das Hintergrundniveau einbricht. In Abbildung 6.55 sind die möglichen Prozesse anhand eines vereinfachten Energieniveau–Diagramms schematisch dargestellt. Die PDI–Moleküle können sowohl direkt aus dem ersten angeregten Singulett–Zustand ($k_{B,S1}^{Ox}$) als auch indirekt über den

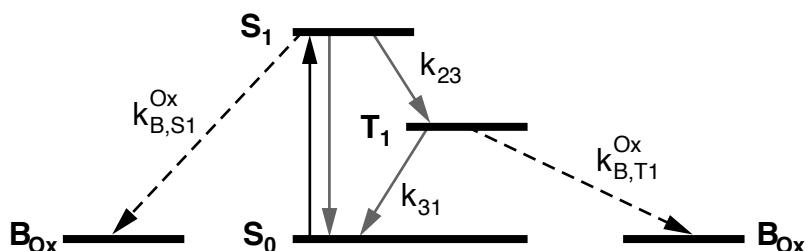


Abbildung 6.55: Vereinfachtes Energieniveau-Diagramm zur Beschreibung der Photobleichprozesse in Anwesenheit von Sauerstoff. Durch die Reaktion von $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) mit einem Farbstoffmolekül im S_1 - oder T_1 -Zustand entsteht $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) (siehe Gleichungen 6.34 bzw. 6.32), der mit dem Molekül zu einem Photoprodukt B_{Ox} reagieren kann ($k_{B,S1}^{Ox}$ bzw. $k_{B,T1}^{Ox}$).

Triplet-Zustand ($k_{B,T1}^{Ox}$) photochemisch modifiziert werden, was zu dem Bleichzustand B_{Ox} führt.

Die beiden nächsthöheren Homologen Terrylendiimid und Quaterrylendiimid zeigen dagegen bei Anregung mit cw-Laserlicht unter Luft eine ausserordentlich hohe Photostabilität ($\langle Y_{bl} \rangle \leq 7 \cdot 10^{-10}$). Sowohl für TDI als auch für QDI kann aus den Experimenten zur Triplet-Kinetik gefolgert werden, dass die Energie des T_1 -Zustandes (relativ zu beiden Singulett-Zuständen) die Bildung von $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) nicht ermöglicht (siehe Tabelle 6.9). Die Wahrscheinlichkeit für den Photobleichprozess nach Abbildung 6.55 ist demnach gering.

Anders verhalten sich TDI und QDI unter *gepulster* Anregung. Obwohl kein Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Bleicheffizienzen zu erkennen war, fand eine drastische Reduzierung der Photostabilität um mehrere Größenordnungen statt. Die Photooxidation kann also nicht der einzige Weg zum Photobleichen sein. In den Fluoreszenzzeitpuren der Rylendiimide konnten in Abhängigkeit der Anregungsbedingungen reversible Übergänge in einen langlebigen Dunkelzustand beobachtet werden, wobei die Verteilungen von An- und Aus-Zeiten mit einem Potenzgesetz beschrieben werden konnten (siehe Abschnitt 6.5.2). Durch die vergleichsweise hohe Lebensdauer des Dunkelzustandes im Bereich von Millisekunden bis Sekunden kann dieser eine reaktive Zwischenstufe im Photobleichprozess darstellen [48, 58]. Schematisch ist dies in Abbildung 6.56 dargestellt, wobei der über D populierte Bleichzustand mit B_D bezeichnet ist.

Im Falle des PDI wurde das Potenzgesetz-Blinken sowohl unter cw als auch gepulster Anregung beobachtet, allerdings ohne einen Unterschied in der Photostabilität er-

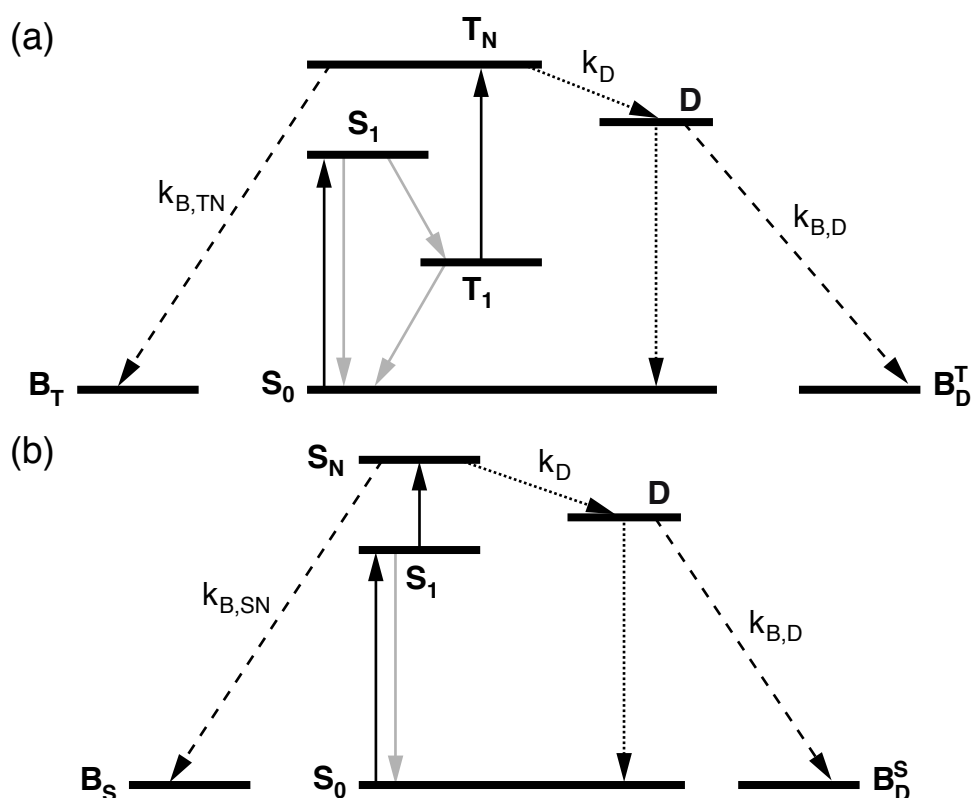


Abbildung 6.56: Vereinfachte Energieniveau-Diagramme zur Beschreibung der Photobleich-Prozesse unter Berücksichtigung eines temporären, langlebigen Dunkelzustandes D als Zwischenzustand, aus dem in einer Folgereaktion ein photochemisch modifiziertes Farbstoffmolekül im Zustand $B_D \neq B_{Ox}$ entstehen kann. Die Population von D kann über höher angeregte (a) Triplett-Zustände T_N oder (b) Singulett-Zustände S_N erfolgen (siehe Abschnitt 6.5.2).

kennen zu lassen. Daher ist ungeklärt, welche Rolle der langlebige Dunkelzustand in dem Bleichprozess des PDI spielt. Es ist wahrscheinlich, dass bei den Experimenten unter Luft (unabhängig von der Anregungsart) bevorzugt Photooxidation stattfindet ($k_{B,S1/T1}^{Ox,PDI} > k_{B,D}^{PDI}$), wohingegen unter Argon $k_{B,D}^{PDI}$ den einzig möglichen Weg zum Photobleichen darstellt. Gleichzeitig bedeutet dies, dass zwei unterschiedliche Bleichzustände existieren ($B_{Ox}^{PDI} \neq B_D^{PDI}$) und B_D^{PDI} vermutlich kein Photoprodukt mit Sauerstoff ist. Die Untersuchungen zum Potenzgesetz-Blinken untermauern diese These, da der Sauerstoff keinen Einfluss auf die Potenzgesetz-Koeffizienten der An-Zeiten hatte, so dass die Besetzung des Dunkelzustandes k_D^{PDI} und damit der anschließende Bleichvorgang $k_{B,D}^{PDI}$ nicht durch Sauerstoff gefördert wird.

Bei den TDI- und QDI-Molekülen dagegen trat das Blinken in den Fluoreszenzzeitspuren nur bei Anregung mit gepulstem Laserlicht auf. Es wird vermutet, dass die Energie

des cw–Laserlichtes nicht ausreicht, um den Dunkelzustand zu besetzen. Erst durch die Anregung mit einer geeigneten Wellenlänge ist eine Population von D über höherenergetische Triplett–Zustände T_N und damit der Photobleichprozess ($k_{B,D}$) möglich. Eine weitere Zunahme der Bleicheffizienz um eine Größenordnung konnte im Fall von QDI beobachtet werden, wenn die Länge der Laserpulse von 80 ps auf 380 fs verkürzt wird. Mit zunehmender Photonendichte pro Puls vergrößert sich auch die Wahrscheinlichkeit höher angeregte Singulett–Zustände S_N zu besetzen, die damit ebenfalls als Zwischenstufen für die Dunkelzustandspopulation dienen können. Untermuert wird dies durch die Ergebnisse der Blink–Kinetik. Beim Übergang von ps– zu fs–Anregung vergrößerten sich die Potenzgesetz–Koeffizienten der An–Zeiten, was gleichbedeutend mit einer Verkürzung der An–Zeiten ist [94]. Der Dunkelzustand wird also bei Anregung mit fs–Pulsen häufiger besetzt, und damit der Photobleichprozess wahrscheinlicher.

Für alle Rylendiimide kann prinzipiell auch das *direkte* Photobleichen aus den höher angeregten T_N – und S_N –Zuständen nicht ausgeschlossen werden. Für beide Prozesse konnten in den durchgeführten Untersuchungen allerdings keine konkreten Hinweise gefunden werden.

Zum Abschluss soll noch kurz auf die unterschiedliche Photostabilität der beiden Quatterylendiimide QDI und QDI-6Br bei Anregung mit fs–Pulsen eingegangen werden. Das bromsubstituierte Derivat emittierte im Mittel ≈ 3 – 5 mal so viele Photonen, bevor der Photobleichprozess eintrat (vgl. Tabelle 6.14). Da in beiden Fällen kein signifikanter Einfluss von Sauerstoff auf die Bleichparameter gefunden wurde, sind vermutlich Ionisierungs–Prozesse aus höher angeregten Zuständen S_N und T_N für das Photobleichen verantwortlich. Da die in bay–Position befindlichen Bromatome des QDI-6Br durch ihren *elektronenziehende* Charakter die Elektronendichte im aromatischen Grundgerüst reduzieren, wird die Wahrscheinlichkeit für eine Ionisierung verringert und damit die Photostabilität gegenüber dem unsubstituierten QDI erhöht.

7

Photophysik und Photochemie der Diade PDI-3Ph-TDI

In diesem Kapitel sollen Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer (EET) in der Diade PDI-3Ph-TDI vorgestellt werden. Der Donor (D) Perylendiimid ist in diesem System über eine starre *p*-Terphenyl-Brücke mit dem Akzeptor (A) Terrylendiimid verbunden (siehe Abbildung 4.1). Die Ensemble-Spektren in Toluol und die geometrische Anordnung der Chromophore relativ zueinander lassen auf Grundlage der Förster-Theorie [149] eine Energietransfer-Effizienz von 0.998 erwarten (siehe Abschnitt 5.1.2).

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels liegt der Schwerpunkt auf dem Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften des DA-Paares mit denen der isolierten Chromophore. Es soll überprüft werden, inwieweit der Akzeptor TDI die Photophysik des Bichromophors bestimmt. Sowohl in zeitaufgelösten Messungen (Antibunching, Fluoreszenzlebensdauer) als auch in Experimenten zur Triplett-Kinetik und zum Potenzgesetz-Blinken wurden kollektive Effekte in der Fluoreszenz beobachtet, die die photophysikalische Dominanz des Akzeptors belegen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Photostabi-

lität der Chromophore in der Diade, wobei die Ergebnisse zusätzliche Informationen zur Aufklärung des Bleichverhaltens der isolierten Rylendiimide liefern sollen.

7.1 Untersuchungen zur Photophysik

7.1.1 Experimente

Alle Messungen wurden mit dem in Kapitel 3 beschriebenen konfokalen Mikroskop durchgeführt, wobei die einzelnen Bichromophore in einem dünnen PMMA-Film ($d \approx 60$ nm) eingebettet waren. Ein Argon/Krypton-Mischgasionenlasers lieferte kontinuierliches (cw) Anregungslicht mit den Wellenlängen 488 nm und 647 nm, um entweder den Donor PDI oder den Akzeptor TDI selektiv adressieren zu können. Für die zeitaufgelösten Experimente wurde ein gepulster Nd:YLF-Laser bei 523 nm ($\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz) verwendet, der es ermöglichte, Donor und Akzeptor gleichzeitig anzuregen (siehe Fußnote 30 auf Seite 225). Unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge und -art wurde die mittlere Lichtleistung vor dem Eintritt in das Mikroskopobjektiv auf 3 μ W eingestellt. Ein Überblick über die entsprechenden mittleren Anregungsintensitäten I_0 im Laserfokus [67], sowie die verschiedenen Kombinationen aus Anregungsfilter, dichroitischem Strahlteiler und Langpassfilter ist in Tabelle 7.1 aufgeführt. Der Detektionsstrahlengang wurde durch einen 50/50 Strahlteilerwürfel in zwei Kanäle aufgeteilt, wobei 50 % der emittierten Photonen zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren auf eine Kombination aus Spektrograph (SpectraPro 300i, Acton Research) und CCD-Kamera (Imager II, LaVision) geleitet wurden. Die andere Hälfte des Fluoreszenzlichtes wurde mit einer SPAD von EG&G detektiert, um die Fluoreszenzphotonen als Funktion der Zeit aufzeichnen zu können. Die Autokorrelationsfunktion (AKF) der Fluoreszenzintensität wurde in einem digitalen Hardware-Korrelator (ALV 5000/E) berechnet, nachdem zuvor das Ausgangssignal der SPAD elektronisch geteilt wurde. Als Detektionseinheit für die zeitaufgelösten Messungen diente ein TCSPC-Modul SPC 630 von Becker und Hickl. Zum einen wurden aus den Zeitdifferenzen zwischen einem detektierten Photon und dem darauf folgenden Laserpuls (invertierter Start/Stop-Modus) die Fluoreszenzabklingkurven gebildet. Zum anderen wurden für die Antibunching-Messungen die Zeitdifferenzen zweier aufeinanderfolgender Photonen bestimmt, indem zwei SPADs in einem Hanbury Brown-Twiss

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Messbedingungen^a.

λ_{ex}/nm	$I_0/(\text{kW}/\text{cm}^2)$	AF	FT	LPF
488	3.9	z488/10	FITC/Cy5	495AELP
647	1.9	z647/10	FITC/Cy5	HQ700
523	3.5	z520/25	FITC/Cy5	532LP

^a Anregungsfilter (AF), Farbteiler (FT) und Langpassfilter (LPF). Bis auf die Langpassfilter 495AELP (*Omega*) und 532LP (*Semrock*) wurden alle optischen Bauteile von der Firma *Chroma Inc.* hergestellt.

Aufbau verwendet wurden, deren Signale zeitlich gegeneinander verzögert waren (siehe Abschnitt 3.3.5).

Um den Einfluss von Sauerstoff auf die photophysikalischen Parameter zu untersuchen, wurden die Experimente sowohl unter Luft als auch unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

7.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der hohen Energietransfer-Effizienz in der Diade wird erwartet, dass der Akzeptor TDI die photophysikalischen Eigenschaften bestimmt und sich die Bichromophore wie einzelne Emitter verhalten. Um dies zu überprüfen, wurden Antibunching-Messungen unter gepulster Anregung mit Laserlicht der Wellenlänge 523 nm durchgeführt. Es wurden die gleichen Geräteeinstellungen wie bei den Experimenten an den isolierten Rylendiimiden verwendet (siehe Abschnitt 6.1).

In Abbildung 7.1 (a) ist die Verteilung der Zeitdifferenzen zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Photonen eines PDI-3Ph-TDI-Moleküls unter Argon dargestellt. Das Histogramm zeigt das typische Antibunching-Verhalten bei gepulster Anregung, bei dem der Zentral-Peak (also die Anzahl an 2-Photonen-Ereignissen, die während eines Laserpulses detektiert wurden) zum Zeitpunkt $\tau = 0$ ns nahezu verschwindet (vgl. Abbildung 6.1 (a)). Die Satelliten-Peaks, die durch alle anderen Photonen-Paare gebildet werden, erscheinen bei einem Vielfachen des Pulsabstandes von 25 ns.

Die gesamte Verteilung lässt sich gut mit einer Funktion gemäß Gl. 6.3 beschreiben (durchgezogene Linie), aus der die Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} des emittierenden Chromophors extrahiert werden kann. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer von insgesamt 53 Diaden-Moleküle in PMMA unter Argon ist in Abbildung 7.1 (b) dar-

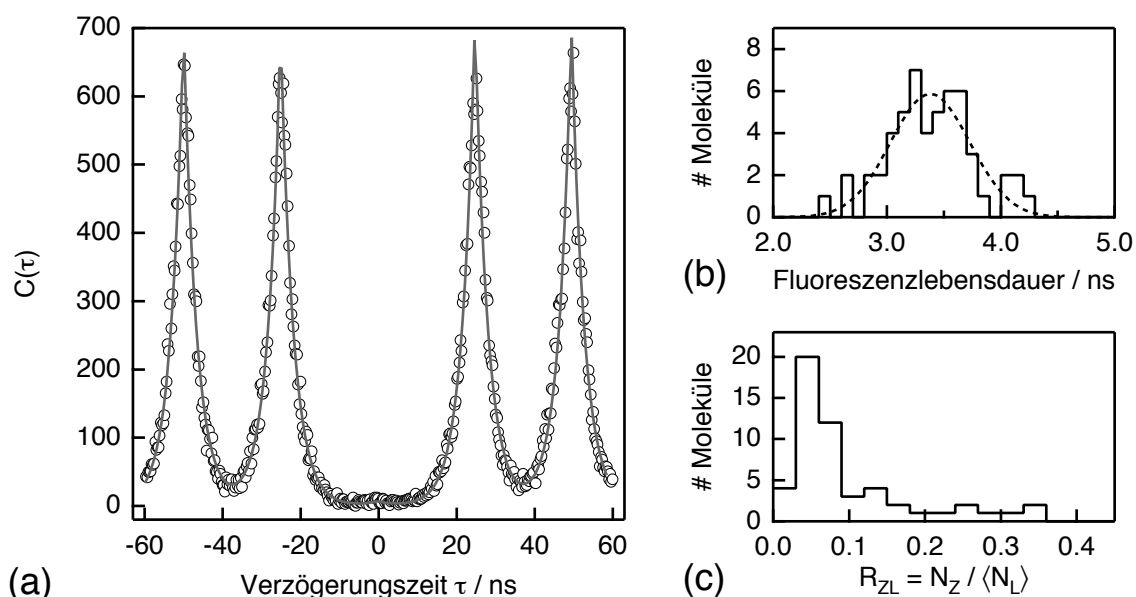


Abbildung 7.1: (a) Histogramm der Zeitdifferenzen zweier aufeinanderfolgender Photonen eines PDI-3Ph-TDI-Moleküls unter Argon. Das Antibunching der Diade zeigt sich in dem Verschwinden des Peaks bei $\tau = 0$ ns. Die durchgezogene Linie beschreibt eine Anpassung nach Gl. 6.3. (b) Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer für insgesamt 53 Moleküle mit einem Maximum bei $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.4 \pm 0.4)$ ns (Argonatmosphäre). An das Histogramm wurde eine Gauss-Funktion angepasst (gestrichelte Linie). (c) Verteilung von R_{ZL} (Gl. 6.1) für 53 Moleküle mit einem Mittelwert von $\langle R_{ZL} \rangle = 0.1 \pm 0.08$.

gestellt. Das Histogramm kann durch eine Gauss-Funktion mit einem Maximum bei $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.4 \pm 0.4)$ ns angepasst werden, was gut mit dem Wert der mittleren Fluoreszenzlebensdauer des isolierten TDI²⁹ in PMMA übereinstimmt.

Für multichromophore Systeme lässt sich aus dem Verhältnis R_{ZL} nach Gl. 6.1 (nähere Erläuterungen siehe an entsprechender Stelle im Text) die Anzahl der Chromophore abschätzen, die gleichzeitig fluoreszieren [236]. Die Verteilung von R_{ZL} der insgesamt 53 untersuchten Bichromophore ist in Abbildung 7.1 (b) gezeigt. Die Werte liegen alle unterhalb von 0.5, dem Erwartungswert für zwei unabhängig voneinander emittierende Chromophore. Es wird also mit einer hohen Wahrscheinlichkeit pro anregendem Laserpuls maximal ein Fluoreszenzphoton detektiert, so dass sich die einzelnen PDI-3Ph-TDI-Moleküle unter diesen Anregungsbedingungen als Einzel-Photonenquellen verhalten. Die Verbreiterung der Verteilung von R_{ZL} im Vergleich zu der des isolierten PDIs (siehe Abbildung 6.1 (d)) kann durch ein generell geringeres SNR erklärt

²⁹ $\langle \tau_{fl}^{TDI,Argon} \rangle = (3.3 \pm 0.2)$ ns.

werden, da in der Diade der Akzeptor TDI mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $Y_{fl} \approx 0.73$ der fluoreszierende Chromophor ist.

