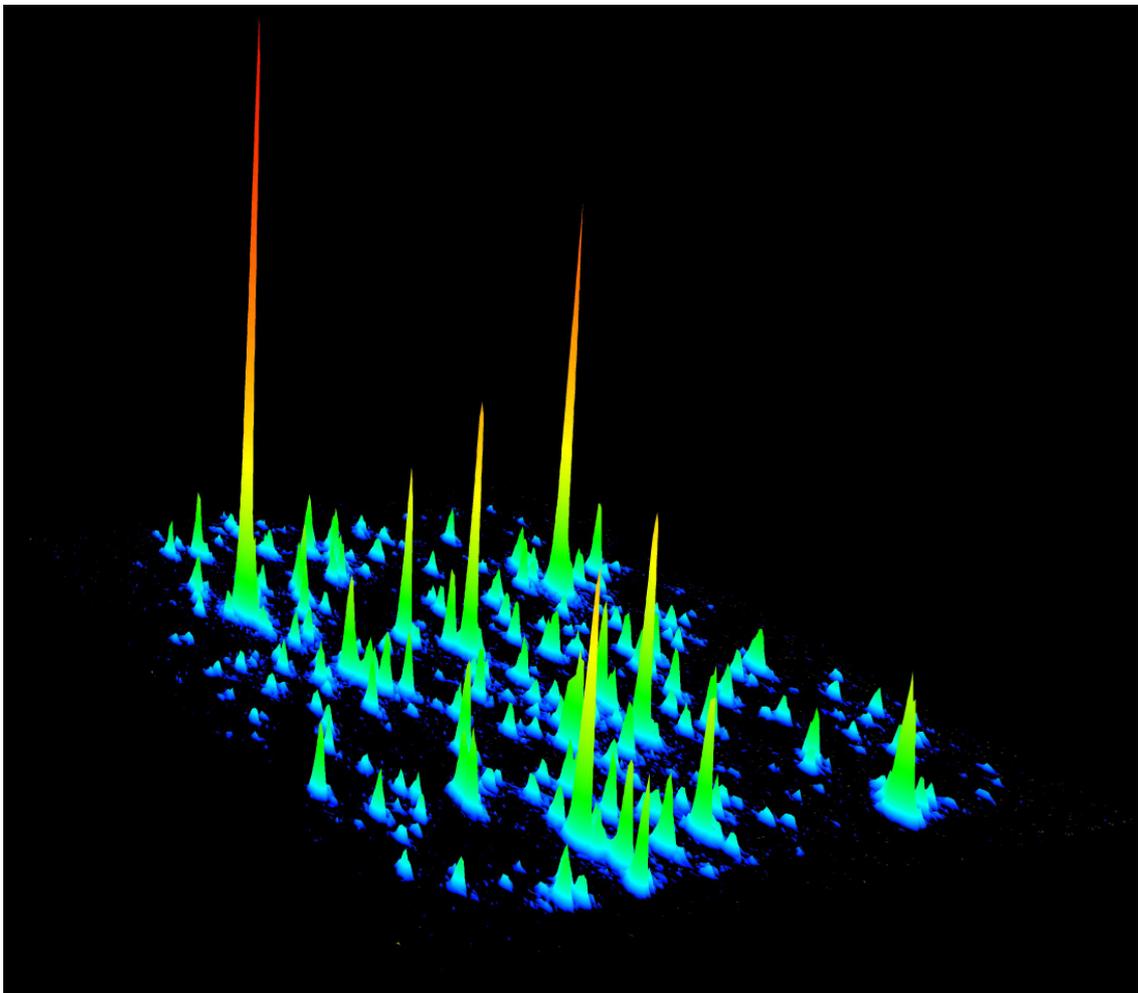


Florian Schindler

Molekulare Optoelektronik mit einzelnen konjugierten Polymermolekülen



München, im April 2006

Molekulare Optoelektronik mit einzelnen konjugierten Polymermolekülen



**Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München**

vorgelegt von

Florian Schindler

aus Traunstein

München, den 13.01.2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Rädler

Tag der mündlichen Prüfung: 07.04.2006

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

1. F. Schindler, J. M. Lupton und J. Feldmann. *Spontaneous switching of permanent dipoles in single conjugated polymer molecules*. in Vorbereitung (2006).
2. F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann und U. Scherf. *How single conjugated polymer molecules respond to electric fields*. Nature Materials **5**: 141-146 (2006).
3. F. Schindler und J. M. Lupton. *Single chromophore spectroscopy of MEH-PPV: Homing-in on the elementary emissive species in conjugated polymers*. ChemPhysChem **6**: 926-934 (2005).
4. F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton und Feldmann. *Counting chromophores in conjugated polymers*. Angewandte Chemie – International Edition **44**: 1520-1525 (2005).
5. F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. *A universal picture of chromophores in π -conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Science USA **101**: 14695 - 14700 (2004).
6. F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. *Controlled fluorescence bursts from conjugated polymers induced by triplet quenching*. Advanced Materials **16**: 653-657 (2004).