Mit einer Wahrscheinlichkeit von $p(DA) = 0.00023^{30}$ findet bei Bestrahlung mit 523 nm durch die geringe Absorptionswahrscheinlichkeit des TDI bei dieser Wellenlänge eine Doppelanregung statt, so dass sich Donor und Akzeptor gleichzeitig im ersten angeregten Singulett-Zustand befinden und eine Zwei-Photonen-Emission theoretisch möglich wäre. Allerdings zeigten detaillierte Untersuchungen von B. Fückel zum kontrollierten Energietransfer in der Diade [237], dass bei gleichzeitiger Anregung von PDI und TDI effiziente Singulett-Singulett-Annihilation (SSA) stattfindet [238]. Demnach sollte es keinen Beitrag einer Zwei-Photonen-Emission zum Verhältnis R_{ZL} nach einer Doppelanregung geben.

Ein typisches Einzelmolekül-Fluoreszenzspektrum von PDI-3Ph-TDI in PMMA ist in Abbildung 7.2 gezeigt, wobei die Fluoreszenzphotonen über einen Zeitraum von 75 s integriert wurden. In der eingefügten Grafik ist die gleichzeitig aufgenommene Fluoreszenzzeitspur mit einer zeitlichen Auflösung von 100 ms dargestellt. Nach der Anregung des Donors PDI mit cw-Laserlicht der Wellenlänge 488 nm (grauer Balken) wird ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors TDI detektiert, was aufgrund der hohen Energietransfer-Effizienz auch erwartet wird. Zusätzlich können längere Dunkelphasen in der Fluoreszenz beobachtet werden, bei denen sich das gesamte Donor-Akzeptor-Molekül in einem nichtfluoreszierenden Zustand befindet. Obwohl beide Chromophore noch intakt sind, verschwindet die Fluoreszenz während der Auszeiten vollständig, was auf ein kollektives Verhalten hindeutet.

Die Fluoreszenz des Donors PDI konnte in $\approx 30\%$ der Fälle (cw-Anregung) beobachtet werden, nachdem der Akzeptor photochemisch modifiziert wurde. Erstaunlicherweise scheint das PDI im Vergleich zu TDI bevorzugt zu bleichen, obwohl die Anregungsenergie mit einer mittleren Rate³¹ von $\langle k_{EET}^{DA} \rangle = 3.2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ quasi instantan auf den Akzeptor übertragen wird [239, 240]. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Ergebnissen der Photostabilitäts-Untersuchungen an den isolierten Farbstoffmolekülen (siehe Abschnitt 6.5.3). Es zeigte sich, dass Perylendiimid um zwei bis drei Größenord-

³⁰ Wahrscheinlichkeit für eine Doppelanregung: $p(DA) = (k_{12}^{PDI}/v_{rep}) \cdot (k_{12}^{TDI}/v_{rep})$ mit den Anregungsraten $k_{12}^{PDI} \approx 2.2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$, $k_{12}^{TDI} \approx 1.7 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ und der Puls-Repetitionsrate $v_{rep} = 40 \text{ MHz}$.

³¹ Die EET-Raten wurden bei kryogenen Temperaturen ($T = 1.4 \text{ K}$) direkt aus der Linienbreite der Nullphononenlinie der Donor-Anregungsspektren bestimmt [239].

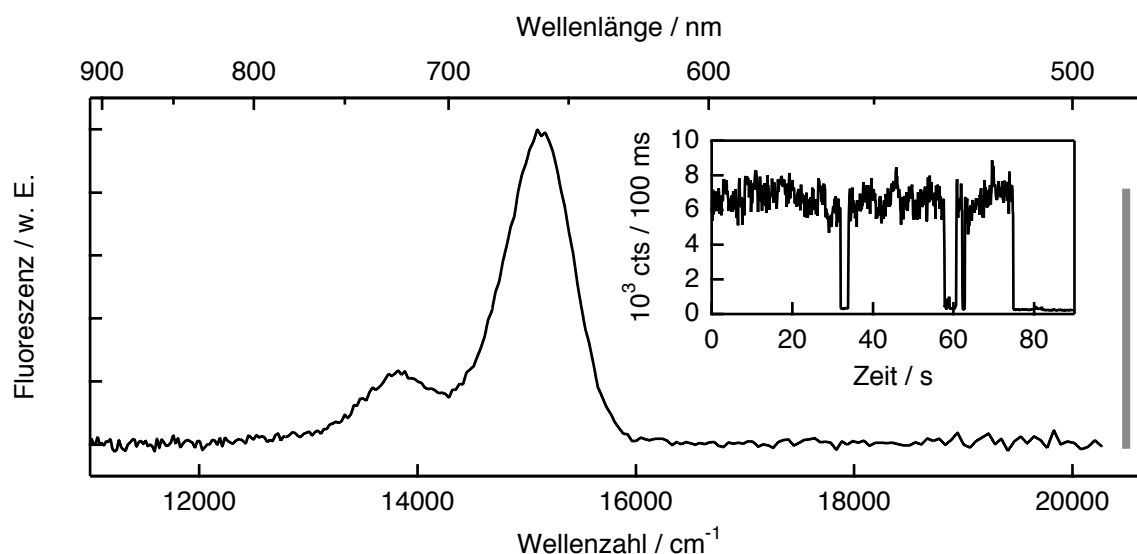


Abbildung 7.2: Fluoreszenzspektrum eines einzelnen PDI-3Ph-TDI-Moleküls in PMMA unter Luft bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 488$ nm (grauer Balken) (Integrationszeit = 75 s). Der elektronische Energietransfer ist so effizient, dass ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors TDI zu beobachten ist. Die eingefügte Grafik zeigt die korrespondierende Fluoreszenzzeitenspur mit einer Zeitauflösung von 100 ms. Es werden kollektive Aus-Zeiten im Bereich von Millisekunden bis Sekunden beobachtet, die keinen Einfluss auf die spektrale Position haben.

nungen schneller photochemisch modifiziert wird als Terrylendiimid. Eine detaillierte Betrachtung der Photostabilität des DA-Paares wird in Abschnitt 7.2 vorgenommen.

Eine geringe Anzahl an Molekülen zeigte gar keine Akzeptor-Fluoreszenz. Unmittelbar nach dem Einschalten des Anregungslichtes wurde ausschließlich Donor-Fluoreszenz beobachtet, was vermuten lässt, dass in diesen Fällen während der Synthese kein Akzeptor angebunden wurde. Diese isolierten PDI-Moleküle (eventuell mit einem *p*-Terphenyl-Rest verbunden) sind somit für den Prozentsatz von ≈ 5 % an PDI-Fluoreszenz in den Lösungsspektren verantwortlich (siehe Abbildung 5.2).

Die unterschiedliche Photostabilität von Donor und Akzeptor konnte sehr gut zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer ausgenutzt werden. Die einzelnen Diaden wurden dabei mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 523 nm angeregt, bei der sowohl Donor als auch Akzeptor absorbieren (siehe Abbildung 5.9). Nach dem Photobleichen des Donors PDI, erlaubte die geringe Absorptionswahrscheinlichkeit des TDI bei dieser Wellenlänge von ≈ 10 % (verglichen mit PDI bei 523 nm) eine direkte Anregung des Akzeptors. Da in beiden Fällen ausschließlich TDI-Fluoreszenz detektiert wurde,

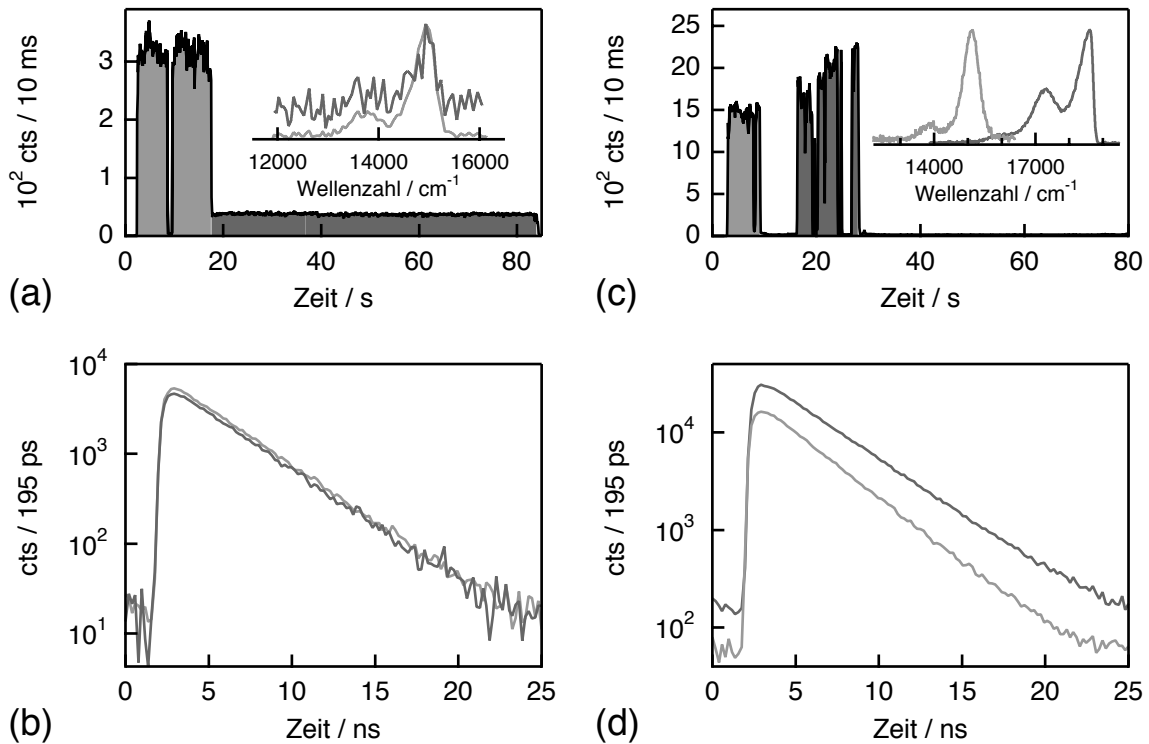


Abbildung 7.3: Fluoreszenzzeitpuren und –abklingkurven zweier DA-Moleküle in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $\tau_p \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). (a,b) Nach 19 s bleicht der Donor PDI, gefolgt von einer direkten Anregung des Akzeptor TDI für weitere 66 s. In beiden Fällen stammt die Fluoreszenz ausschließlich vom Akzeptor TDI (siehe Fluoreszenzspektren). Aus den Fluoreszenzabklingkurven (vgl. Grau-Kodierung), die $1.2 \cdot 10^5$ (PDI intakt) und $1.1 \cdot 10^5$ Photonen (PDI geblichen) enthalten, kann für beide Zeitbereiche eine Fluoreszenzlebensdauer von 3.2 ns ermittelt werden. (c,d) Nach 9 s bleicht der Akzeptor TDI, gefolgt von der PDI-Fluoreszenz im Bereich von 16–28 s. Die Fluoreszenzlebensdauer nimmt dabei von 3.3 ns auf 3.7 ns zu.

konnte so die Fluoreszenzlebensdauer des Donor-Akzeptor-Paares mit und ohne Energietransfer zum TDI bestimmt werden.

Eine typische Fluoreszenzzeitspur dieses Experiments ist in Abbildung 7.3 (a) dargestellt. Nachdem der Donor PDI nach 19 s irreversibel geblichen war (hellgrauer Bereich), wurde der Akzeptor direkt angeregt und die TDI-Fluoreszenz für weitere 66 s detektiert (dunkelgrauer Bereich). Es wurde darauf geachtet, dass die Photonen wegen der geringeren Anregungsrate bei direkter TDI-Anregung entsprechend länger aufgezeichnet wurden. Die korrespondierenden Fluoreszenzabklingkurven, die nur aus dem Signal während der An-Phasen berechnet wurden, sind in gleicher Graustufen-Kodierung in Abbildung 7.3 (b) dargestellt und enthalten insgesamt $1.2 \cdot 10^5$ Photonen bei intaktem PDI sowie $1.1 \cdot 10^5$ Photonen für den Bereich der direkten TDI-Anregung.

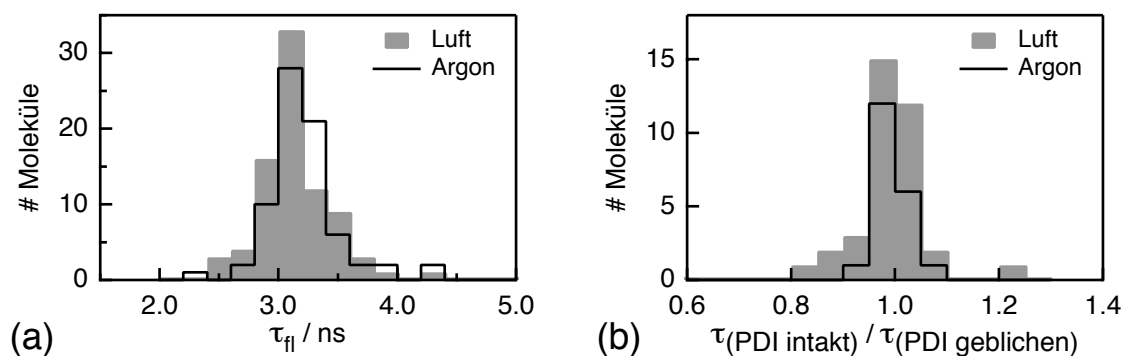


Abbildung 7.4: (a) Verteilung der Fluoreszenzlebensdauer von intaktem PDI-3Ph-TDI in PMMA unter Luft und Argon ($\lambda_{ex} = 523$ nm, $\tau_P \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). Die Mittelwerte betragen $\langle \tau_{fl}^{DA, Luft} \rangle = (3.1 \pm 0.2)$ ns und $\langle \tau_{fl}^{DA, Argon} \rangle = (3.2 \pm 0.2)$ ns. (b) Verhältnis der Fluoreszenzlebensdauern des DA-Paares unter Luft und Argon vor und nach dem Bleichen des Donors PDI.

Beide Zerfallskurven lassen sich im abfallenden Teil von 4–25 ns mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben (*tail fit*), was jeweils eine Fluoreszenzlebensdauer von 3.2 ns liefert. Die ähnliche Anzahl an Photonen pro Abklingkurve gewährleistete, dass der bei der Anpassung verwendete *Least-Squares* Fit-Algorithmus eine vergleichbare Genauigkeit lieferte. Gleichzeitig aufgenommene Fluoreszenzspektren (siehe eingefügte Grafik in Abbildung 7.3 (a)) bestätigen, dass die Fluoreszenzphotonen ausschließlich vom Akzeptor TDI stammen. In den meisten Fällen konnte nahezu kein Unterschied in den Fluoreszenzabklingkurven vor und nach dem Photobleichen des Donors PDI festgestellt werden.

Abbildung 7.4 (a) zeigt das Histogramm aller Fluoreszenzlebensdauern des DA-Paares in PMMA unter Luft und Argon, unabhängig von dem Anregungspfad zur Population des ersten angeregten Singulett-Zustandes des Akzeptors. Die Verteilungen und die mittlere Fluoreszenzlebensdauer der Diade von (3.1 ± 0.2) ns unter Luft und (3.2 ± 0.2) ns unter Argon stimmen gut mit den Werten des isolierten TDI³² überein (siehe Abschnitt 6.4.2). Berechnet man darüber hinaus das Verhältnis der Fluoreszenzlebensdauern vor und nach dem Bleichen von PDI, erhält man eine Verteilung der Werte um 1, wie es in Abbildung 7.4 (b) veranschaulicht ist. Somit wird die Photophysik des Donor-Akzeptor-Paares auf einer ps/ns-Zeitskala durch den Akzeptor TDI dominiert.

Untersuchungen an einem ähnlichen DA-Paar PDI-7Ph-TDI (PDI und TDI sind über eine gewinkelte Heptaphenyl-Gruppe miteinander verknüpft), welches eine um den

³² $\langle \tau_{fl}^{TDI, Luft} \rangle = (3.1 \pm 0.2)$ ns, $\langle \tau_{fl}^{TDI, Argon} \rangle = (3.3 \pm 0.2)$ ns.

Faktor ≈ 10 geringere Energietransfer-Effizienz besitzt, zeigten, dass sich die Fluoreszenzabklingkurven vor und nach dem Bleichen des Donors PDI im Anstieg der Zerfallskurven unterschieden. Durch eine Vergleichsroutine der Abklingkurven im ansteigenden Teil konnte so eine mittlere Energietransfer-Rate von $\langle k_{ET}^{DTA} \rangle = 1.2 \cdot 10^{10}$ bestimmt werden [240, 241]. Im Falle der Diade PDI-3Ph-TDI konnte dieses Auswerteverfahren aufgrund der hohen Energietransfer-Rate nicht angewendet werden.

In etwa 10 % der Fälle (gepulste Anregung) konnte Donor-Fluoreszenz beobachtet werden, nachdem der Akzeptor TDI photochemisch modifiziert worden war. In Abbildung 7.3 (c) und (d) ist dieses Verhalten anhand einer Fluoreszenzzeitspur bzw. den korrespondierenden Fluoreszenzabklingkurven veranschaulicht. Nach dem Photobleichen des Akzeptors nimmt die Fluoreszenzlebensdauer von 3.3 ns auf 3.7 ns zu, und in den parallel aufgenommenen Fluoreszenzspektren (eingefügte Grafik in Abbildung 7.3 (c)) kann zwischen TDI- und PDI-Fluoreszenz unterschieden werden. Anhand der Fluoreszenzlebensdauer lassen sich die Fluoreszenzphotonen also eindeutig dem Donor oder Akzeptor zuordnen. Dies wurde für die weiter unten beschriebene Analyse des Potenzgesetz-Blinken notwendig, da die Fluoreszenzspektren auf einer Millisekunden-Zeitskala nicht mit ausreichender Genauigkeit detektiert werden konnten.

Weitere Hinweise auf die photophysikalische Dominanz des Akzeptors sollten die Untersuchungen zur Triplett-Kinetik liefern, bei denen einzelne PDI-3Ph-TDI-Moleküle mit cw-Laserlicht der Wellenlänge 488 nm angeregt wurden. Abbildung 7.5 (a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines DA-Paares, wobei im oberen Teil die komplette Fluoreszenzzeitspur mit einer Zeitauflösung von 20 ms und im unteren Teil ein Ausschnitt der gleichen Zeitspur mit einer Bin-Zeit von 100 μ s dargestellt ist. Neben dem Potenzgesetz-Blinken auf einer Zeitskala von Millisekunden bis Sekunden, das im Anschluss an die Triplett-Kinetik besprochen wird, sind kollektive Aus-Zeiten im Mikrosekunden-Bereich zu erkennen, die durch reversible Übergänge in den Triplett-Zustand eines der beiden Chromophore verursacht werden. Die Population des T_1 -Zustandes von PDI ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da die Energietransfer-Rate bereits um einen Faktor von ≈ 1000 größer als die Fluoreszenzrate ist. Um zu überprüfen, ob es sich bei den Aus-Zeiten ausschließlich um Übergänge in den Triplett-Zustand des Akzeptors handelt, wurden simultan zu den Fluoreszenzzeitspuren Autokorrelationsfunktionen aufgenommen, aus denen durch Anpassung

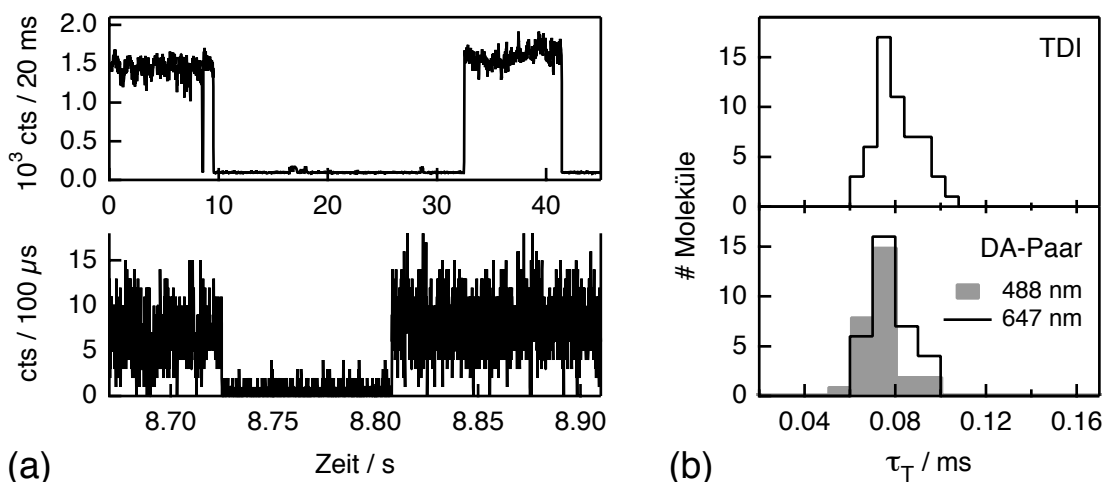


Abbildung 7.5: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-3Ph-TDI-Moleküls in PMMA unter Argon ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$, cw). Während der obere Teil die komplette Fluoreszenzzeitspur mit einer Zeitaufösung von 20 ms zeigt, ist im unteren Teil ein Ausschnitt der gleichen Zeitspur mit einer Bin-Zeit von 100 μs dargestellt. In beiden Fällen sind reversible Einbrüche der Fluoreszenzintensität auf das Hintergrundniveau zu beobachten. (b) Verteilung der Triplettlebensdauer einzelner DA-Moleküle in PMMA unter Argon (unterer Teil), angeregt mit Laserlicht der Wellenlängen 488 nm und 647 nm. Zum Vergleich ist die Verteilung des isolierten TDI unter Argon im oberen Teil dargestellt. Sowohl das Maximum als auch die Breite der Verteilung stimmen gut mit den Werten des isolierten TDI überein.

nach Gl. 6.22 die Triplet-Lebensdauer $\tau_T^{DA,488}$ der Diade bestimmt werden konnte. Zum Vergleich wurden die Triplet-Lebensdauern $\tau_T^{DA,647}$ bei direkter Anregung des Akzeptors TDI mit der Wellenlänge 647 nm gemessen.

Im unteren Teil von Abbildung 7.5 (b) sind die Histogramme der Triplet-Lebensdauer von insgesamt 28 PDI-3Ph-TDI-Molekülen bei 488 nm (graue Kurve) und 30 Molekülen bei 647 nm (durchgezogene Kurve) unter Argon dargestellt. Es wird deutlich, dass die Triplet-Lebensdauer des DA-Paares mit den Maxima der Verteilungen bei $\langle \tau_T^{DA,488} \rangle = (74 \pm 10) \mu\text{s}$ und $\langle \tau_T^{DA,647} \rangle = (77 \pm 10) \mu\text{s}$ unabhängig von der eingestrahelten Anregungswellenlänge ist. Weiterhin zeigt ein Vergleich mit der Verteilung des isolierten TDI³³ unter Argon (oberer Teil von Abbildung 7.5 (b)), dass die Triplet-Kinetik des Bichromophors durch den Akzeptor bestimmt wird. Bei geringerer Energietransfer-Effizienz sollte sich das Verhältnis zugunsten Donor-bestimmter Aus-Zeiten verschieben.

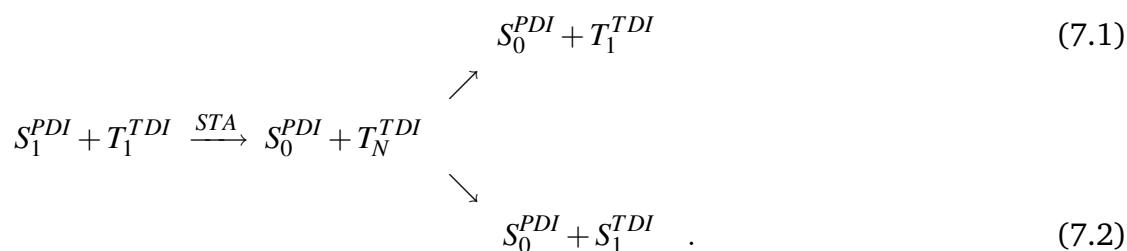
Für ein detaillierteres Verständnis der Triplet-Kinetik dieses bichromophoren Systems

³³ $\langle \tau_T^{TDI,Argon} \rangle = (80 \pm 10) \mu\text{s}$.

wurde die Fluoreszenz ein und desselben Donor-Akzeptor-Paares nach Anregung mit zwei verschiedenen Wellenlängen detektiert. Hierzu wurden die Bichromophore zunächst mehrere Sekunden mit Laserlicht der Wellenlänge 647 nm (direkte Anregung von TDI) und anschließend mit Licht der Wellenlänge 488 nm bestrahlt. Es wurde immer mit der direkten Anregung des Akzeptors begonnen, um sicher zu gehen, dass nur intakte Diaden untersucht wurden. Der Wechsel der Anregungswellenlänge wurde bei geschlossenem *shutter* Sh vorgenommen (siehe Abbildung 3.4). Eine typische Fluoreszenzzeitkurve dieser sequentiellen Zwei-Farben-Anregung mit einer Integrationszeit von 10 ms ist in Abbildung 7.6 (a) dargestellt. Die niedrigere Fluoreszenzintensität unter Donor-Anregung lässt sich im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Anregungsraten k_{12} bei gleicher Anregungsleistung von $P_0 = 3 \mu\text{W}$ erklären (vgl. Tabelle 6.7).

Insgesamt wurden auf diese Art und Weise 12 PDI-3Ph-TDI-Moleküle unter Argon untersucht. In Abbildung 7.6 (b) sind die Triplett-Lebensdauern, die bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 647 \text{ nm}$ gemessen wurden, als Funktion der Triplett-Lebensdauern bei $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ aufgetragen. Somit entspricht jeder Datenpunkt einem einzelnen Donor-Akzeptor-Molekül. Es ist eine starke positive Korrelation der beiden Größen zu erkennen, die durch einen Pearson-Korrelationskoeffizienten (Gl. 6.13) von $r = 0.85$ quantifiziert werden kann. Die Irrtumswahrscheinlichkeit (Gl. 6.14) von 0.0008 schließt eine zufällige Korrelation aus. Innerhalb der Fehlergrenzen liegen fast alle Werte auf einer Geraden mit Steigung 1 (gestrichelte Linie), die eine ideale Korrelation darstellt. Bei genauerer Betrachtung des Korrelationsplots stellt man fest, dass 67 % der Datenpunkte oberhalb der Geraden liegen. Dies bedeutet, dass die Triplett-Lebensdauer des DA-Paares bei Anregung mit 488 nm tendenziell kürzer ist als bei Anregung mit 647 nm. Diese Beobachtung blieb bei der Betrachtung der Verteilungen in Abbildung 7.5 verborgen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in der Diade PDI-3Ph-TDI kollektive Auszeiten im Mikrosekunden-Bereich auftreten, die durch Übergänge in den Triplett-Zustand des Akzeptors TDI verursacht werden. Da während dieser Dunkelperioden keine Donor-Fluoreszenz beobachtet wird, muss diese effizient durch den Akzeptor im T_1 -Zustand gelöscht werden. Dieser Prozess wird als Singulett-Triplett-Annihilation (STA) [168] bezeichnet und kann durch folgendes Schema beschrieben werden



Befindet sich der Donor PDI im ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 und der Akzeptor TDI im Triplett-Zustand T_1 , so wird die Anregungsenergie des PDI strahlungslos auf das TDI übertragen und zur Population der höher angeregten Triplett-Zustände T_N

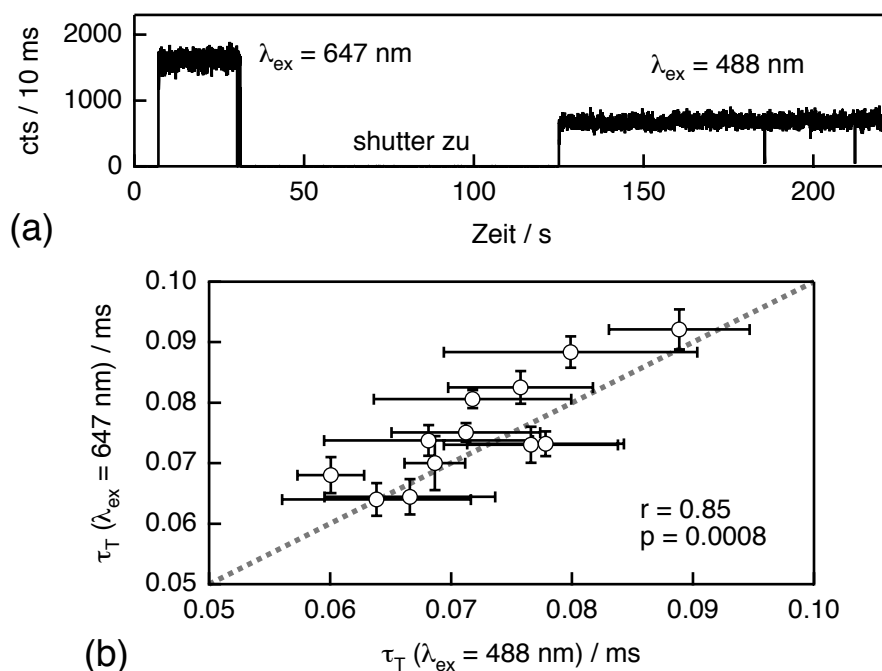


Abbildung 7.6: (a) Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität eines einzelnen PDI-3Ph-TDI-Moleküls in PMMA unter Argon, wobei im Bereich von 7–30 s eine Anregungswellenlänge von 647 nm und im Bereich von 125–220 s eine Anregungswellenlänge von 488 nm verwendet wurde. In beiden Fällen betrug die Anregungsleistung $P_0 = 3 \mu\text{W}$. (b) Korrelation der Triplettlebensdauern einzelner DA-Moleküle unter Argon: Jeder Kreis repräsentiert ein Molekül, das sowohl mit einer Wellenlänge von 488 nm (Abszisse) als auch 647 nm (Ordinate) angeregt wurde. Es ist wie erwartet eine starke positive Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.85$ zu beobachten. Die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Korrelation beträgt nur 0.0008 und kann somit ausgeschlossen werden. Die gepunktete Linie mit der Steigung 1 soll eine ideale Korrelation verdeutlichen.

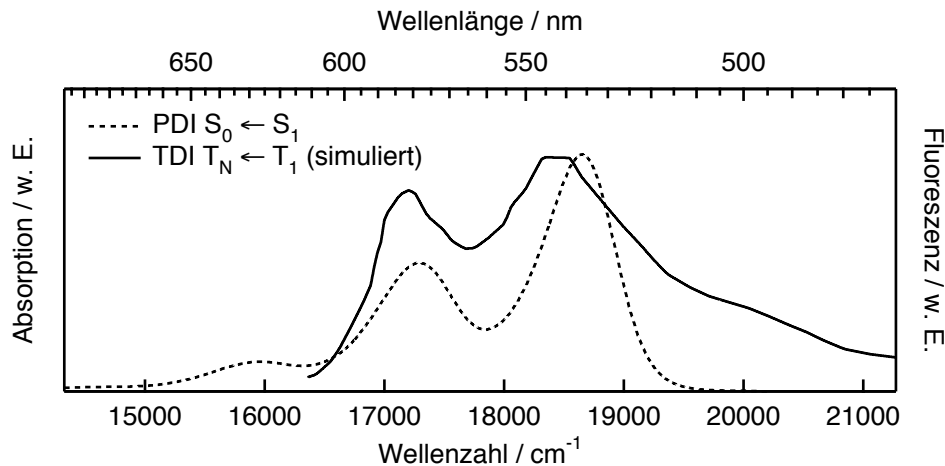


Abbildung 7.7: Spektraler Überlapp des PDI-Fluoreszenzspektrums in Toluol ($S_0 \leftarrow S_1$) mit einem simulierten $T_N \leftarrow T_1$ -Absorptionsspektrum von TDI (nach [231], nähere Erläuterungen siehe Text). Demnach kann eine effiziente STA stattfinden, wenn sich der Akzeptor TDI im Triplett-Zustand befindet.

verwendet. Aus den T_N -Zuständen kann der TDI-Chromophor entweder durch strahlungslose Relaxation in den T_1 -Zustand (Gl. 7.1) oder durch umgekehrtes Intersystemcrossing (*reverse intersystem crossing*, RISC) in den S_1 -Zustand zurückkehren (Gl. 7.2). Letzteres wird durch die Verkürzung der Triplett-Lebensdauer bei Anregung mit 488 nm im Vergleich zu 647 nm bestätigt, da durch die Population der T_N -Zustände weitere strahlungslose Kanäle zur Depopulation des Triplett-Unterraums entstehen. Bei Anregung mit 647 nm findet natürlich kein Energietransfer statt, und die Energie des Laserlichts alleine reicht offensichtlich nicht aus, um einen $T_N \leftarrow T_1$ -Übergang mit anschließendem RISC zu induzieren.

Für eine effiziente STA im Rahmen der Förster-Theorie [149] ist ein spektraler Überlapp des $S_0 \leftarrow S_1$ -Spektrums von PDI mit dem Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum von TDI notwendig. Zur Überprüfung dieser Bedingung wurde ein $T_N \leftarrow T_1$ -Spektrum simuliert (siehe Abschnitt 6.5.2), das in Abbildung 7.7 dargestellt ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass das PDI-Fluoreszenzspektrum fast vollständig mit dem $T_N \leftarrow T_1$ -Spektrum des TDI überlappt, so dass effiziente STA stattfinden sollte. Von besonderer Bedeutung ist dieses Ergebnis für die Interpretation zur Entstehung des Potenzgesetz-Blinkens der isolierten TDI-Moleküle im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Es wurde festgestellt, dass, im Gegensatz zur cw-Anregung mit 647 nm, bei gepulster Anregung mit 523 nm die TDI-Moleküle plötzlich Potenzgesetz-Blinken zeigten (siehe Abschnitt 6.5.2). Durch die energetische Eingrenzung eines $T_N \leftarrow T_1$ -Übergangs auf

7 Photophysik und Photochemie der Diade PDI-3Ph-TDI

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Ensemble-Auswertung zur Blink-Kinetik von PDI-3Ph-TDI in PMMA ($\lambda_{ex} = 488$ nm, cw). Angegeben sind die Potenzgesetz-Koeffizienten m_{an} und m_{aus} der An- bzw. Aus-Zeiten unter Luft und Argon. Alle Werte wurden mit der MLE-Methode ermittelt (Gl. 6.41).

Fluoreszierender Chromophor	Luft		Argon	
	m_{an}	m_{aus}	m_{an}	m_{aus}
TDI (PDI intakt)	1.18 ± 0.02	1.32 ± 0.04	1.17 ± 0.02	1.28 ± 0.03
PDI (TDI geblichen)	1.23 ± 0.02	1.33 ± 0.04	– ^a	– ^a

^a Es konnte keine ausreichende Anzahl an Blink-Ereignissen aus den Zeitspuren extrahiert werden.

einen Bereich von 470–610 nm ist es demnach sehr wahrscheinlich, dass die höher angeregten T_N -Zustände durch eine Anregungswellenlänge von 523 nm populiert werden und somit als Zwischenstufe für die Bildung des langlebigen Dunkelzustandes D dienen können (siehe Abbildung 6.49 (a)).

In Analogie zu den isolierten Rylendiimiden konnte auch bei den einzelnen Donor-Akzeptor-Paaren das Potenzgesetz-Blinken auf einer Zeitskala von Millisekunden bis Sekunden beobachtet werden. Zum einen traten bei Anregung des Donors PDI mit kontinuierlichem Laserlicht von 488 nm *kollektive* Aus-Phasen in der Fluoreszenz des Akzeptors TDI auf (siehe Abbildung 7.2). Zum anderen setzte das Potenzgesetz-Blinken auch während der Donor-Fluoreszenz ein, nachdem eine photochemische Modifikation des Akzeptors stattgefunden hatte. Aus den Fluoreszenzintensitäts-Zeitspuren wurden gemäß Abschnitt 6.5.2 die Aufenthaltsdauern im An- bzw. Aus-Zustand extrahiert und die Ensemble-Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t_{an/aus})$ aller An/Aus-Zeiten berechnet. Die Verteilungen sind in Abbildung 7.8 dargestellt und folgen sowohl für die Akzeptor-Fluoreszenz (Teil (a)) als auch für die Donor-Fluoreszenz (Teil (b)) einem Potenzgesetz (Gl. 6.37), was durch die Anpassung einer Geraden im doppellogarithmischen Raum nach Gl. 6.40 (durchgezogene Linie) visualisiert ist. Die charakteristischen Potenzgesetz-Koeffizienten $m_{an/aus}$ wurden mittels der MLE-Methode (Gl. 6.41) bestimmt [96] und sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Koeffizienten liegen in einem Bereich von $m_{an} \approx 1.2$ und $m_{aus} \approx 1.3$ und zeigen keinen Einfluss der Umgebungsatmosphäre.

Aus den Untersuchungen an den isolierten Chromophoren, die ähnliche Potenzgesetz-Koeffizienten lieferten (vgl. Tabelle 6.12), ergaben sich deutliche Hinweise darauf, dass die Population der langlebigen Dunkelzustände über höher angeregte Triplett-

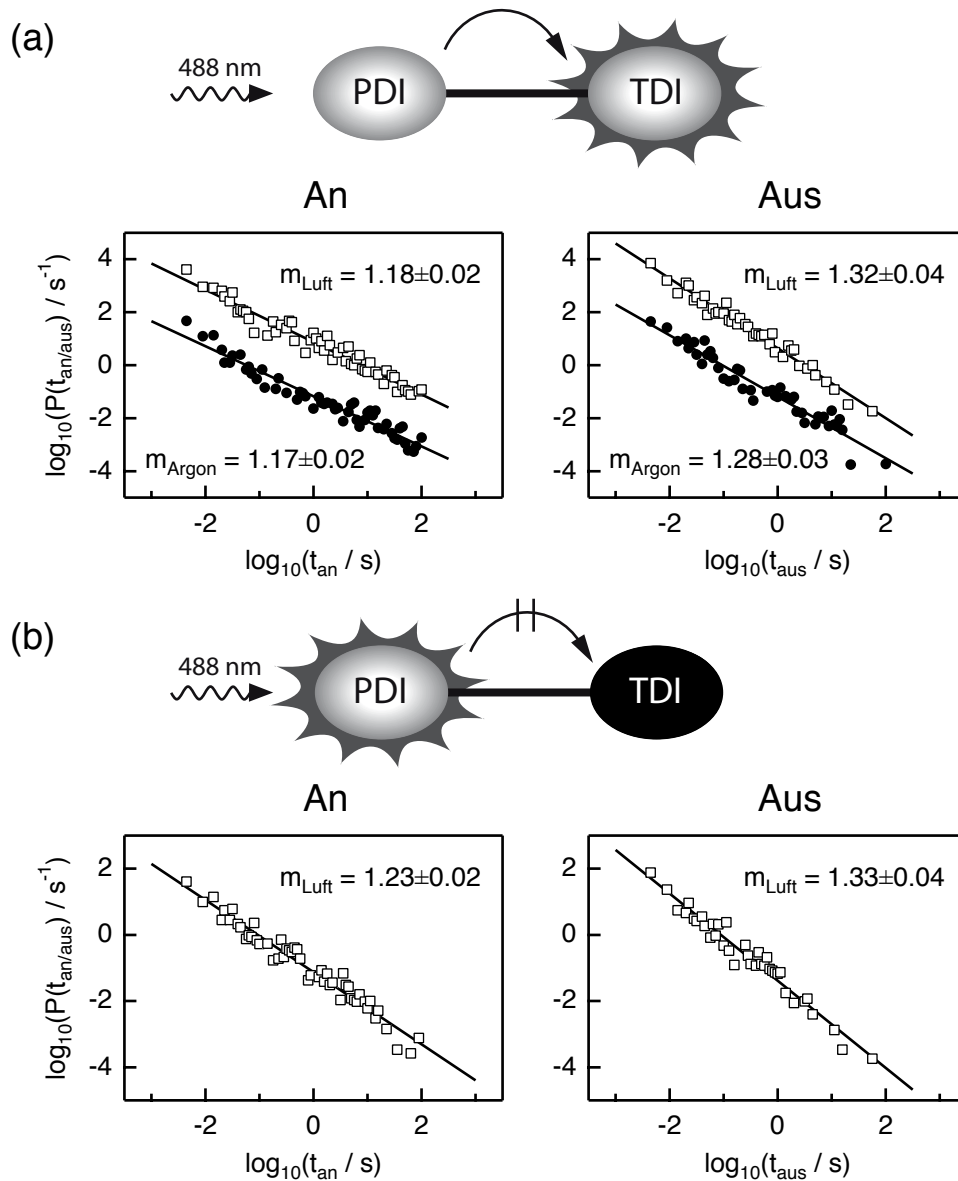
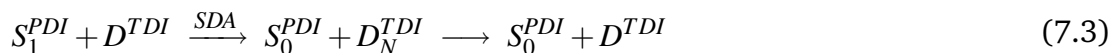


Abbildung 7.8: (a) Ensemble-Verteilungen der An- und Aus-Zeiten von 17 (24) PDI-3Ph-TDI-Molekülen in Luft (Argon) unter cw-Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$). Die Fluoreszenzphotonen stammen ausschließlich vom Akzeptor TDI. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen unter Luft (\square) mit einem vertikalen *offset* versehen. (b) Ensemble-Verteilungen der An- und Aus-Zeiten von 9 PDI-3Ph-TDI-Molekülen in Luft unter cw-Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$). Die Fluoreszenzphotonen stammen ausschließlich vom Donor PDI, nachdem der Akzeptor photochemisch modifiziert wurde. Zur Visualisierung der Potenzabhängigkeit sind die LS-Anpassungen nach Gl. 6.40 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die angegebenen Potenzgesetz-Koeffizienten wurden mittels der MLE-Methode nach Gl. 6.41 bestimmt.

Zustände T_N stattfindet (siehe Abschnitt 6.5.2). Da der Akzeptor TDI die Triplett-Kinetik der Diade bestimmt und die T_N -Zustände mittels STA effektiv populierte werden können, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass sich das Radikal-Kation des TDI bildet. In diesem Fall können die kollektiven Aus-Zeiten nur auftreten, wenn der TDI-Chromophor im Dunkelzustand D analog zur STA (siehe Gl. 7.1) gemäß



die Fluoreszenz des PDI effizient löschen kann. Die Anregungsenergie wird in diesem Fall zur Population höher angeregter Zustände D_N^{TDI} verwendet. Um diesen Prozess zu verifizieren, müsste das Absorptionsspektrum des TDI-Radikal-Kations entweder gemessen oder quantenchemisch berechnet werden.