weitere Veröffentlichungen

7. J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Köppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement*. Nano Letters **5**: 2044-2049 (2005).
8. P. G. Lagoudakis, M. M. de Souza, F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, J. Wenus und D. G. Lidzey. *Experimental evidence for exciton scaling effects in self-assembled molecular wires*. Physical Review Letters **93**: 257401-257404 (2004).
9. Christ, S. Linden, T. Zentgraf, K. Schubert, D. Nau, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, J. Kuhl, F. Schindler, A. W. Holleitner, J. Stehr, J. Crewett, J. Lupton, T. Klar, U. Scherf, J. Feldmann, C. Dahmen, G. von Plessen und H. Giessen. *Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystals*. Photonic Crystals, Eds. K. Busch, S. Lölkes, R.B. Wehrspohn und H. Föll. Wiley-VCH, Berlin 2004, Seiten 85-108 (2004).
10. M. Reufer, F. Schindler, S. Patil, U. Scherf und J. M. Lupton. *Crossover from diffusion to annihilation limited phosphorescence in conjugated polymers*. Chemical Physics Letters **381**: 60-66 (2003).
11. J. Stehr, J. Crewett, F. Schindler, R. Sperling, G. von Plessen, U. Lemmer, J. M. Lupton, T. A. Klar, J. Feldmann, A. W. Holleitner, M. Forster und U. Scherf. *A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings*. Advanced Materials **15**, 1726-1729 (2003).

Eingeladene Vorträge

- *Studying chromophores in conjugated polymers: a single molecule approach.* Gruppenseminar von Dr. G. D. Scholes, Aug. 2005, University of Toronto, Kanada.
- *Single molecule spectroscopy: Studying chromophores in conjugated polymers.* MMM Seminar Dr. D. Lidzey, Feb. 2005, University of Sheffield, England.

Eigene Vorträge auf internationalen Konferenzen

- *Talking to conjugated polymers on the single chromophore level: towards nanoscale optoelectronics.* F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. Optics and Photonics Meeting of the SPIE 2005, San Diego, USA.
- *A universal picture of chromophores in pi-conjugated polymers, the single molecule approach.* F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, J. Jacob, A. C. Grimsdale und K. Müllen. Hauptthema Sitzung B, Bunsentagung 2005, Frankfurt.
- *Electrothermal manipulation of single chromophores in PI-conjugated polymers.* F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. CPP single molecule, DPG Frühjahrstagung 2005, Berlin.
- *A universal picture of chromophores in PI-conjugated polymers: the single molecule approach.* F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. SYOO, DPG Frühjahrstagung 2005, Berlin.
- *Understanding chromophores in conjugated polymers: A single molecule approach.* F. Schindler, J. G. Müller, M. Reufer, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann. ICSM 2004, Wollongong, Australien.
- *Towards molecular spintronics: Probing triplet formation and migration kinetics in conjugated polymers.* M. Reufer, M. Walter, F. Schindler, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann. ICSM 2004, Wollongong, Australien.
- *Controlled fluorescence bursts from single conjugated polymers induced by triplet quenching.* F. Schindler, J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. CPP single molecule, DPG Frühjahrstagung 2004, Regensburg.
- *Propagating surface plasmon-polaritons in two dimensional planar metallic photonic crystals.* F. Schindler, A. Holleitner, G. von Plessen, J. Stehr, J. Crewett, T. Klar, U. Scherf und J. Feldmann. Optical Probes 2003, Venedig, Italien.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Kapitel 1: Einleitung	1
Kapitel 2: Grundlagen	5
2.1 π -konjugierte Polymere	5
2.1.1 Elektronische Eigenschaften	8
2.1.2 Optische Eigenschaften	12
2.1.3 Chromophore als isolierte Kettensegmente.....	24
2.1.4 Intramolekularer Energietransfer zwischen Chromophoren	27
2.2 Stark-Spektroskopie an einzelnen Molekülen	29
2.2.1 Stark-Effekt	29
2.2.2 Feldeffekte an einzelnen Farbstoffmolekülen	32
2.2.3 Feldeffekte an konjugierten Polymeren	33
Kapitel 3: Materialien, Probenpräparation und experimentelle Methoden	35
3.1 Moleküle mit π -konjugiertem Elektronensystem	36
3.1.1 Leiterartige Poly(<i>para</i> -Phenylen)	37
3.1.2 Leiterartiges Undekamer	39
3.1.3 Poly(<i>para</i> -Phenylen Vinylen)	41
3.2 Einzelmolekülspektroskopie.....	42
3.2.1 Methodik und Merkmale	43
3.2.2 Tieftemperatur-Fluoreszenzmikroskop	47
3.2.3 Probenpräparation	53
3.2.4 Nachweis der Einzelmoleküldetektion.....	56
Kapitel 4: Einzelchromophorspektroskopie an unterschiedlichen Polymersystemen	61
4.1 Universelle Eigenschaften von Chromophoren.....	62
4.1.1 Identische Linienbreite einzelner MEH-PPV und MeLPPP Moleküle	62
4.1.2 Universelle spektrale Diffusion von MEH-PPV und MeLPPP Molekülen ...	70
4.1.3 Vibronische Kopplung	78