Das seltener auftretende Szenario, nämlich die Entstehung eines modifizierten PDI-Chromophors, soll im Folgenden diskutiert werden. Hierzu wurden die Fluoreszenzzeitspuren aus den TCSPC-Messungen zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer näher untersucht. Die DA-Paare wurden dabei mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 523 nm angeregt, so dass die geringe Absorptionswahrscheinlichkeit des Akzeptors bei dieser Wellenlänge es ermöglichen sollte, während der Dunkelphasen des Donors PDI die TDI-Fluoreszenz zu detektieren. Allerdings reichte die geringe Fluoreszenzrate bei direkter TDI-Anregung innerhalb der Donor-Auszeiten nicht aus, um die Fluoreszenzspektren effizient zu detektieren. Daher wurde zur Unterscheidung von Donor- und Akzeptor-Fluoreszenz die Fluoreszenzlebensdauer über kurze Integrationsintervalle von 200 ms mittels einer MLE-Methode bestimmt (vgl. Abschnitt 6.4.2) [119, 180].

Abbildung 7.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (linke Ordinate) und Fluoreszenz-Lebensdauer (rechte Ordinate) eines PDI-3Ph-TDI-Moleküls über einen Zeitraum von 878 s, wobei zwei Fluoreszenzintensitätsniveaus mit den mittleren Zählraten von 50 kHz und 9 kHz identifiziert werden können. Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer ist über den gesamten Bereich der Zeitspur konstant und beträgt $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.3 \pm 0.22)$ ns, was bestätigt, dass die Fluoreszenzphotonen ausschließlich vom Akzeptor TDI stammen. Die An-Phasen, in denen der TDI-Chromophor direkt angeregt wird, sind zur Verdeutlichung grau hinterlegt. Die Schwankungen der Fluoreszenzlebensdauer sind in diesen Bereichen größer, da bei der Bestimmung mittels

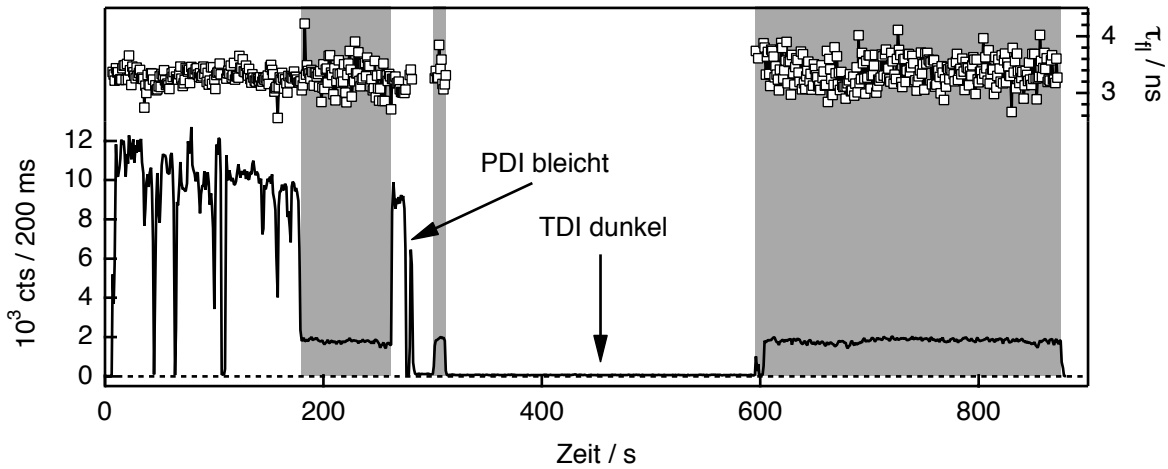


Abbildung 7.9: Zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität (linke Ordinate) und Fluoreszenzlebensdauer (rechte Ordinate) eines PDI-3Ph-TDI-Moleküls in PMMA unter Luft (gepulste Anregung mit $\lambda_{ex} = 523$ nm, $\tau_P \approx 5$ ps, $\nu_{rep} = 40$ MHz). Befindet sich der Donor PDI in einem nichtfluoreszierenden Zustand wird der Akzeptor TDI direkt angeregt (graue Bereiche). Die Fluoreszenzlebensdauer verändert sich dabei nicht und schwankt um einen Mittelwert von $\langle \tau_{fl} \rangle = (3.33 \pm 0.22)$ ns.

der MLE-Methode mit abnehmender Anzahl an Zählereignissen pro Abklingkurve die Fehler größer werden (vgl. Abschnitt 6.4.2).

Bei intaktem Donor PDI sind zwei verschiedene Dunkelperioden zu erkennen. Neben kollektiven Aus-Zeiten, in denen die Fluoreszenzintensität auf das Hintergrund-Niveau einbricht, kann ein reversibler Einbruch der Zählrate auf das niedrigere Intensitätsniveau beobachtet werden. In diesem Zeitraum (180–262 s) muss sich der PDI-Chromophor in einem nichtfluoreszierenden Zustand befinden, so dass der Akzeptor TDI direkt angeregt wird. Insgesamt konnte dieses Verhalten bei ≈ 20 % der Moleküle unabhängig von der Umgebungsatmosphäre beobachtet werden.

In Abbildung 7.10 sind die Absorptionsspektren des PDI-Radikal-Anions und –Radikal-Kations in Acetonitril dargestellt (aus [231]). Zusätzlich eingezeichnet ist das Fluoreszenzspektrum des TDI in Toluol, um mögliche Energietransfer-Prozesse zu verdeutlichen. Anhand des spektralen Überlapps (grau markierter Bereich) wird deutlich, dass bei einer Bildung des Radikal-Anions die Akzeptor-Fluoreszenz effizient gelöscht werden sollte. Unter der Annahme, dass sich die Geometrie der Diade und der Abstand der beiden Chromophore nicht ändert (siehe Abschnitt 5.1.2), lässt sich für diesen Prozess im Rahmen der Förster-Theorie eine Energietransfer-Rate von

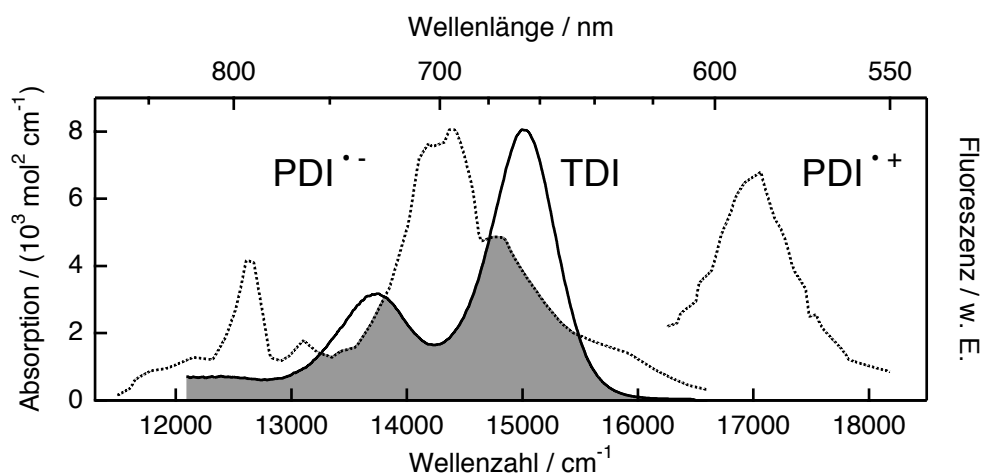


Abbildung 7.10: Absorptionsspektren des PDI–Radikal-Anions und –Radikal-Kations in Acetonitril (aus [231]). Zusätzlich eingezeichnet sind das flächennormierte Fluoreszenzspektrum des TDI in Toluol und der zur Energieübertragung nach Förster notwendige spektrale Überlapp (grau markierte Fläche). Nur bei Bildung eines PDI–Radikal-Anions kann die Fluoreszenz des TDI effizient gelöscht werden.

$k_{EET}^{TDI, PDI^{\bullet-}} = 3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ abschätzen ($R_0^{TDI, PDI^{\bullet-}} = 8.7 \text{ nm}$)³⁴. Man würde also einen Einbruch der Fluoreszenzintensität auf das Hintergrundniveau erwarten. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass der PDI–Chromophor ein Elektron an die Matrix abgibt und das Radikal–Kation gebildet wird [56]. Die Tatsache, dass trotz der photophysikalischen Dominanz des TDI–Chromophors auch der Donor PDI in einen langlebigen Dunkelzustand wechseln kann, könnte eine Erklärung für das bevorzugte Photobleichen des PDI–Chromophors sein.

7.2 Die Photostabilität

Zum Abschluss dieses Kapitels soll die Photostabilität von PDI und TDI in der Diade besprochen werden. Die Untersuchungen zur Photophysik in den vorherigen Abschnitten zeigten, dass der Donor bevorzugt bleicht, obwohl die Anregung auf dem Akzeptor lokalisiert ist.

Für die Bleichexperimente wurden die Bichromophore mit kontinuierlichem Laserlicht der Wellenlänge 488 nm angeregt ($P_0 = 3 \text{ } \mu\text{W}$, $I_0 = 3.9 \text{ kW/cm}^2$). Die verwendeten

³⁴ $Y_{fl}^{TDI, Toluol} = 0.73$, $k_{fl}^{TDI, Toluol} = (3.3 \text{ ns})^{-1}$, $\kappa^2 = 4$, $n_{Toluol} = 1.49$.

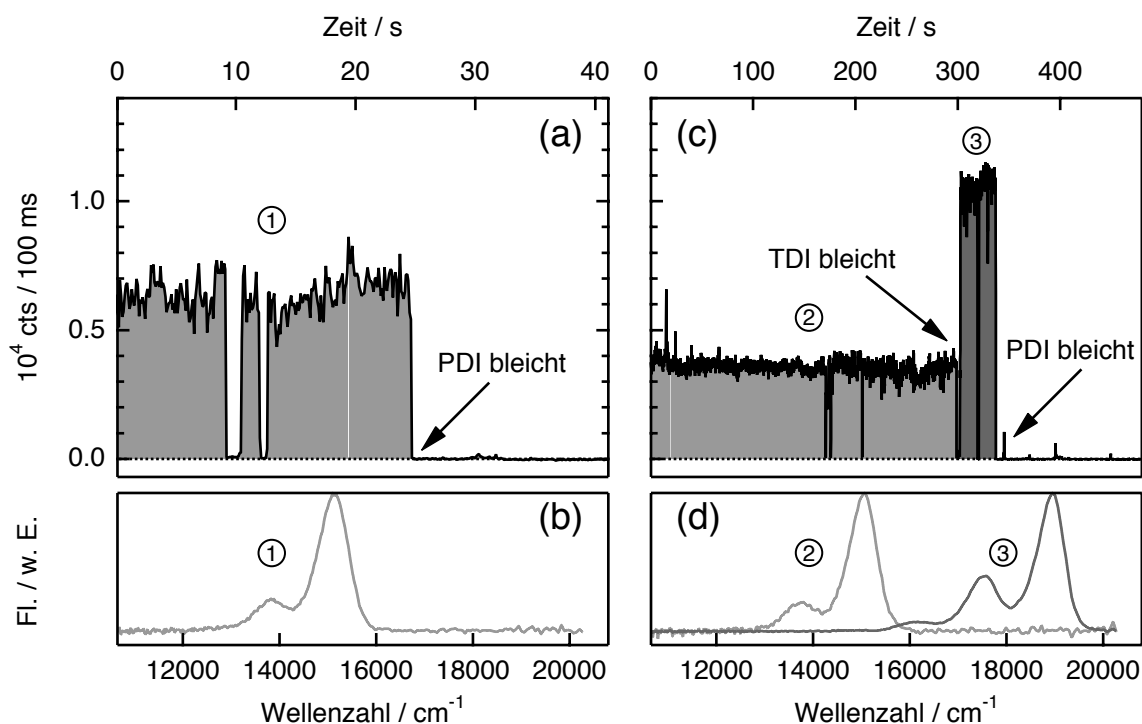


Abbildung 7.11: Typische Fluoreszenzzeitenspuren und –spektren einzelner PDI-3Ph-TDI-Moleküle, die Photobleichen zeigen ($\lambda_{ex} = 488$ nm). (a,b) Der Donor PDI bleicht zuerst. Es wird ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors TDI detektiert (c,d) Der Akzeptor TDI bleicht zuerst. Anschließend wird Donor-Fluoreszenz beobachtet. Aus den jeweiligen Bereichen der Fluoreszenzzeitenspuren wurde die Gesamtanzahl an *detektierten* Photonen N_{det}^{ges} bestimmt (grau markierte Flächen). Nähere Erläuterungen hierzu im Text.

Filterkombinationen im konfokalen Aufbau können der Tabelle 7.3 entnommen werden. Ebenfalls angegeben sind die mittleren Detektionseffizienzen für die Donor- und Akzeptor-Fluoreszenz, die durch Multiplikation der wellenlängenabhängigen Detektionscharakteristik (Gl. 3.2) mit den entsprechenden flächennormierten Fluoreszenzspektren in Toluol erhalten wurden (vgl. z.B. Abbildung 6.7).

Tabelle 7.3: Messbedingungen der Photostabilitätsexperimente^a.

λ_{ex}/nm	AF	FT	LPF	η_{det}^b	
				PDI	TDI
488	z488/10	neutral ^c	488LP	0.06	0.06

^a Anregungsfilter (AF), Farbteiler (FT) und Langpassfilter (LPF). Bis auf den Langpassfilter 488LP (Naneo) wurden alle optischen Bauteile von der Firma Chroma Inc. hergestellt.

^b Detektionseffizienz für den fluoreszierenden Chromophor nach Gl. 3.2 für eine EG&G-SPAD mit 50/50-Strahlteilerwürfel.

^c 20R/80T-Glasplättchen (F21-008).

In Abbildung 7.11 (a) und (c) ist der Photobleichprozess anhand zweier typischer Fluoreszenzzeitspuren von PDI-3Ph-TDI in PMMA illustriert. Zusätzlich eingezeichnet sind in den Teilen (b) und (d) die korrespondierenden Fluoreszenzspektren, die über den Zeitraum der grau markierten Flächen integriert wurden. In der Mehrzahl der Fälle konnte ein Verhalten wie in Abbildung 7.11 (a,b) beobachtet werden. Es wird ausschließlich die Fluoreszenz des Akzeptors TDI detektiert (①), bis der Donor PDI bleicht. Danach kann offensichtlich kein elektronischer Energietransfer mehr von dem modifizierten PDI zu TDI stattfinden, so dass die Fluoreszenzintensität irreversibel auf das Hintergrundniveau abfällt. Der andere Teil der Moleküle zeigte das Bleichverhalten in Abbildung 7.11 (c,d). Nachdem der Akzeptor TDI zuerst gebleichen war (②), wurde die Fluoreszenz des Donors PDI detektiert (③), bis dieser ebenfalls irreversibel modifiziert wurde. In keinem der Fälle konnte eine erneute Fluoreszenz von PDI oder TDI beobachtet werden.

Für die Auswertung des Photobleichens wurde aus den Fluoreszenzzeitspuren, die zuvor auf eine mittlere Hintergrundzählrate korrigiert wurden, die Gesamtanzahl an detektierten Photonen N_{ges}^{det} innerhalb der markierten Bereiche ①–③ (Abbildung 7.11) bestimmt, um nach Gl. 6.42 die Photobleichquanteneffizienz Y_{bl} zu ermitteln. Als Fluoreszenzquantenausbeute des Donor-Akzeptor-Paares wurde für die Bereiche ① und ② die des isolierten TDI mit $Y_{fl} \approx 0.73$ (siehe Abschnitt 5.2.1) verwendet, da ausschließlich die Fluoreszenzphotonen des Akzeptors detektiert wurden. Zur Bestimmung der Stabilität des PDI-Chromophors für den Fall, dass der Akzeptor zuerst bleicht (Abbildung 7.11 (c,d)), müssen die Bereiche ② und ③ zusammengefasst werden. Da sowohl Donor als auch Akzeptor fluoreszieren, wurde zur Berechnung der Bleicheffizienz gemäß Gl. 6.42 eine gewichtete, mittlere Fluoreszenzquantenausbeute $\overline{Y_{fl}}$ ermittelt³⁵ [198]:

$$Y_{bl} = \frac{\overline{Y_{fl}}}{N_{ges}^{em}} \quad \text{mit} \quad \overline{Y_{fl}} = \frac{N_{em}^{TDI}}{N_{ges}^{em}} \cdot Y_{fl}^{TDI} + \frac{N_{em}^{PDI}}{N_{ges}^{em}} \cdot Y_{fl}^{PDI} \quad . \quad (7.4)$$

Als Gewichtung der isolierten $Y_{fl}^{TDI,PDI}$ wurde der Anteil $(N_{em}^{TDI,PDI}/N_{ges}^{em})$ der emittierten Akzeptor- bzw. Donor-Photonen an der Gesamtanzahl emittierter Photonen bestimmt. Insgesamt wurden 38 DA-Paare in Luft und 43 unter einer Argon-Atmosphäre

³⁵ $Y_{fl}^{PDI} \approx 0.93$.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Photostabilitäts–Untersuchungen von PDI-3Ph-TDI in PMMA unter Luft und Argon ($\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, cw). Angegeben sind die Bleichstatistik und die mittlere Quantenausbeute des Photobleichens $\langle Y_{bl} \rangle$.

Chromophor	Stabilität von		# ^a /%		$\langle Y_{bl} \rangle / 10^{-8}$	
			Luft	Argon	Luft	Argon
PDI bleicht zuerst	PDI	①	61	72	2.6	1.8
TDI bleicht zuerst	TDI	②	39	28	5.6	3.1
	PDI ^b	②+③			2.7	1.5

^a Anzahl der geblichenen DA–Paare.

^b Y_{bl} nach Gl. 7.4.

in PMMA untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 in Form einer Bleichstatistik und der mittleren Photobleichquanteneffizienz zusammengefasst.

Zunächst soll die Photostabilität des Donors PDI diskutiert werden. Unabhängig davon, welcher der beiden Chromophore zuerst bleicht, kann im Rahmen der Messgenauigkeit kein signifikanter Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Photobleich-effizienz des PDI–Chromophors gefunden werden. Im Gegensatz zu den isolierten PDI–Molekülen, die eine drastische Erhöhung der Bleicheffizienz unter Luft zeigten (siehe Tabelle 6.14), scheint der Sauerstoff beim Photobleichen des Donors keinen entscheidenden Einfluss zu haben. Im Falle des isolierten PDI wird davon ausgegangen, dass durch die Reaktion von Triplett–Sauerstoff $^3\text{O}_2$ ($^3\Sigma_g^-$) mit dem PDI im Triplett– bzw. Singulett–Zustand der reaktive Singulett–Sauerstoff $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) nach Gl. 6.32 bzw. Gl. 6.34 gebildet werden kann und zu einer Oxidation des Chromophors führt. Bei den DA–Paaren befindet sich aber aufgrund der hohen Energietransfer–Rate nur der Akzeptor TDI im Triplett–Zustand, dessen Energie nicht ausreicht, um den Singulett–Sauerstoff zu erzeugen (siehe Abschnitt 6.5.1). Die Photostabilität des PDI wird also in Anwesenheit des TDI erhöht.

Weiterhin sind die Bleicheffizienzen des Donors mit dem Wert für das isolierte PDI unter Argon vergleichbar (siehe Tabelle 6.14). Dies untermauert die Vermutung aus Abschnitt 6.5.3, dass neben der Photooxidation (vgl. Abbildung 6.55) ein weiterer Bleichmechanismus existiert, der unter inerter Atmosphäre vorherrschend ist. Es wurde vermutet, dass der langlebige Dunkelzustand D des Potenzgesetz–Blinkens einen möglichen Zwischenzustand darstellen kann (vgl. Abbildung 6.56). Für das Donor–Akzeptor–Paar kann dies nicht bestätigt werden, da bei Anregung mit 523 nm in nur $\approx 20 \%$ aller Fälle die Population des Donor–Dunkelzustandes überhaupt nachgewie-

sen werden konnte (siehe vorheriger Abschnitt). Man müsste allerdings überprüfen, ob eine abweichende Statistik bei Anregung mit cw-Laserlicht von 488 nm erhalten wird. Als Nachweis für die Donor-Dunkelzustände könnte dann der TDI-Chromophor gleichzeitig mit 647 nm angeregt werden.

Die Photostabilität des Akzeptors TDI ist im Vergleich zu dem isolierten TDI ($\lambda_{ex} = 647$ nm, cw) drastisch reduziert. Die Bleicheffizienzen liegen in der Größenordnung von den Werten unter gepulster Anregung mit $\lambda_{ex} = 523$ nm und zeigen ebenfalls keinen Einfluss der Umgebungsatmosphäre (siehe Tabelle 6.14). Während bei den Untersuchungen an den isolierten TDI-Molekülen die Anregung mit 523 nm eine Population höher angeregter Triplett-Zustände T_N ermöglicht, ist es im Falle der DA-Paare eine Singulett-Triplett-Annihilation, die durch die Verkürzung der Triplett-Lebensdauer nachgewiesen wurde. Als Konkurrenz-Prozess zu der strahlungslosen Relaxation (Gl. 7.1) und dem umgekehrten Intersystemcrossing (Gl. 7.2) können dann zum einen die T_N -Zustände als direkter Ausgangspunkt für den Bleichprozess dienen. Zum anderen kann über diese Zustände auch der langlebige Dunkelzustand D^{TDI} populiert werden, der wiederum selbst eine reaktive Zwischenstufe zu einem photochemisch modifizierten TDI-Chromophor darstellen kann.

Erstaunlicher Weise bleicht in $\approx 60-70$ % aller Fälle der Donor PDI zuerst, obwohl die Anregungsenergie sehr schnell auf den Akzeptor übertragen wird und die mittleren Bleicheffizienzen des TDI-Chromophors unter Luft und Argon höher sind als die des Donors. Zusätzlich zu den oben diskutierten Photobleich-Pfaden muss also wenigstens ein weiterer existieren, der in zukünftigen Experimenten untersucht werden soll.

8

Zusammenfassung

Die erfolgreiche Durchführung von Einzelmolekülexperimenten bei Raumtemperatur hängt entscheidend von den photophysikalischen Eigenschaften und der Photostabilität der untersuchten Moleküle ab. Eine Ursache für das Photobleichen von Farbstoffmolekülen sind Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff, der in einer Sensibilisierungsreaktion vom Fluorophor selbst erzeugt werden kann. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend große Energiedifferenz des Triplett-Zustandes T_1 zu den Singulett-Zuständen S_0 oder S_1 . Weiterhin können reversible Ionisierungsprozesse, bei denen temporär Ladungen an die Umgebung abgegeben werden, den Photobleichprozess der Fluorophore begünstigen. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Fluoreszenzdynamik und zum Mechanismus des Photobleichens einzelner Farbstoffmoleküle der Rylene-Klasse durchgeführt. Es wurde eine homologe Reihe von Rylene-Diimid (PDI, TDI, QDI(-6Br)) und ein bichromophores Modellsystem für elektronischen Energietransfer (PDI-3Ph-TDI) untersucht. Als experimentelle Methode der Wahl wurde die konfokale Einzelmolekülspektroskopie in Kombination mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung verwendet, was eine Vielzahl optischer Experimente zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften ermöglichte. Die räumliche Selektion der einzelnen Moleküle erfolgte durch die Immobilisierung und Verein-

zelung der Fluorophore in dünnen Polymerfilmen. Der Aufbau des konfokalen Fluoreszenzmikroskops wurde an die jeweilige Fragestellung angepasst und ermöglichte Untersuchungen in verschiedenen Atmosphären.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Charakterisierung der Rylendiimide im Ensemble, wobei zunächst die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe in Toluol und in einem PMMA-Film miteinander verglichen wurden. Das Grundgerüst der Rylendiimide besteht aus in *peri*-Position kondensierten Naphthalineinheiten, deren Anzahl innerhalb der homologen Reihe (PDI, TDI, QDI) sukzessive zunimmt. Mit der Ausdehnung des elektronischen π -Systems entlang der langen Molekülachse wurde ein nahezu linearer Anstieg des Absorptionsübergangsdipolmoments und eine *bathochrome* Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums beobachtet. Die energetische Lage des Absorptionsmaximums konnte dabei mit dem Modell eines Teilchens im Kasten beschrieben werden. Im Vergleich zu Toluol änderte sich die Position der elektronischen Übergänge in PMMA nur minimal, allerdings konnte ein deutlicher Einfluss der Polymerumgebung auf die Linienformen der Ensemblespektren gefunden werden. Mit zunehmender Flexibilität der Chromophore von PDI zu QDI wurden die vibronischen Übergänge verbreitert. Die Verschiebung des Emissionsspektrums zu niedrigeren Energien hat eine Zunahme strahlungsloser Relaxationsprozesse zur Folge. Durch die Messung der Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer konnte für die Rylendiimide eine nichtstrahlende Ratekonstante berechnet werden, die gemäß des Energielücken-Gesetzes von PDI zu QDI exponentiell zunahm.

In der Diade PDI-3Ph-TDI sind die beiden Chromophore PDI und TDI entlang ihrer langen Molekülachse über eine *p*-Terphenyl-Brücke miteinander verbunden. Da die Grenzorbitale der Rylendiimide Knotenpunkte an den beiden Stickstoffatomen besitzen, und damit das elektronische System abgeschlossen ist, setzen sich die Ensemblespektren des Bichromophors aus den Spektren der isolierten Chromophore zusammen. In dem Fluoreszenzspektrum der Diade wurde ausschließlich die Emission des TDI-Chromophors beobachtet, da strahlungsloser Energietransfer die PDI-Emission effizient löschen kann. Aus den Ensemblespektren der isolierten Chromophore konnte nach der Förster-Theorie eine Energietransfer-Rate berechnet werden, die allerdings deutlich von einer bei tiefen Temperaturen ($T = 1.4$ K) gemessenen mittleren Transfer-Rate abweicht [239]. Quantenchemische Rechnungen zeigten [237], dass die Polarisierbarkeit der *p*-Terphenyl-Brücke die elektronische Kopplung der beiden Chromophore und damit die Energietransfer-Rate erhöht. Der Mechanismus des elektronischen Energie-

transfers und der Einfluss des Akzeptors TDI auf die photophysikalischen Eigenschaften des Bichromophors wurde an einzelnen PDI-3Ph-TDI-Molekülen näher untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zur Photophysik und Photochemie der homologen Reihe PDI, TDI und QDI auf Einzelmolekülebene durchgeführt. Ein großer Vorteil von Experimenten mit einzelnen Molekülen ist die Untersuchung photophysikalischer Phänomene, die im Ensemble durch die Mittelung über viele Moleküle verborgen bleiben. Ein prominentes Beispiel ist das Photon-Antibunching, das in Photonen-Koinzidenzexperimenten beobachtet werden kann. Für PDI und QDI wurde dieser nicht-klassische Effekt durch Realisierung eines Hanbury Brown & Twiss-Aufbaus sowohl unter gepulster als auch kontinuierlicher Anregung nachgewiesen.

Insbesondere für Koinzidenzmessungen müssen die untersuchten Farbstoffmoleküle in der Lage sein, möglichst viele Fluoreszenzphotonen über einen langen Zeitraum zu emittieren. Anhand von Sättigungsexperimenten wurde gezeigt, dass TDI mit Sättigungsintensitäten $I_S > 15 \text{ kW/cm}^2$ und maximalen Emissionsraten $R_\infty > 2 \cdot 10^7 \text{ Hz}$, die im Vergleich zu anderen Fluorophoren deutlich höher sind, besonders gut für die Einzelmolekülspektroskopie geeignet ist. Für die beiden anderen Rylendiimide der homologen Reihe konnten die Sättigungskurven nicht ausgewertet werden. Während im Fall von PDI die Photostabilität der limitierende Faktor war, konnte der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang der Quaterrylendiimide in dem zugänglichen Intensitätsbereich aufgrund der hohen nichtstrahlenden Rate nicht gesättigt werden.

Nach diesen Betrachtungen wurde eine spektrale Charakterisierung der homologen Reihe PDI, TDI und QDI(-6Br) durchgeführt. Viele photochemische Prozesse führen zu ausreichend großen spektralen Veränderungen, um sie bei Raumtemperatur beobachten zu können. Untersuchungen zur Photooxidation von Terrylen in *p*-Terphenyl [46] zeigten, dass einzelne Terrylen-Moleküle mit selbsterzeugtem Singulett-Sauerstoff zu spektral verschobenen Photooxidationsprodukten reagieren können. Zur Untersuchung der Rylendiimide wurden simultan Fluoreszenzzeitspuren und -spektren bei Anregung mit kontinuierlichem Laserlicht unter Luft und Argon aufgenommen. Die Mehrheit der geblichenen Moleküle zeigte unabhängig von der Umgebungsatmosphäre ein einstufiges Bleichverhalten (PDI: 96 %, TDI: 100 %, QDI: 88%, QDI-6Br: 64%), bei dem die Fluoreszenzintensität irreversibel auf das Hintergrundniveau einbrach. In den anderen Fällen emittierten die Fluorophore nach Durchlaufen einer längeren Dunkelphase auf einem unterschiedlichen Intensitätsniveau als vorher, und die Fluoreszenzspektren waren um mehr als 700 cm^{-1} zu höheren oder niedrigeren Energien

verschoben. Während in Anwesenheit von Luftsauerstoff die Bildung eines Photooxidationsproduktes wahrscheinlich ist, muss unter Argon ein weiterer Photobleichmechanismus existieren. In den Untersuchungen zur Fluoreszenzdynamik sollte deshalb der Frage nachgegangen werden, ob die Rylendiimide überhaupt in der Lage sind Singulett-Sauerstoff zu erzeugen und welche zusätzlichen Mechanismen zum Photobleichen führen können. Neben den irreversiblen Verschiebungen der Emissionsspektren, wurden reversible spektrale Sprünge beobachtet, die für alle Rylendiimide in der Größenordnung ihrer inhomogenen Verteilung lagen (PDI: 246 cm^{-1} , TDI: 376 cm^{-1} , QDI: 360 cm^{-1} , QDI-6Br: 482 cm^{-1}). Im Vergleich zu den Ensemblespektren in Toluol und PMMA sind die Maxima der Verteilungen geringfügig zu höheren Energien verschoben. Während die Schwingungsstruktur der Fluoreszenzspektren von PDI und TDI vollständig erhalten blieb, wurden im Fall von QDI zwei verschiedene Spektrentypen beobachtet, die sich stark in ihrer Linienform unterscheiden. Die Minderheit (22 %) der QDI-Moleküle zeigte weniger strukturierte Fluoreszenzspektren, die denen des QDI-6Br ähnelten. Die Ursache für den Verlust der vibronischen Struktur kann in einer Verdrillung des elektronischen π -Systems liegen, wie es für das Brom-Derivat aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Bromatome in *bay*-Position der Fall ist. Gleichzeitig wurden starke Fluktuationen in der Fluoreszenzintensität beobachtet, die darauf hindeuten, dass große Änderungen in der Fluoreszenzrate stattfinden.

Um die Ursache der Intensitätsfluktuationen zu klären, wurde die Fluoreszenzlebensdauer der Rylendiimide als Funktion der Zeit unter Luft und Argon gemessen. Hierzu wurden die Fluorophore mit gepulstem Laserlicht angeregt und die Ankunftszeiten der emittierten Fluoreszenzphotonen mittels einer TCSPC-Elektronik registriert. Dies ermöglichte die simultane Aufzeichnung der Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzabklingkurven in Zeitintervallen von 100–200 ms. Aufgrund der schlechten Zählstatistik bei diesen geringen Integrationszeiten wurde zur Analyse der Abklingkurven ein Maximum-Likelihood (MLE) Fit-Algorithmus verwendet. Damit konnte die Fluoreszenzlebensdauer aller Rylendiimide mit hoher Genauigkeit bestimmt werden, was durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt wurde. Die mittlere Fluoreszenzlebensdauer nimmt innerhalb der homologen Reihe von PDI zu QDI ab und stimmt mit den Ensemble-Ergebnissen in Toluol sehr gut überein. Ein signifikanter Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes konnte nicht gefunden werden, so dass eine Löschung des S_1 -Zustandes durch Stoßprozesse mit diffundierenden Sauerstoff-Molekülen ausgeschlossen werden konnte.

Eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung von Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer ergab, dass die beiden Parameter beim Übergang von PDI zu QDI zunehmend korreliert sind, was auf eine Variation der nichtstrahlenden Rate zurückzuführen ist. Es wurde eine Korrelationsanalyse nach Pearson durchgeführt, deren Aussagekraft durch Monte-Carlo-Simulationen überprüft wurde. Während für PDI die beobachteten Fluktuationen der Fluoreszenzlebensdauer rein statistischer Natur sind, konnte für TDI eine geringfügige und für die beiden Quaterrylendiimide eine starke Korrelation von Fluoreszenzintensität und –lebensdauer gefunden werden. Die Stärke der Korrelation hängt dabei von dem Verhältnis der nichtstrahlenden Rate k_{nr} zur strahlenden Rate k_{rad} ab, das innerhalb der homologen Reihe von PDI ($k_{nr}/k_{rad} \approx 0.08$) zu TDI ($k_{nr}/k_{rad} \approx 0.36$) und QDI(-6Br) ($k_{nr}/k_{rad} \approx 12$) signifikant anwächst. Eine Ursache für die starken Fluktuationen der nichtstrahlenden Rate kann in der erhöhten Flexibilität des chromophoren Gerüsts mit zunehmender Größe liegen.

Im Fokus der weiteren Untersuchungen stand die Aufklärung des Photobleichmechanismus der Rylendiimide. Um die Rolle des Triplett-Zustandes im Photobleichprozess zu ergründen, wurde der Einfluss von Luftsauerstoff auf die Triplett-Kinetik untersucht. Dafür wurden die Populations- (k_{23}) und Depopulationsraten (k_{31}) des Triplett-Zustandes von PDI, TDI und QDI über die simultane Messung der Zeitspur und der Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität unter Luft und Argon bestimmt. Die Messungen zeigten, dass beide Triplett-Raten unabhängig von der Umgebungsumgebung von PDI zu QDI zunehmen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in Analogie zum Energielücken-Gesetz für Singulett-Zustände [158, 159] die Energiedifferenz des Triplett-Zustandes sowohl zum ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 als auch zum Singulett-Grundzustand S_0 innerhalb der homologen Reihe (von PDI zu QDI) abnimmt [202]. Die Untersuchungen unter Luft ergaben im Fall von PDI, dass die Populationsrate k_{23} um etwa einem Faktor 8 und die Depopulationsrate k_{31} um einen Faktor von ≈ 1.8 erhöht wird. Es findet also eine Wechselwirkung zwischen dem PDI-Chromophor und diffundierenden Sauerstoff-Molekülen statt. Da aus früheren kinetischen Untersuchungen in Lösung bekannt ist [213], dass die energetischen Voraussetzungen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff für PDI erfüllt sind, ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Photooxidationsprodukten sehr hoch. Im Gegensatz zu PDI konnte für die beiden höheren Homologen TDI und QDI weder eine Löschung des Singulett- noch des Triplett-Zustandes durch Sauerstoff nachgewiesen werden, so dass die Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff unter den gegebenen Anregungsbedingungen nicht stattfinden kann. Daraufhin konnte für TDI und QDI an-

hand der Übergangsenergien des Sauerstoff-Moleküls eine Abschätzung der Triplett-Energie relativ zu den beiden Singulett-Zuständen S_0 und S_1 vorgenommen werden. Durch quantenchemische Rechnungen wurde der abnehmende Trend der Singulett-Triplett-Energiedifferenzen für den Übergang von PDI zu TDI verifiziert, zukünftige Rechnungen an QDI sollen die Ergebnisse komplettieren.

Neben der Triplett-Kinetik im μs -Bereich zeigten die Rylendiimide in Abhängigkeit der Anregungsbedingungen auch Übergänge in einen langlebigen Dunkelzustand, die zu Aus-Zeiten in der Fluoreszenz auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden bis mehreren Sekunden führten. Es sollte der Frage nachgegangen werden, welche Faktoren das Potenzgesetz-Blinken beeinflussen und inwieweit dieser Dunkelzustand als Zwischenzustand für den Photobleichprozess fungieren kann. Für die Analyse des Potenzgesetz-Blinkens wurden die An- und Aus-Zeiten durch Wahl eines geeigneten Schwellenwertes aus den einzelnen Fluoreszenzzeitspuren extrahiert. Allerdings war die Statistik für die Generierung einer Verteilung der An- und Aus-Zeiten für ein einzelnes Molekül aufgrund der limitierten Photostabilität nur in wenigen Fällen ausreichend. Daher wurden für PDI, TDI und QDI durch Aufsummieren der An/Aus-Zeiten aller gemessenen Moleküle sog. Ensemble-Verteilungen erstellt. Die Verteilungen folgten für alle Rylendiimide einem Potenzgesetz, wobei der charakteristische Potenzgesetz-Koeffizient mittels einer Maximum-Likelihood-Schätzung (MLE) direkt aus den extrahierten Zeiten berechnet wurde. Insbesondere bei wenigen Blinkereignissen führte dieses Auswerteverfahren zu einer verbesserten Genauigkeit der Koeffizienten im Vergleich zu der herkömmlichen *Least-Squares*-Methode. Während das Potenzgesetz-Blinken bei PDI sowohl unter kontinuierlicher (488 nm) als auch gepulster (523 nm) Anregung beobachtet wurde, traten die langen Aus-Zeiten im Fall von TDI (523 nm) und QDI (705 nm) nur bei Anregung mit gepulsten Laserlicht auf. Ein signifikanter Einfluss der Umgebungsatmosphäre konnte nicht gefunden werden. Die Ergebnisse der Blink-Kinetik lassen sich gut mit dem Modell der Ladungstrennung (*charge separation*) beschreiben, bei dem die Rylendiimide in den Dunkelzuständen ionisiert vorliegen. Es ist wahrscheinlich, dass ein Radikal-Kation durch Abgabe eines Elektrons aus dem LUMO der Rylendiimide gebildet wird.

Die Tatsache, dass das Potenzgesetz-Blinken für TDI und QDI nur unter gepulster Anregung auftrat, machte eine zusätzliche Betrachtung von höher angeregten elektronischen Zuständen notwendig. Für TDI konnte auf Grundlage des bekannten Triplett-Triplett-Absorptionsspektrums von PDI und den Ergebnissen der Triplett-Kinetik ein

$(T_N \leftarrow T_1)$ -Spektrum simuliert werden. Während unter cw-Anregung mit 647 nm die Wahrscheinlichkeit für eine Triplett-Triplett-Absorption sehr gering ist, wird der T_N -Zustand des TDI effektiv mit Laserlicht bei 523 nm populiert. Eine gepulste Anregung sollte demzufolge gar nicht notwendig sein, was durch weiterführende Experimente mit cw-Laserlicht der Wellenlängen 520 nm und 568 nm bestätigt wurde. Im Fall von PDI überlappt das $(T_N \leftarrow T_1)$ -Spektrum mit dem Singulett-Absorptionsspektrum nahezu vollständig, so dass eine Population der Dunkelzustände über die T_N -Zustände mit den verwendeten Anregungswellenlängen von 488 nm und 523 nm immer stattfinden kann. Für QDI müssen zusätzlich zu den T_N -Zuständen auch höher angeregte Singulett-Zustände S_N in den Blink-Vorgang involviert sein. Bei Anregung mit fs-Pulsen konnte im Vergleich zur ps-Anregung ein signifikant größerer Potenzgesetz-Koeffizient der An-Zeiten gefunden werden. Dies lässt den Schluss zu, dass aufgrund der höheren Photonendichte der fs-Pulse auch höher angeregte S_N -Zustände besetzt werden und als Zwischenzustand für die Population der Dunkelzustände dienen können. An einzelnen QDI-Molekülen wurde dieses Verhalten durch sequentielle Anregung mit cw-Laserlicht (705 nm) und fs-Pulsen (705 nm) gezielt induziert. In weiterführenden Experimenten könnte die gezielte Dunkelzustands-Populierung zur Fluoreszenzmikroskopie mit *Superauflösung* ausgenutzt werden, bei der die Beugungsgrenze überwunden und eine optische Auflösung < 20 nm erreicht werden kann [242, 243].

Schließlich sollte ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzdynamik und dem Photobleichen der Rylendiimide hergestellt werden. Zur Quantifizierung der Photostabilität und zum Vergleich der Rylendiimide untereinander wurde aus den gemessenen Fluoreszenzzeitspuren eine Photobleich-Quantenausbeute Y_{bl} bestimmt. Die Rylendiimide weisen in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre (Luft bzw. Argon) und Anregungsart (cw bzw. gepulst) zum Teil große Unterschiede in der Photostabilität auf. Für PDI konnte sowohl unter cw (488 nm) als auch gepulster Anregung (523 nm) eine drastische Reduzierung der Photostabilität unter Luft beobachtet werden. Wie die Experimente zur Triplett-Kinetik zeigten, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass PDI in einer Sensibilisierungsreaktion den reaktiven Singulett-Sauerstoff selbst erzeugt und in einer Folgereaktion irreversibel photooxidiert wird. Im Gegensatz dazu zeigten die beiden höheren Homologen TDI (647 nm) und QDI (705 nm) bei cw Anregung unter Luft eine außerordentlich hohe Photostabilität mit Bleicheffizienzen von $\langle Y_{bl} \rangle \leq 7 \cdot 10^{-10}$. Dieses Verhalten ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass TDI und QDI nicht in der Lage sind Singulett-Sauerstoff zu sensibilisieren, was eine Pho-

tooxidation als Bleichmechanismus ausschließt. Bei Anregung mit gepulstem Laserlicht konnte zwar wie erwartet kein Einfluss von Sauerstoff auf das Photobleichen beobachtet werden, allerdings verringerte sich Y_{bl} für TDI (523 nm) um zwei und für QDI um eine (705 nm, ps-Pulse) bzw. zwei Größenordnungen (705 nm, fs-Pulse). Gleichzeitig setzte das Potenzgesetz-Blinken ein, so dass die langlebigen Dunkelzustände mit großer Wahrscheinlichkeit eine reaktive Zwischenstufe im Photobleichprozess darstellen.

Zusammenfassend konnten für die homologe Reihe der Rylendiimide mindestens zwei Bleichmechanismen identifiziert werden, wobei unter Luft die Photooxidation der wahrscheinlichste ist, sofern Singulett-Sauerstoff durch Selbstsensibilisierung gebildet werden kann. Unter Ausschluss von Luftsauerstoff spielt die Bildung langlebiger Dunkelzustände eine entscheidende Rolle, die wiederum bevorzugt über höher angeregte Triplett- (T_N) und Singulett-Zustände (S_N) abläuft. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um einen reversiblen Ionisierungsprozess handelt, bei dem bevorzugt das Radikal-Kation der Rylendiimide gebildet wird.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer an einzelnen Diaden-Molekülen PDI-3Ph-TDI in PMMA durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf dem Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften des Bichromophors mit denen der isolierten Chromophore lag. Bereits in Ensembleexperimenten wurde gezeigt, dass bei selektiver Anregung des Donors PDI die Anregungsenergie vollständig auf den Akzeptor TDI übertragen wird. In zeitaufgelösten Messungen, bei denen die Bichromophore mit gepulstem Laserlicht der Wellenlänge 523 nm angeregt wurden, sollte die photophysikalische Dominanz des Akzeptors TDI verifiziert werden. Zum einen wurde durch die Messung des Photon-Antibunchings nachgewiesen, dass sich einzelne Diaden-Moleküle wie isolierte TDI-Chromophore verhalten. Zum anderen konnte durch die Messung der Fluoreszenzlebensdauer vor und nach dem Photobleichen des Akzeptors TDI gezeigt werden, dass die Anregungsenergie quasi instantan auf den Akzeptor übertragen wird, und die Fluoreszenzlebensdauer mit der des isolierten TDI übereinstimmt. In einigen Fällen konnte nach dem Photobleichen des TDI-Chromophors die Fluoreszenz des Donors PDI beobachtet werden, was in einer Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zu höheren Energien und einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer resultierte.

Bei selektiver Anregung des Donors PDI mit kontinuierlichem Laserlicht (488 nm) konnten in der Fluoreszenz kollektive Aus-Zeiten auf der Zeitskala der Triplett-Kinetik

(μs) und des Potenzgesetz-Blinkens (ms bis s) beobachtet werden. Die Messung der Triplett-Lebensdauer zeigte, dass die Triplett-Kinetik des Bichromophors durch den Akzeptor TDI bestimmt wird, wobei die kollektiven Auszeiten durch effektive Singulett-Triplett-Annihilation (STA) entstehen. Bei diesem Energietransfer-Prozess überträgt der Donor PDI (im S_1 -Zustand) seine Anregungsenergie auf den Akzeptor TDI (im T_1 -Zustand), was zu einer Population höher angeregter Triplett-Zustände T_N des TDI führt. Aus diesen T_N -Zuständen wird dann verstärkt der S_1 -Zustand des Akzeptors durch umgekehrtes Intersystemcrossing (RISC) populierte. Den Nachweis hierfür erbrachte eine sequentielle Zwei-Farben-Anregung (488 nm und 647 nm) an ein und denselben Diaden-Molekülen, bei der eine kürzere Triplett-Lebensdauer des Akzeptors unter Anregung mit 488 nm gefunden wurde. Weiterhin können die mittels STA populierte T_N -Zustände des Akzeptors als Zwischenzustand für Bildung eines kationischen Dunkelzustandes dienen.

Das Potenzgesetz-Blinken konnte sowohl bei intaktem Akzeptor als auch nach dem Photobleichen des TDI beobachtet werden. Die Analyse des Potenzgesetz-Blinken ergab für beide Szenarien Potenzgesetz-Verteilungen der An/Aus-Zeiten mit vergleichbaren Potenzgesetz-Koeffizienten, die mit den Ergebnissen der isolierten Chromophore übereinstimmen. Da die Photophysik der Diade bei intaktem Donor durch den Akzeptor TDI bestimmt ist, werden die kollektiven Aus-Zeiten mit großer Wahrscheinlichkeit durch die reversible Ionisierung des TDI-Chromophors verursacht. Eine Folge dieser Dunkelzustandspopulation ist, dass die Photostabilität des Akzeptors TDI im Vergleich zu den isolierten Chromophoren bei cw-Anregung (647 nm) um mehr als zwei Größenordnungen reduziert wird. Die Photostabilität des Donors PDI erhöht sich in Anwesenheit des Akzeptors unter Luft um eine Größenordnung und ist vergleichbar mit der des isolierten PDI unter Argon. Da die Anregungsenergie quasi instantan auf den Akzeptor TDI übertragen wird und der Triplett-Zustand des PDI somit nicht populierte ist, kann eine Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff nicht stattfinden.

A

Anhang

A.1 Pulsbreite der Ti:Saphir-Laserpulse bei 705 nm

Zur Bestimmung der Pulsbreite der Ti:Saphir-Laserpulse wurde ein Autokorrelator (*PulseCheck*, APE Angewandte Physik und Elektronik, Berlin) basierend auf einem

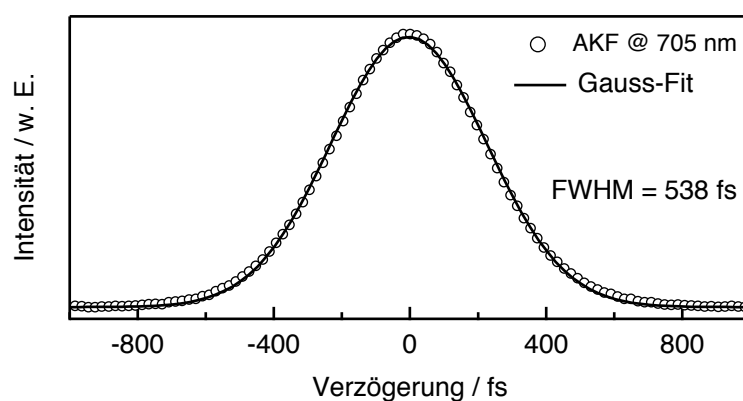


Abbildung A.1: Intensitäts-Autokorrelationsfunktion (AKF) der Ti:Saphir-Laserpulse (fs-Modus) bei einer Wellenlänge von 705 nm.

Michelson–Interferometer verwendet. Einen guten Überblick über die Funktionsweise des Autokorrelators und weitere Methoden zur Bestimmung von Pulsbreiten im fs–Bereich gibt [244]. Abbildung A.1 zeigt eine Intensitäts–Autokorrelationsfunktion der Ti:Saphir–Laserpulse bei einer Wellenlänge von 705 nm. Die Anpassung einer Gauskurve liefert eine Autokorrelationsbreite (FWHM) von $\tau_{AC} = 538$ fs. Unter der Annahme, dass die Pulse eine Gaussform besitzen [134], errechnet sich die Pulsbreite zu $\tau_P = \tau_{AC}/\sqrt{2} = 380$ fs [245].

A.2 Fluoreszenzquantenausbeute

Tabelle A.1: Konzentrationen der Farbstofflösungen zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute [152].

Substanz	Konzentration/ (10^{-7} mol/L)						
	c_0^a	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
TDI	0	1.1	2.2	3.2	4.8	6.6	7.3
ATTO-647N	0	2.8	4.3	5.7	6.9	–	–
Cresylviolett	0	1.7	4.0	6.2	–	–	–

^a Reines Lösemittel.

A.3 Potenzgesetz–Koeffizienten von Farbstoffen aus der Literatur

Tabelle A.2: Potenzgesetz–Koeffizienten m_{an} und m_{aus} der An– bzw. Aus–Zeiten von Farbstoffen aus der Literatur.

Farbstoff	Matrix	m_{an}	m_{aus}	Ref.
G0	PMMA	1.25 ^a	1.5 ^a	[55]
TP-PDI	SiO ₂	1.3 ^b	1.4 ^b	[94]
	PS	–	1.7 ^c	[229]
	PMMA	–	1.4 ^c	[229]
TP-PDI3	PMMA	1.2 ^b	1.5 ^b	[56, 59, 94]
PDI	Al ₂ O ₃ (UHV)	1.21 ^b	1.16 ^b	[60]
Terrylen	PS	2.0 ^c	1.7 ^c	[57]
	PVA	1.9 ^c	1.2 ^c	[57]
	SiO ₂	2.3 ^c	1.5–1.7 ^c	[93]
R6G	SiO ₂	2.1–2.3 ^c	1.8–2.0 ^c	[93]
DiI	SiO ₂	1.9–2.0 ^c	2.0–2.1 ^c	[93]
Atto-565	SiO ₂	2.0–2.8 ^c	1.8–2.0 ^c	[58]
Atto-647	Zeonex	1.6 ^c	1.5 ^c	[246]
	PVK	–	1.9 ^c	[246]
Violamin R	KAP	2.0 ^c	1.8 ^c	[247]

^a LS–Methode nach Gl. 6.40.

^b MLE–Methode nach Gl. 6.41.

^c LS–Methode nach Gl. 6.37.

A.4 Photostabilität

Terrylendiimid

Das stabilste Molekül der homologen Rylendiimid-Reihe, das im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurde, war ein TDI-Molekül in PMMA unter Luft. Angeregt wurde es mit kontinuierlichem Laserlicht der Wellenlänge 647 nm bei einer Anregungsleistung von $3 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 1.9 \text{ kW/cm}^2$). Die Fluoreszenzzeitspur ist in Abbildung A.2 dargestellt. Über einen Zeitraum von 12900 s wurden $3.7 \cdot 10^{10}$ Photonen *emittiert*. Während dieser langen Aufnahmedauer musste mehrmals eine Neupositionierung des Anregungsfokus' durchgeführt werden, da sich die Position der Probe durch Verstellen des piezoelektrischen Verschiebetisches veränderte. Die Zeitpunkte der Korrektur sind in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet.

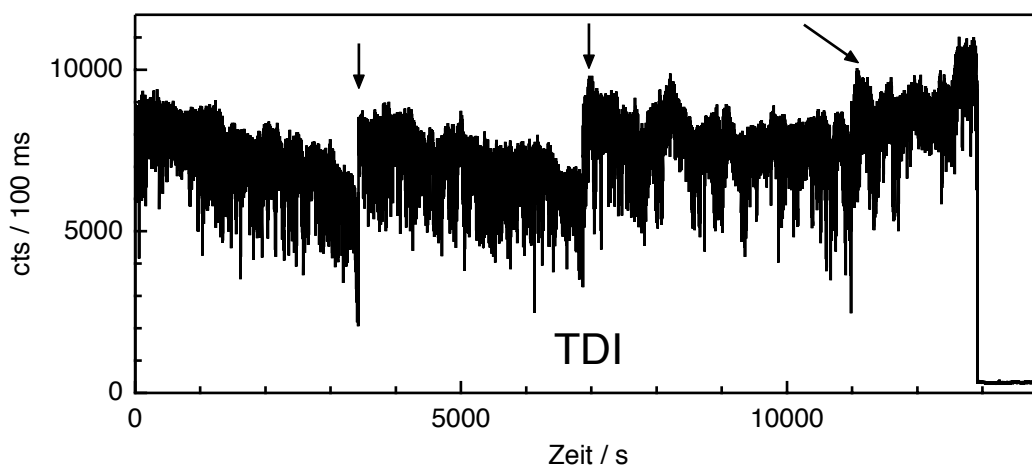


Abbildung A.2: Zeitspur des stabilsten TDI-Moleküls in PMMA unter Luft. Das TDI-Molekül *emittierte* unter cw-Anregung ($\lambda_{ex} = 647 \text{ nm}$, $P_0 = 3 \mu\text{W}$, $I_0 \approx 1.9 \text{ kW/cm}^2$) insgesamt $3.7 \cdot 10^{10}$ Photonen in einer Zeit von 12900 s. Die durch Pfeile markierten abrupten Sprünge in der Zeitspur wurden durch Nachregulierung der Molekülposition im Anregungsfokus verursacht.

Quaterrylendiimide

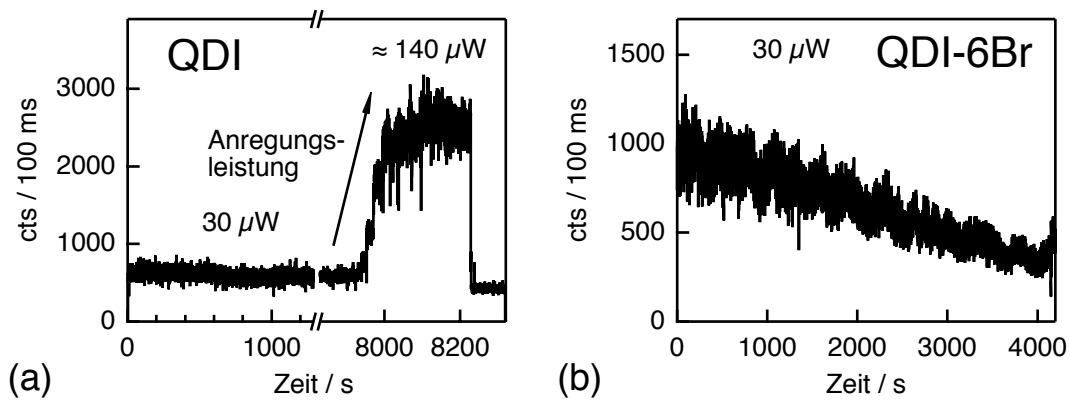


Abbildung A.3: (a) Zeitspur des stabilsten QDI-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705$ nm). Es emittierte $1.4 \cdot 10^9$ Photonen bevor nach 7940 s die Anregungsleistung P_0 stufenweise von $30 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 10 \text{ kW/cm}^2$) auf $\approx 140 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 45 \text{ kW/cm}^2$) erhöht wurde. Der Bleichvorgang setzte dann nach weiteren 230 s ein. (b) Zeitspur des stabilsten QDI-6Br-Moleküls in PMMA unter Luft ($\lambda_{ex} = 705$ nm, $P_0 = 30 \mu\text{W}$). Es emittierte $1.0 \cdot 10^9$ Photonen bevor nach 4198 s das Experiment abgebrochen wurde. Über diesen langen Beobachtungszeitraum bewegte sich das Molekül langsam aus dem Laserfokus heraus, was zu einer kontinuierlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität führte.

Abbildung A.3 (a) zeigt die Fluoreszenzzeitspur des stabilsten QDI-Moleküls unter Luft, bei einer anfänglichen Anregungsleistung von $\approx 30 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 10 \text{ kW/cm}^2$). Da auch nach einer Zeit von 7940 s und $1.4 \cdot 10^9$ emittierten Photonen kein Bleichprozess einsetzte, wurde die Anregungsleistung stufenweise auf $\approx 140 \mu\text{W}$ ($I_0 \approx 45 \text{ kW/cm}^2$) erhöht. Nach weiteren 231 s brach die Fluoreszenzintensität dann irreversibel zusammen.

Die Fluoreszenzzeitspur des stabilsten QDI-6Br-Moleküls ist in Abbildung A.3 (b) dargestellt. Der Fluorophor emittierte $1.4 \cdot 10^9$ Photonen über einen Zeitraum von 4198 s. Das Experiment wurde vor dem Bleichen abgebrochen.

Literaturverzeichnis

- [1] KARDOS, M. *D.R.P. 276357*, 1913.
- [2] CLAR, E., W. KELLY und R. M. LAIRD: *Die Synthesen des Terrydens und Quatterrydens und über das vermeintliche Quatterryden von A. Zinke*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, **87**(3):391–398, 1956.
- [3] KOCH, K.-H. und K. MÜLLEN: *Polyarylenes and Poly(arylenevinylene)s, V. Synthesis of Tetraalkyl-Substituted Oligo(1,4-naphthylene)s and Cyclization to Soluble Oligo(peri-naphthylene)s*. Chemische Berichte, **124**(9):2091–2100, 1991.
- [4] RADEMACHER, A., S. MARKLE und H. LANGHALS: *Soluble Perylene Fluorescent Dyes with High Photostability*. Chemische Berichte-Recueil, **115**(8):2927–2934, 1982.
- [5] NAGAO, Y. und T. MISONO: *Synthesis and properties of N-alkyl-N'-aryl-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide)*. Dyes and Pigments, **5**(3):171–188, 1984.
- [6] HOLTRUP, F. O., G. R. J. MÜLLER, H. QUANTE, S. DEFYTER, F. C. DESCHRYVER und K. MÜLLEN: *Terrylenimides: New NIR fluorescent dyes*. Chemistry-A European Journal, **3**(2):219–225, 1997.
- [7] NOLDE, F., J. Q. QU, C. KOHL, N. G. PSCHIRER, E. REUTHER und K. MÜLLEN: *Synthesis and modification of terrylenediimides as high-performance fluorescent dyes*. Chemistry-A European Journal, **11**(13):3959–3967, 2005.
- [8] QUANTE, H. und K. MÜLLEN: *Quatterrylenebis(Dicarboximides)*. Angewandte Chemie-International Edition in English, **34**(12):1323–1325, 1995.
- [9] GEERTS, Y., H. QUANTE, H. PLATZ, R. MAHRT, M. HOPMEIER, A. BÖHM und K. MÜLLEN: *Quatterrylenebis(dicarboximide)s: near infrared absorbing and emitting dyes*. Journal of Materials Chemistry, **8**(11):2357–2369, 1998.

- [10] LANGHALS, H., J. BÜTTNER und P. BLANKE: *A Two-Step Synthesis of Quarternarylene Bisimides: Application of the "Green Route" Method*. *Synthesis*, **2005**(03):364–366, 2005.
- [11] PSCHIRER, N. G., C. KOHL, T. NOLDE, J. Q. QU und K. MÜLLEN: *Pentarylene- and hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-infrared-absorbing polyaromatic dyes*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **45**(9):1401–1404, 2006.
- [12] SCHMIDT-MENDE, L., A. FECHTENKOTTER, K. MÜLLEN, E. MOONS, R. H. FRIEND und J. D. MACKENZIE: *Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics*. *Science*, **293**(5532):1119–1122, 2001.
- [13] CREMER, J., E. MENA-OSTERITZ, N. G. PSCHIRER, K. MÜLLEN und P. BÄUERLE: *Dye-functionalized head-to-tail coupled oligo(3-hexylthiophenes)-perylene-oligothiophene dyads for photovoltaic applications*. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **3**(6):985–995, 2005.
- [14] CREMER, J. und P. BÄUERLE: *Star-shaped perylene-oligothiophene-triphenylamine hybrid systems for photovoltaic applications*. *Journal of Materials Chemistry*, **16**(9):874–884, 2006.
- [15] HESSE, H. C., J. WEICKERT, M. AL-HUSSEIN, L. DÖSSEL, X. FENG, K. MÜLLEN und L. SCHMIDT-MENDE: *Discotic materials for organic solar cells: Effects of chemical structure on assembly and performance*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **94**(3):560 – 567, 2010.
- [16] GVISHI, R., R. REISFELD und Z. BURSHTAIN: *Spectroscopy and laser action of the "red perylimide dye" in various solvents*. *Chemical Physics Letters*, **213**(3-4):338–344, 1993.
- [17] GARCÍA-MORENO, I., A. COSTELA, M. PINTADO-SIERRA, V. MARTÍN und R. SASTRE: *Enhanced laser action of Perylene-Red doped polymeric materials*. *Optics Express*, **17**(15):12777–12784, 2009.
- [18] O'NEIL, M. P., M. P. NIEMCZYK, W. A. SVEC, D. GOSZTOLA, G. L. I. GAINES und M. R. WASIELEWSKI: *Picosecond Optical Switching Based on Biphotonic Excitation of an Electron Donor-Acceptor-Donor Molecule*. *Science*, **257**(5066):63–65, 1992.

- [19] KALINOWSKI, J., P. D. MARCO, V. FATTORI, L. GIULIETTI und M. COCCHI: *Voltage-induced evolution of emission spectra in organic light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, **83**(8):4242–4248, 1998.
- [20] WEISS, S.: *Fluorescence Spectroscopy of Single Biomolecules*. Science, **283**(5408):1676–1683, 1999.
- [21] MOERNER, W. E. und L. KADOR: *Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid*. Physical Review Letters, **62**(21):2535–2538, 1989.
- [22] ORRIT, M. und J. BERNARD: *Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal*. Physical Review Letters, **65**(21):2716–2719, 1990.
- [23] BETZIG, E. und R. J. CHICHESTER: *Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy*. Science, **262**:1422–1425, 1993.
- [24] AMBROSE, W. P., P. M. GOODWIN, J. C. MARTIN und R. A. KELLER: *Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation*. Physical Review Letters, **72**(1):160–3, 1994.
- [25] XIE, X. S. und R. C. DUNN: *Probing Single Molecule Dynamics*. Science, **265**:361–364, 1994.
- [26] TRAUTMAN, J. K., J. J. MACKLIN, L. E. BRUS und E. BETZIG: *Nearfield spectroscopy of single molecules at room temperature*. Nature, **369**:40–42, 1994.
- [27] SHERA, E. B., N. K. SEITZINGER, L. M. DAVIS, R. A. KELLER und S. A. SOPER: *Detection of single fluorescent molecules*. Chemical Physics Letters, **174**(6):553–557, 1990.
- [28] TRAUTMAN, J. K. und J. J. MACKLIN: *Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics*. Chemical Physics, **205**(1-2):221–229, 1996.
- [29] MACKLIN, J. J., J. K. TRAUTMAN, T. D. HARRIS und L. E. BRUS: *Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface*. Science, **272**(5259):255–258, 1996.
- [30] XIE, X. S.: *Single-Molecule Spectroscopy and Dynamics at Room Temperature*. Accounts of Chemical Research, **29**(12):598–606, 1996.

- [31] LU, H. P. und X. S. XIE: *Single-molecule kinetics of interfacial electron transfer*. Journal of Physical Chemistry B, **101**(15):2753–2757, 1997.
- [32] AMBROSE, W. P., P. M. GOODWIN, J. H. JETT, A. V. ORDEN, J. H. WERNER und R. A. KELLER: *Single molecule fluorescence spectroscopy at ambient temperature*. Chemical Reviews, **99**(10):2929–2956, 1999.
- [33] TAMARAT, P., A. MAALI, B. LOUNIS und M. ORRIT: *Ten years of single-molecule spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A, **104**(1):1–16, 2000.
- [34] KULZER, F. und M. ORRIT: *Single-Molecule Optics*. Annual Review of Physical Chemistry, **55**(1):585–611, 2004.
- [35] HÜBNER, C. und T. BASCHÉ: *Optical microscopy and spectroscopy of single molecules*, Kapitel 2. Wiley-VCH, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.
- [36] BASCHÉ, T., W. E. MOERNER, M. ORRIT und U. P. WILD (Hrsg.): *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. VCH, Weinheim, 1997.
- [37] RIGLER, R. und E. S. ELSON (Hrsg.): *Fluorescence Correlation Spectroscopy: Theory and Application*. Springer, 2001.
- [38] ZANDER, C., J. ENDERLEIN und R. A. KELLER (Hrsg.): *Single Molecule Detection in Solution*. Wiley-VCH, Berlin, 2002.
- [39] RIGLER, R. und H. VOGEL (Hrsg.): *Single Molecules and Nanotechnology*, Band 12 der Reihe *Springer Series in Biophysics*. Springer, Berlin, 2008.
- [40] VALLÉE, R. A. L., N. TOMCZAK, L. KUIPERS, G. J. VANCISO und N. F. VAN HULST: *Single Molecule Lifetime Fluctuations Reveal Segmental Dynamics in Polymers*. Physical Review Letters, **91**(3):038301, 2003.
- [41] HOFKENS, J., T. VOSCH, M. MAUS, F. KOHN, M. COTLET, T. WEIL, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und F. C. DE SCHRYVER: *Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule*. Chemical Physics Letters, **333**(3-4):255–263, 2001.
- [42] VALLÉE, R. A. L., G. J. VANCISO, N. F. VAN HULST, J. P. CALBERT, J. CORNIL und J. L. BRÉDAS: *Molecular fluorescence lifetime fluctuations: on the possible role of conformational effects*. Chemical Physics Letters, **372**(1-2):282–287, 2003.

- [43] WILLETS, K. A., P. R. CALLIS und W. E. MOERNER: *Experimental and Theoretical Investigations of Environmentally Sensitive Single-Molecule Fluorophores*. The Journal of Physical Chemistry B, **108**(29):10465–10473, 2004.
- [44] KULZER, F., S. KUMMER, R. MATZKE, C. BRÄUCHLE und T. BASCHÉ: *Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl*. Nature, **387**(6634):688–691, 1997.
- [45] EGGELING, C., J. WIDENGREN, R. RIGLER und C. A. M. SEIDEL: *Photobleaching of fluorescent dyes under conditions used for single-molecule detection: Evidence of two-step photolysis*. Analytical Chemistry, **70**(13):2651–2659, 1998.
- [46] CHRIST, T., F. KULZER, P. BORDAT und T. BASCHÉ: *Watching the photo-oxidation of a single aromatic hydrocarbon molecule*. Angewandte Chemie-International Edition in English, **40**(22):4192–4195, 2001.
- [47] DITTRICH, P. S. und P. SCHWILLE: *Photobleaching and stabilization of fluorophores used for single-molecule analysis with one- and two-photon excitation*. Applied Physics B: Lasers and Optics, **73**(8):829–837, 2001.
- [48] ZONDERVAN, R., F. KULZER, M. A. KOL'CHENKO und M. ORRIT: *Photobleaching of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol) at the ensemble and single-molecule levels*. Journal of Physical Chemistry A, **108**(10):1657–1665, 2004.
- [49] RENN, A., J. SEELIG und V. SANDOGHDAR: *Oxygen-dependent photochemistry of fluorescent dyes studied at the single molecule level*. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, **104**(3):409–414, 2006.
- [50] LILL, Y. und B. HECHT: *Single dye molecules in an oxygen-depleted environment as photostable organic triggered single-photon sources*. Applied Physics Letters, **84**(10):1665–1667, 2004.
- [51] NAITO, K., T. TACHIKAWA, S.-C. CUI, A. SUGIMOTO, M. FUJITSUKA und T. MAJIMA: *Single-Molecule Detection of Airborne Singlet Oxygen*. Journal of the American Chemical Society, **128**(51):16430–16431, 2006.

- [52] NAITO, K., T. TACHIKAWA, M. FUJITSUKA und T. MAJIMA: *Real-Time Single-Molecule Imaging of the Spatial and Temporal Distribution of Reactive Oxygen Species with Fluorescent Probes: Applications to TiO₂ Photocatalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, **112**(4):1048–1059, 2008.
- [53] ENGLISH, D. S., A. FURUBE und P. F. BARBARA: *Single-molecule spectroscopy in oxygen-depleted polymer films*. Chemical Physics Letters, **324**(1-3):15–19, 2000.
- [54] HÜBNER, C. G., A. RENN, I. RENGE und U. P. WILD: *Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen*. Journal of Chemical Physics, **115**(21):9619–9622, 2001.
- [55] HAASE, M., C. G. HÜBNER, E. REUTHER, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Exponential and power-law kinetics in single-molecule fluorescence intermittency*. Journal of Physical Chemistry B, **108**(29):10445–10450, 2004.
- [56] HOOGENBOOM, J., E. VAN DIJK, J. HERNANDO, N. VAN HULST und M. GARCÍA-PARAJÓ: *Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules*. Physical Review Letters, **95**(9):097401, 2005.
- [57] SCHUSTER, J., F. CICHOS und C. VON BORCZYKOWSKI: *Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules*. Applied Physics Letters, **87**(5):–, 2005.
- [58] YEOW, E., S. MELNIKOV, T. BELL, F. DE SCHRYVER und J. HOFKENS: *Characterizing the Fluorescence Intermittency and Photobleaching Kinetics of Dye Molecules Immobilized on a Glass Surface*. Journal of Physical Chemistry A, **110**(5):1726–1734, 2006.
- [59] HOOGENBOOM, J. P., J. HERNANDO, M. F. GARCIA-PARAJO und N. F. VAN HULST: *Memory in Single Emitter Fluorescence Blinking Reveals the Dynamic Character of Nanoscale Charge Tunneling*. The Journal of Physical Chemistry C, **112**(9):3417–3422, 2008.
- [60] SCHIRRA, L. K., B. S. TACKETT, M. L. BLUMENFELD und O. L. A. MONTI: *Single molecule power-law behavior on a crystalline surface*. The Journal of Chemical Physics, **131**(12):124702, 2009.

- [61] NOLDE, F.: *Synthese eines neuen Bichromophors aus Terrylendiimid und Perylendiimid für die Einzelmolekülspektroskopie*. Diplomarbeit, MPI für Polymerforschung und Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2002.
- [62] HAASE, M.: *Konfokale Fluoreszenzmikroskopie und –spektroskopie an einem bichromophoren System – Untersuchungen zum strahlungslosen Energietransfer*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2003.
- [63] PETZKE, F.: *Skriptum zum Praktikum über optische Molekülspektroskopie*. Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2003.
- [64] ATKINS, P. W. und R. S. FRIEDMAN: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4. Aufl., 2005.
- [65] KNOESTER, J. und S. MUKAMEL: *Intermolecular forces, spontaneous emission, and superradiance in a dielectric medium: Polariton-mediated interactions*. Physical Review A, **40**(12), 1989.
- [66] KNOX, R. S. und H. VAN AMERONGEN: *Refractive index dependence of the Forster resonance excitation transfer rate*. Journal of Physical Chemistry B, **106**:5289, 2002.
- [67] Bei der Berechnung der Anregungsintensitäten wurden keinerlei Korrekturen auf das lokale Feld in der Matrix durchgeführt. Im Rahmen der isotropen Lorentz–Näherung für ungeordnete Matrizen mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ wird durch ein extern angelegtes Feld E_0 ein lokales Feld $E_{\text{loc}} = \frac{\epsilon+2}{3} \cdot E_0$ induziert. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde die Orientierung der Farbstoffmoleküle.
- [68] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 2. Aufl., 1996.
- [69] KROLL, N. M.: *Parametric Amplification in Spatially Extended Media and Application to the Design of Tuneable Oscillators at Optical Frequencies*. Physical Review, **127**(4):1207–1211, 1962.
- [70] STRICKLER, S. J. und R. A. BERG: *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. Journal of Chemical Physics, **37**(4):814–822, 1962.

- [71] WALLA, P. J., F. JELEZKO, P. TAMARAT, B. LOUNIS und M. ORRIT: *Perylene in biphenyl and anthracene crystals: an example of the influence of the host on single-molecule signals*. *Chemical Physics*, **233**(1):117–125, 1998.
- [72] COHEN-TANNOUJDI, C., B. DIU und F. LALOE: *Quantenmechanik, Band 1*. de Gruyter, 2., durchges. u. verb. Aufl., 1999.
- [73] PLAKHOTNIK, T., E. A. DONLEY und U. P. WILD: *Single-molecule spectroscopy*. *Annual Review of Physical Chemistry*, **48**:181–212, 1997.
- [74] AMBROSE, W. P., T. BASCHÉ und W. E. MOERNER: *Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a p-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation*. *Journal of Chemical Physics*, **95**(10):7150–63, 1991.
- [75] LOUDON, R.: *The Quantum Theory of Light*. Clarendon Press, 2. Aufl., 1983.
- [76] BROWN, R., J. WRACHTRUP, M. ORRIT, J. BERNARD und C. VON BORCZYKOWSKI: *Kinetics of optically detected magnetic resonance of single molecules*. *Journal of Chemical Physics*, **100**(10):7182–7191, 1994.
- [77] NOVOTNY, L. und B. HECHT: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [78] FLEURY, L., J. M. SEGURA, G. ZUMOFEN, B. HECHT und U. P. WILD: *Nonclassical photon statistics in single-molecule fluorescence at room temperature*. *Physical Review Letters*, **84**(6):1148–1151, 2000.
- [79] ORRIT, M.: *Photon statistics in single molecule experiments*. *Single Molecules*, **3**(5-6):255–265, 2002.
- [80] BROWN, R. H. und R. Q. TWISS: *Correlation between Photons in 2 Coherent Beams of Light*. *Nature*, **177**(4497):27–29, 1956.
- [81] REYNAUD, S.: *Resonance fluorescence: the dressed atom approach*. *Annales de Physique (France)*, **8**:315–370, 1983.
- [82] BASCHÉ, T., W. E. MOERNER, M. ORRIT und H. TALON: *Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid*. *Physical Review Letters*, **69**(10):1516–1519, 1992.

- [83] WESTON, K. D., P. J. CARSON, J. A. DEARO und S. K. BURATTO: *Single-molecule detection fluorescence of surface-bound species in vacuum*. Chemical Physics Letters, **308**(1-2):58–64, 1999.
- [84] YIP, W. T., D. H. HU, J. YU, D. A. VANDEN BOUT und P. F. BARBARA: *Classifying the photophysical dynamics of single- and multiple-chromophoric molecules by single molecule spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A, **102**(39):7564–7575, 1998.
- [85] BASCHÉ, T., S. KUMMER und C. BRÄUCHLE: *Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule*. Nature, **373**(6510):132–4, 1995.
- [86] KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER und D. J. NESBITT: *Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior*. Journal of Chemical Physics, **112**(7):3117–3120, 2000.
- [87] NEUHAUSER, R. G., K. T. SHIMIZU, W. K. WOO, S. A. EMPEDOCLES und M. G. BAWENDI: *Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots*. Physical Review Letters, **85**(15):3301–3304, 2000.
- [88] VERBERK, R., A. M. VAN OIJEN und M. ORRIT: *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*. Physical Review B, **66**(23):233202, 2002.
- [89] SARK, W. G. J. H. M. VAN, P. L. T. M. FREDERIX, A. A. BOL, H. C. GERRITSEN und A. MEIJERINK: *Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots*. ChemPhysChem, **3**(10):871–879, 2002.
- [90] BROKMANN, X., J. P. HERMIER, G. MESSIN, P. DESBIOLLES, J. P. BOUCHAUD und M. DAHAN: *Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals*. Physical Review Letters, **90**(12), 2003.
- [91] KUNO, M., D. P. FROMM, S. T. JOHNSON, A. GALLAGHER und D. J. NESBITT: *Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots*. Physical Review B, **67**(12), 2003.
- [92] ZONDERVAN, R., F. KULZER, S. B. ORLINSKII und M. ORRIT: *Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet*. Journal of Physical Chemistry A, **107**(35):6770–6776, 2003.

- [93] SCHUSTER, J., F. CICHOS und C. VON BORCZYKOWSKI: *Blinking of single molecules in various environments*. Optics and Spectroscopy, **98**(5):712–717, 2005.
- [94] HOOGENBOOM, J., J. HERNANDO, E. VAN DIJK, N. VAN HULST und M. GARCÍA-PARAJÓ: *Power-Law Blinking in the Fluorescence of Single Organic Molecules*. ChemPhysChem, **8**(6):823–833, 2007.
- [95] KUNO, M., D. P. FROMM, H. F. HAMANN, A. GALLAGHER und D. J. NESBITT: *“On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*. Journal of Chemical Physics, **115**(2):1028–1040, 2001.
- [96] HOOGENBOOM, J., W. DEN OTTER und H. OFFERHAUS: *Accurate and unbiased estimation of power-law exponents from single-emitter blinking data*. Journal of Chemical Physics, **125**(20):204713, 2006.
- [97] GOMEZ, D. E., M. CALIFANO und P. MULVANEY: *Optical properties of single semiconductor nanocrystals*. Physical Chemistry Chemical Physics, **8**(43):4989–5011.
- [98] CICHOS, F., C. VON BORCZYKOWSKI und M. ORRIT: *Power-law intermittency of single emitters*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, **12**(6):272–284, 2007.
- [99] FRANTSUZOV, P., M. KUNO, B. JANKO und R. A. MARCUS: *Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires*. Nature Physics, **4**(5):519–522, 2008.
- [100] STEFANI, F. D., J. P. HOOGENBOOM und E. BARKAI: *Beyond quantum jumps: Blinking nanoscale light emitters*. Physics Today, **62**(2):34–39, 2009.
- [101] VERBERK, R. und M. ORRIT: *Photon statistics in the fluorescence of single molecules and nanocrystals: Correlation functions versus distributions of on- and off-times*. Journal of Chemical Physics, **119**(4):2214–2222, 2003.
- [102] ISSAC, A., C. VON BORCZYKOWSKI und F. CICHOS: *Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media*. Physical Review B, **71**(16):161302, 2005.
- [103] MOERNER, W. E. und T. BASCHÉ: *Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids*. Angewandte Chemie-International Edition in English, **32**(4):457–476, 1993.

- [104] GÜTTLER, F., J. SEPIOL, T. PLAKHOTNIK, A. MITTERDORFER, A. RENN und U. P. WILD: *Single molecule spectroscopy: fluorescence excitation spectra with polarized light*. Journal of Luminescence, **56**(1-6):29–38, 1993.
- [105] JULIEN, C., A. DEBARRE, D. NUTARELLI, A. RICHARD und P. TCHENIO: *Single Molecule Study of Perylene Orange Photobleaching in Thin Sol-Gel Films*. Journal of Physical Chemistry B, **109**(49):23145–23153, 2005.
- [106] BETZIG, E., J. K. TRAUTMAN, T. D. HARRIS, J. S. WEINER und R. L. KOSTALEK: *Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale*. Science, **251**:1468–1470, 1991.
- [107] LEWIS, A., M. ISAACSON, A. HAROOTUNIAN und A. MURRAY: *Development of a 500 Å resolution light microscope*. Ultramicroscopy, **12**:227–232, 1984.
- [108] PAESLER, M. A. und P. J. MOYER: *Near-Field Optics*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [109] POHL, D. W., W. DENK und M. LANZ: *Optical Stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda / 20$* . Applied Physics Letters, **44**(7):651–653, 1984.
- [110] METS, Ü. und R. RIGLER: *Submillisecond Detection of Single Rhodamine Molecules in Water*. Journal of Fluorescence, **4**:259–264, 1994.
- [111] NIE, S. M., D. T. CHIU und R. N. ZARE: *Probing Individual Molecules With Confocal Fluorescence Microscopy*. Science, **266**(5187):1018–1021, 1994.
- [112] PAWLEY, J. B. (Hrsg.): *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. Plenum Press, New York, 2. Aufl., 1995.
- [113] MINSKY, M.: *Microscopy Apparatus*. U.S. Patent 3013467, 1961.
- [114] MINSKY, M.: *Memoir on inventing the confocal scanning microscope*. Scanning, **10**:128–38, 1988.
- [115] WEBB, R. H.: *Confocal optical microscopy*. Reports on Progress in Physics, **59**:427–471, 1996.
- [116] BORN, M. und E. WOLF: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 6. Aufl., 1993.

- [117] SHEPPARD, C. J. R. und M. GU: *Image formation in two-photon fluorescence microscopy*. *Optik*, **86**(3):104–106, 1990.
- [118] CORLE, T. R. und G. S. KINO: *Confocal Scanning Optical Microscopy and related Imaging Systems*. Academic Press, San Diego, USA, 1996.
- [119] BEVINGTON, P. R. und D. K. ROBINSON: *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York, 3. Aufl., 2003.
- [120] JACKSON, J. D.: *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1982.
- [121] COURTOIS, J. Y., J. M. COURTY und J. C. MERTZ: *Internal dynamics of multilevel atoms near a vacuum-dielectric interface*. *Physical Review A*, **53**(3):1862–1878, 1996.
- [122] ENDERLEIN, J., T. RUCKSTUHL und S. SEEGER: *Highly efficient optical detection of surface-generated fluorescence*. *Applied Optics*, **38**(4):724–732, 1999.
- [123] XU, C. und W. W. WEBB: *Multiphoton Excitation of Molecular Fluorophores and Nonlinear Laser Microscopy*. In: LAKOWICZ, J. R. (Hrsg.): *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 5: nonlinear and two-photon induced fluorescence*, Seiten 471–540. Plenum Press, New York, 1997.
- [124] ISO STANDARD 11146: *Lasers and laser-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios*, 2005.
- [125] MELLES GRIOT: *Operator’s manual: Argon/Krypton–Laser 643-AP-A01*.
- [126] KOBERLING, F.: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*. Dissertation, Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2001.
- [127] TIME–BANDWIDTH PRODUCTS, INC.: *Operator’s manual: Nd:Ylf–Laser GE-100*.
- [128] EICHLER, J. und H. J. EICHLER: *Laser*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [129] BRAUN, B., K. J. WEINGARTEN, F. X. KÄRTNER und U. KELLER: *Continuous-wave mode-locked solid-state lasers with enhanced spatial hole burning*. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **61**(5):429–437, 1995.
- [130] *Methods for the Generation of Ultrashort Laser Pulses: Mode-Locking*. In: *Femto-second Laser Pulses*, Kapitel 3. Springer, 2. Aufl., 2005.

- [131] KELLER, U., K. J. WEINGARTEN, F. X. KARTNER, D. KOPF, B. BRAUN, I. D. JUNG, R. FLUCK, C. HÖNNINGER, N. MATUSCHEK und AUS: *Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers*. Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, **2**(3):435–453, 1996.
- [132] HÖNNINGER, C., R. PASCHOTTA, F. MORIER-GENOUD, M. MOSER und U. KELLER: *Q-switching stability limits of continuous-wave passive mode locking*. Journal of the Optical Society of America B, **16**(1):46–56, 1999.
- [133] KELLER, U.: *Recent developments in compact ultrafast lasers*. Nature, **424**(6950):831–838, 2003.
- [134] LIPPITZ, M.: *Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie und -Spektroskopie von Sauerstofftransportproteinen: Experimente zur Sauerstoffbindung und an einzelnen Proteinen*. Dissertation, Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2002.
- [135] COHERENT, INC.: *Operator's manual: The Coherent Mira Model 900-F Laser*, 1997.
- [136] SCHÄTZLE, K.: *single-photon correlation techniques*. In: BROWN, W. (Hrsg.): *Dynamic Light Scattering*, Seiten 76–148. Clarendon Press, 1993.
- [137] O'CONNOR, D. V. und D. PHILLIPS: *Time-correlated single photon counting*. Academic Press: London, 1984.
- [138] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Aufl., 2000.
- [139] KULZER, F.: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-terphenyl*. Dissertation, Universität Mainz, 2000.
- [140] SIEGMAN, A. E.: *Lasers*. University Science Books, Sausalito, 1986.
- [141] KAISER, H., J. LINDNER und H. LANGHALS: *Synthesis of Nonsymmetrically Substituted Perylene Fluorescent Dyes*. Chemische Berichte, **124**(3):529–535, 1991.
- [142] SEYBOLD, G. und A. STANGE. DE 3545504, 1985.

- [143] SEYBOLD, G. und G. WAGENBLAST: *New Perylene and Violanthrone Dyestuffs for Fluorescent Collectors*. *Dyes and Pigments*, **11**(4):303–317, 1989.
- [144] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 2. Aufl., 1999.
- [145] DAMON, G. F.: *Proceedings of the Second Kodak Seminar on Microminiaturization*. Eastmann Kodak Co., Rochester, New York, 1967.
- [146] MEYERHOFER, D.: *Characteristics of Resist Films Produced by Spinning*. *Journal of Applied Physics*, **49**(7):3993–3997, 1978.
- [147] WALSH, C. B. und E. I. FRANSES: *Thickness and quality of spin-coated polymer films by two-angle ellipsometry*. *Thin Solid Films*, **347**(1-2):167–177, 1999.
- [148] WALSH, C. B. und E. I. FRANSES: *Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions*. *Thin Solid Films*, **429**(1-2):71–76, 2003.
- [149] FÖRSTER, T.: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. *Annalen der Physik*, **2**(1-2):55–75, 1948.
- [150] FÜCKEL, B., G. HINZE, G. DIEZEMANN, F. NOLDE, K. MÜLLEN, J. GAUSS und T. BASCHÉ: *Flexibility of phenylene oligomers revealed by single molecule spectroscopy*. *Journal of Chemical Physics*, **125**(14):144903, 2006.
- [151] BOOS, A.: *Praktikumsbericht zum Wahlpflichtmodul Optische Spektroskopie und Mikroskopie*, 2007.
- [152] FEIST, F.: *Praktikumsbericht zum Wahlpflichtmodul Optische Spektroskopie und Mikroskopie*, 2005.
- [153] MAGDE, D., J. BRANNON, T. CREMERS und J. OLMSTED: *Absolute luminescence yield of cesyl violet. A standard for the red*. *Journal of Physical Chemistry*, **83**:696–699, 1979.
- [154] BRANNON, J. und D. MAGDE: *Absolute Quantum Yield Determination by Thermal Blooming. Fluorescein*. *Journal of Physical Chemistry*, **82**:705–709, 1978.
- [155] ARDEN-JACOB, J.: *Neue langwellige Xanthen-Farbstoffe für Fluoreszenzsonden und Farbstofflaser*. Dissertation, Universität Siegen, 1993.

- [156] ATTO-TEC GMBH, SIEGEN. Pers. Mitteilung.
- [157] DHAMI, S., A. J. DEMELLO, G. RUMBLES, S. M. BISHOP, D. PHILLIPS und A. BEEBY: *Phthalocyanine Fluorescence at High-Concentration - Dimers or Reabsorption Effect*. Photochemistry and Photobiology, **61**(4):341–346, 1995.
- [158] SIEBRAND, W.: *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck-Condon Factors*. Journal of Chemical Physics, **46**(2):440, 1967.
- [159] ENGLMAN, R. und J. JORTNER: *The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*. Molecular Physics, **18**(2):145–164, 1970.
- [160] TURRO, N. J.: *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978.
- [161] BROOKS, B., R. BRUCCOLERI, D. OLAFSON, D. STATES, S. SWAMINATHAN und M. KARPLUS: *CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculations*. Journal of Computational Chemistry, **4**:187–217, 1983.
- [162] BRUNEL, C., B. LOUNIS, P. TAMARAT und M. ORRIT: *Triggered Source of Single Photons based on Controlled Single Molecule Fluorescence*. Physical Review Letters, **83**(14):2722–2725, 1999.
- [163] AMBROSE, W. P., P. M. GOODWIN, J. ENDERLEIN, D. J. SEMIN, J. C. MARTIN und R. A. KELLER: *Fluorescence photon antibunching from single molecules on a surface*. Chemical Physics Letters, **269**(3-4):365–370, 1997.
- [164] LOUNIS, B. und W. E. MOERNER: *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*. Nature, **407**(6803):491–493, 2000.
- [165] MICHLER, P., A. IMAMOGLU, M. D. MASON, P. J. CARSON, G. F. STROUSE und S. K. BURATTO: *Quantum correlations among photons from single quantum dot at room temperature*. Nature, **406**:968–970, 2000.
- [166] MESSIN, G., J. P. HERMIER, E. GIACOBINO, P. DESBIOLLES und M. DAHAN: *Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals*. Optics Letters, **26**(23):1891–1893, 2001.

- [167] BROURI, R., A. BEVERATOS, J.-P. POIZAT und P. GRANGIER: *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*. Optics Letters, **25**(17):1294–1296, 2000.
- [168] HÜBNER, C. G., G. ZUMOFEN, A. RENN, A. HERRMANN, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Photon Antibunching and Collective Effects in the Fluorescence of Single Bichromophoric Molecules*. Physical Review Letters, **91**:093903, 2003.
- [169] HOLLARS, C. W., S. M. LANE und T. HUSER: *Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules*. Chemical Physics Letters, **370**:393–398, 2003.
- [170] MASUO, S., T. TANAKA, S. MACHIDA und A. ITAYA: *Influence of molecular weight and conformation on single-photon emission from isolated conjugated polymer chains*. Applied Physics Letters, **92**:233114, 2008.
- [171] TREUSSART, F., R. ALLEAUME, V. LE FLOC'H, L. T. XIAO, J. M. COURTY und J. F. ROCH: *Direct measurement of the photon statistics of a triggered single photon source*. Physical Review Letters, **89**(9):093601, 2002.
- [172] ALLÉAUME, R., F. TREUSSART, J. M. COURTY und J. F. ROCH: *Photon statistics characterization of a single-photon source*. New Journal of Physics, **6**:85, 2004.
- [173] LEE, T. H., P. KUMAR, A. MEHTA, K. W. XU, R. M. DICKSON und M. D. BARNES: *Oriented semiconducting polymer nanostructures as on-demand room-temperature single-photon sources*. Applied Physics Letters, **85**(1):100–102, 2004.
- [174] LOUNIS, B. und M. ORRIT: *Single-photon sources*. Reports on Progress in Physics, **68**(5):1129–1179, 2005.
- [175] LUKISHOVA, S. G., A. W. SCHMID, A. J. MCNAMARA, R. W. BOYD und C. R. STROUD: *Room temperature single-photon source: Single-dye molecule fluorescence in liquid crystal host*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, **9**(6):1512–1518, 2003.
- [176] STEINMEYER, R., A. NOSKOV, C. KRASEL, I. WEBER, C. DEES und G. HARMS: *Improved Fluorescent Proteins for Single-Molecule Research in Molecular Tracking and Co-Localization*. Journal of Fluorescence, **15**(5):707–721, 2005.

- [177] SCHÜTZ, G. J., H. J. GRUBER, H. SCHINDLER und T. SCHMIDT: *Fluorophores for single molecule microscopy*. Journal of Luminescence, **72-4**:18–21, 1997.
- [178] IZQUIERDO, M. A., T. D. BELL, S. HABUCHI, E. FRON, R. PILOT, T. VOSCH, S. D. FEYTER, J. VERHOEVEN, J. JACOB, K. MÜLLEN, J. HOFKENS und F. C. D. SCHRYVER: *Switching of the fluorescence emission of single molecules between the locally excited and charge transfer states*. Chemical Physics Letters, **401**(4-6):503–508, 2005.
- [179] MAUS, M., M. COTLET, J. HOFKENS, T. GENSCHE, F. C. DE SCHRYVER, J. SCHAFER und C. A. M. SEIDEL: *An experimental comparison of the maximum likelihood estimation and nonlinear least squares fluorescence lifetime analysis of single molecules*. Analytical Chemistry, **73**(9):2078–2086, 2001.
- [180] HAUSCHILD, T. und M. JENTSCHEL: *Comparison of maximum likelihood estimation and chi-square statistics applied to counting experiments*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **457**(1-2):384–401, 2001.
- [181] BIRKS, J. B.: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley Interscience, London, 1970.
- [182] PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. FLANNERY: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, 2. Aufl., 1997.
- [183] KINKHABWALA, A., Z. YU, S. FAN, Y. AVLASEVICH, K. MÜLLEN und W. E. MOERNER: *Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna*. Nature Photonics, **3**(11):654–657, 2009.
- [184] MOERNER, W. E.: *Polymer luminescence - Those blinking single molecules*. Science, **277**(5329):1059–1060, 1997.
- [185] BERNARD, J., L. FLEURY, H. TALON und M. ORRIT: *Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing*. Journal of Chemical Physics, **98**(2):850–859, 1993.
- [186] SHUMING, N., D. T. CHIU und R. N. ZARE: *Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy*. Science, **266**(5187):1018–21, 1994.

- [187] HA, T., T. ENDERLE, D. S. CHEMLA, P. R. SELVIN und S. WEISS: *Quantum jumps of single molecules at room temperature*. Chemical Physics Letters, **271**(1-3):1–5, 1997.
- [188] MAIS, S., J. TITTEL, BASCHÉ, T., C. BRÄUCHLE, W. GÖHDE, H. FUCHS, G. MÜLLER und K. MÜLLEN: *Terrylenediimide: A novel fluorophore for single-molecule spectroscopy and microscopy from 1.4 K to room temperature*. Journal of Physical Chemistry A, **101**(45):8435–8440, 1997.
- [189] VEERMAN, J. A., M. F. GARCIA-PARAJO, L. KUIPERS und N. F. VAN HULST: *Time-varying triplet state lifetimes of single molecules*. Physical Review Letters, **83**(11):2155–2158, 1999.
- [190] TINNEFELD, P., V. BUSCHMANN, K. D. WESTON und M. SAUER: *Direct observation of collective blinking and energy transfer in a bichromophoric system*. Journal of Physical Chemistry A, **107**(3):323–327, 2003.
- [191] HOU, Y. W. und D. A. HIGGINS: *Single molecule studies of dynamics in polymer thin films and at surfaces: Effect of ambient relative humidity*. Journal of Physical Chemistry B, **106**(40):10306–10315, 2002.
- [192] WESTON, K. D. und S. K. BURATTO: *Millisecond intensity fluctuations of single molecules at room temperature*. Journal of Physical Chemistry A, **102**(21):3635–3638, 1998.
- [193] SAUER, M., K. H. DREXHAGE, U. LIEBERWIRTH, R. MULLER, S. NORD und C. ZANDER: *Dynamics of the electron transfer reaction between an oxazine dye and DNA oligonucleotides monitored on the single-molecule level*. Chemical Physics Letters, **284**(3-4):153–163, 1998.
- [194] CHRIST, T., F. PETZKE, P. BORDAT, A. HERRMANN, E. REUTHER, K. MÜLLEN und BASCHÉ, T.: *Investigation of molecular dimers by ensemble and single molecule spectroscopy*. Journal of Luminescence, **98**(1-4):23–33, 2002.
- [195] TANG, J. und R. A. MARCUS: *Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles*. Physical Review Letters, **95**(10), 2005.

- [196] VARGAS, F., O. HOLLRICHER, O. MARTI, G. DE SCHAEZTEN und G. TARRACH: *Influence of protective layers on the blinking of fluorescent single molecules observed by confocal microscopy and scanning near field optical microscopy*. Journal of Chemical Physics, **117**(2):866–871, 2002.
- [197] VOSCH, T., M. COTLET, J. HOFKENS, K. VAN DER BIEST, M. LOR, K. WESTON, P. TINNEFELD, M. SAUER, L. LATTERINI, K. MÜLLEN und F. C. DE SCHRYVER: *Probing Forster type energy pathways in a first generation rigid dendrimer bearing two perylene imide chromophores*. Journal of Physical Chemistry A, **107**(36):6920–6931, 2003.
- [198] BRONSTEIN, I. N., K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL und H. MÜHLIG: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harry Deutsch, 1. Aufl., 1993.
- [199] BIRCH, D. J. S. und R. E. IMHOF: *Time-Correlated Single-Photon Counting*. In: LAKOWICZ, J. R. (Hrsg.): *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 1: techniques*, Seiten 1–95. Plenum Press, New York, 1991.
- [200] LINDSEY, C. P. und G. D. PATTERSON: *Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions*. Journal of Chemical Physics, **73**(7):3348–3357, 1980.
- [201] LIPPITZ, M., F. KULZER und M. ORRIT: *Statistical Evaluation of Single Nano-Object Fluorescence*. ChemPhysChem, **6**(5):770–789, 2005.
- [202] SIEBRAND, W.: *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons*. The Journal of Chemical Physics, **47**(7):2411–2422, 1967.
- [203] LU, H. P. und X. S. XIE: *Single-molecule spectral fluctuations at room temperature*. Nature, **385**(6612):143–146, 1997.
- [204] KAWAOKA, K., A. U. KHAN und D. R. KEARNS: *Role of Singlet Excited States of Molecular Oxygen in Quenching of Organic Triplet States*. Journal of Chemical Physics, **46**(5):1842, 1967.
- [205] KEARNS, D. R., A. U. KHAN, C. K. DUNCAN und A. H. MAKI: *Detection of the naphthalene-photosensitized generation of singlet ($^1\Delta_g$) oxygen by paramagnetic resonance spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, **91**(4):1039–1040, 1969.

- [206] SNELLING, D. R. und E. J. BAIR: *Deactivation of $O(^1D)$ by Molecular Oxygen*. Journal of Chemical Physics, **48**(12):5737, 1968.
- [207] KEARNS, D. R.: *Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen*. Chemical Reviews, **71**(4):395–427, 1971.
- [208] STEVENS, B. und J. T. DUBOIS: *Simultaneous Quenching of Molecular Fluorescence by Oxygen and Biacetyl in Solution*. Transactions of the Faraday Society, **59**(492):2813, 1963.
- [209] MCLEAN, A. J., D. J. MCGARVEY, T. G. TRUSCOTT, C. R. LAMBERT und E. J. LAND: *Effect of Oxygen-Enhanced Intersystem Crossing on the Observed Efficiency of Formation of Singlet Oxygen*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, **86**(18):3075–3080, 1990.
- [210] WU, K. C. und A. M. TROZZOLO: *Production of Singlet Molecular-Oxygen from the O_2 Quenching of the Lowest Excited Singlet-State of Rubrene*. Journal of Physical Chemistry, **83**(22):2823–2826, 1979.
- [211] WU, K. C. und 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, **83**(24):3180–3183, 1979.
- [212] TURBOMOLE v5.9. www.turbomole.com, 2007.
- [213] FORD, W. E. und 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*. Journal of Physical Chemistry, **91**(25):6373–6380, 1987.
- [214] FURCHE, F. und R. AHLRICH: *Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties*. Journal of Chemical Physics, **117**:7433–7447, 2002.
- [215] KÖHN, A. und C. HÄTTIG: *Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation*. Journal of Chemical Physics, **119**:5021–5036, 2003.
- [216] TREUTLER, O. und R. AHLRICH: *Efficient molecular numerical integration schemes*. Journal of Chemical Physics, **102**:346–354, 1995.

- [217] FÜCKEL, B., A. KÖHN, M. E. HARDING, G. DIEZEMANN, G. HINZE, T. BASCHÉ und J. GAUSS: *Theoretical investigation of electronic excitation energy transfer in bichromophoric assemblies*. Journal of Chemical Physics, **128**(7):074505, 2008.
- [218] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. Journal of Chemical Physics, **98**:5648–5652, 1993.
- [219] CHRISTIANSEN, O., H. KOCH und P. JØRGENSEN: *The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model (CC2)*. Chemical Physics Letters, **243**:409–418, 1995.
- [220] SCHÄFER, A., H. HORN und R. AHLRICHS: *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. Journal of Chemical Physics, **97**:2571–2577, 1992.
- [221] HILL, B. M.: *A Simple General Approach to Inference About the Tail of a Distribution*. The Annals of Statistics, **3**(5):1163–1174, 1975.
- [222] GOLDSTEIN, M. L., S. A. MORRIS und G. G. YEN: *Problems with fitting to the power-law distribution*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, **41**(2):255–258, 2004.
- [223] CICHOS, F., J. MARTIN und C. VON BORCZYKOWSKI: *Emission intermittency in silicon nanocrystals*. Physical Review B, **70**(11):115314, 2004.
- [224] SHIMIZU, K. T., R. G. NEUHAUSER, C. A. LEATHERDALE, S. A. EMPEDOCLES, W. K. WOO und M. G. BAWENDI: *Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots*. Physical Review B, **63**20(20):205316, 2001.
- [225] MARGOLIN, G. und E. BARKAI: *Aging correlation functions for blinking nanocrystals, and other on-off stochastic processes*. Journal of Chemical Physics, **121**(3):1566–1577, 2004.
- [226] LEE, S., Y. ZU, A. HERRMANN, Y. GEERTS, K. MÜLLEN und A. BARD: *Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenenerated Chemiluminescence of Perylene, Terylene, and Quaterrylene Diimides in Aprotic Solution*. Journal of the American Chemical Society, **121**(14):3513–3520, 1999.
- [227] DUKE, C. B. und T. J. FABISH: *Charge-Induced Relaxation in Polymers*. Physical Review Letters, **37**(16):1075–1078, 1976.

- [228] THELAKKAT, M. und H. SCHMIDT: *Synthesis and properties of novel derivatives of 1,3,5-tris(diarylamino)benzenes for electroluminescent devices*. *Advanced Materials*, **10**(3):219+, 1998.
- [229] SLIWA, M., C. FLORS, I. OESTERLING, J. HOTTA, K. MÜLLEN, F. C. D. SCHRYVER und J. HOFKENS: *Single perylene diimide dendrimers as single-photon sources*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**(44):445004, 2007.
- [230] WUERTHNER, F.: *Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures*. *Chemical Communications*, (14):1564–1579, 2004.
- [231] KIRCHER, T. und H. G. LOHMANNROBEN: *Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**(17):3987–3992, 1999.
- [232] SADRAI, M., L. HADEL, R. R. SAUERS, S. HUSAIN, K. KROGHJESPersen, J. D. WESTBROOK und 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*, **96**(20):7988–7996, 1992.
- [233] PABST, M. und A. KOEHN: *Implementation of transition moments between excited states in the approximate coupled-cluster singles and doubles model*. *The Journal of Chemical Physics*, **129**(21):214101, 2008.
- [234] PABST, M. , Pers. Mitteilung.
- [235] GUTE, E.: *Praktikumsbericht zum Wahlpflichtmodul Optische Spektroskopie und Mikroskopie*, 2009.
- [236] TINNEFELD, P., C. MÜLLER und M. SAUER: *Time-varying photon probability distribution of individual molecules at room temperature*. *Chemical Physics Letters*, **345**(3-4):252–258, 2001.
- [237] FÜCKEL, B.: *Einzelmolekülspektroskopische und quantenchemische Untersuchungen zum elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg–Universität Mainz, 2009.

- [238] FÜCKEL, B., G. HINZE, F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Control of the Electronic Energy Transfer Pathway between Two Single Fluorophores by Dual Pulse Excitation*. Physical Review Letters, **103**(10), 2009.
- [239] MÉTIVIER, R., F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Electronic excitation energy transfer between two single molecules embedded in a polymer host*. Physical Review Letters, **98**(4), 2007.
- [240] HINZE, G., R. MÉTIVIER, F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Intramolecular electronic excitation energy transfer in donor/acceptor dyads studied by time and frequency resolved single molecule spectroscopy*. The Journal of Chemical Physics, **128**(12):124516, 2008.
- [241] HINZE, G., M. HAASE, F. NOLDE, K. MÜLLEN und T. BASCHÉ: *Time-resolved measurements of intramolecular energy transfer in single donor/acceptor dyads*. Journal of Physical Chemistry A, **109**(30):6725–6729, 2005.
- [242] HELL, S. W.: *Far-field optical nanoscopy*. Science, **316**(5828):1153–1158, 2007.
- [243] HEILEMANN, M., S. VAN DE LINDE, A. MUKHERJEE und M. SAUER: *Super-Resolution Imaging with Small Organic Fluorophores*. Angewandte Chemie-International Edition, **48**(37):6903–6908, 2009.
- [244] *How to Measure the Characteristics of Laser Pulses*. In: *Femtosecond Laser Pulses*, Kapitel 7. Springer, 2. Aufl., 2005.
- [245] DIELS, J.-C. und W. RUDOLPH: *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic Press, 1996.
- [246] CLIFFORD, J., T. BELL, P. TINNEFELD, M. HEILEMANN, S. MELNIKOV, J. HOTTA, M. SLIWA, P. DEDECKER, M. SAUER, J. HOFKENS und E. YEOW: *Fluorescence of Single Molecules in Polymer Films: Sensitivity of Blinking to Local Environment*. Journal of Physical Chemistry B, Seiten 6987–6991, 2007.
- [247] WUSTHOLZ, K. L., E. D. BOTT, C. M. ISBORN, X. LI, B. KAHR und P. J. REID: *Dispersive Kinetics from Single Molecules Oriented in Single Crystals of Potassium Acid Phthalate*. The Journal of Physical Chemistry C, **111**(26):9146–9156, 2007.

Publikationen

1. M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen und Th. Basché,
Exponential and power-law kinetics in single-molecule fluorescence intermittency,
J. Phys. Chem. B **108** (2004) 10445-10450.
2. G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen und Th. Basché,
*Time-Resolved Measurements of Intramolecular Energy Transfer in
Single Donor/Acceptor Dyads*,
J. Phys. Chem. A **109** (2005) 6725-6729.
3. P. J. Roth, M. Haase, Th. Basché, P. Theato, R. Zentel,
*Synthesis of Heterotelechelic α, ω Dye-Functionalized Polymer by the RAFT Process
and Energy Transfer between the End Groups*,
Macromolecules **43** (2010) 895-902.