4.2	Abzählen einzelner Chromophore auf einem Molekül	85
4.2.1	Konjugationslänge eines Chromophors bei LPPP	85
4.2.2	Abmessen der Exzitongröße bei LPPP	89
4.2.3	Auswirkung des Unterschieds in Konjugationslänge und Exzitongröße.....	97
4.3	Interchromophorische Wechselwirkungen.....	98
4.3.1	Indizien des Energietransfers bei MEH-PPV	99
4.3.2	Inkohärenter Energietransfer bei MeLPPP	103
4.3.3	Zusammenfassung der Kopplungsmuster	106
4.4	Technologische Relevanz der Ergebnisse	107
Kapitel 5: Stark-Effekt an einzelnen π-konjugierten Polymermolekülen.....		109
5.1	Lineare Stark-Verschiebung durch permanente Dipole	110
5.2	Orientierung des effektiven Dipols	114
5.3	Effektive Dipolstärke	117
5.3.1	Interne Felder	119
5.3.2	Unterschied des permanenten Dipols zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand	121
5.4	Hysterese der Stark-Verschiebung	123
5.5	Feldinduziertes Fluoreszenzlöschen eines Chromophors	125
5.6	Zeitabhängige Veränderung des Feldeffektes	127
5.7	Schalten zwischen zwei Chromophoren durch das elektrische Feld.....	128
5.8	Konsequenzen des permanenten Dipols.....	130
Kapitel 6: Zusammenfassung und Ausblick		131
Abbildungsverzeichnis.....		135
Literaturverzeichnis		143
Danksagung		159
Lebenslauf.....		161

Kurzfassung

Ziel der optischen Spektroskopie an π -konjugierten Polymeren ist es, ein besseres Verständnis der fundamentalen optoelektronischen Eigenschaften zu erhalten. Als nützliche Methode stellt sich die Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen Polymermolekülen heraus, da diese Methode die inhomogene Verbreiterung, die maßgeblich durch die Unordnung im organischen System geprägt ist, überwindet. Eine Konsequenz der Unordnung ist die Entstehung einzelner π -konjugierter Kettensegmente, die das Polymermolekül als multichromophorisches System kennzeichnen. Die Einzelmolekülspektroskopie wird an dem geordneten Poly(*para*-Phenylen), dessen Rückgrat in einer planarisierten, leiterartigen Struktur vorliegt (LPPP), und am ungeordneten Poly(Phenylen-Vinyl) (PPV) bei tiefen Temperaturen angewendet. Trotz der unterschiedlichen chemischen Strukturen werden in dieser Arbeit erstmalig identische spektrale Signaturen auf dem Einzelchromophorniveau festgestellt. Das sind vergleichbare Fluoreszenzlinienbreiten und spektrale Diffusionsdynamiken. Bei dem durch Unordnungseffekte erheblich verbreiterten PPV ist die Photolumineszenzlinienbreite nahezu hundertmal kleiner als beim Polymerensemble.

Trotz der Parallelen stellen sich unterschiedliche Kopplungsmechanismen zwischen den Chromophoren heraus. Bei PPV kann eine Aggregatbildung zur spektralen Verbreiterung führen. Ein derartiges Verhalten ist bei LPPP nicht feststellbar, da die Linienbreite der emittierenden Einheit für alle Moleküle identisch ist. Bei Variation der Moleküllänge des LPPPs zeigt sich ein linearer Zusammenhang zur Anzahl der isolierten π -konjugierten Segmente, woraus die durchschnittliche Chromophorlänge bestimmt wird. Ein Vergleich der Emissionscharakteristiken einzelner leiterartiger Undekamere mit dem LPPP erlaubt die Abschätzung der effektiven Konjugationslänge der emittierenden Einheit bei LPPP. Diese definiert die Exzitongröße, die verglichen mit der Chromophorlänge maximal halb so groß ist.

Neben der statischen Analyse der Einzelmolekülemission führt die Manipulation des angeregten Zustands durch eine elektrostatische Störung zu dem Schluß, daß Chromophore im Bezug auf ihre Übergangsenergie dynamische Gebilde sind. Die erstmalige Stark-Spektroskopie an einzelnen Polymerchromophoren zeigt einen linearen Stark-Effekt, der mit einem Symmetriebruch der Ladungskonjugation entlang des delokalisierten π -Elektronensystems beschrieben werden kann. Diese Verzerrung der π -Konjugation ist mit einem effektiven Dipol näherbar. In diesen nominell unpolaren Materialien, die Verwendung in Leuchtdioden finden, spielen somit intrinsische Felder auf molekularer Ebene eine entscheidende Rolle. Die Ursache des Symmetriebruchs ist noch nicht vollständig geklärt. Jedoch legt das feldabhängige Emissionsverhalten gegenüber der Chromophorausrichtung nahe, daß bei PPV die Mitwirkung der polaren Alkoxy-Seitengruppen zum linearen Stark-Effekt führen, wohingegen bei LPPP strukturelle Defekte die Ladungskonjugation auch parallel zum Rückgrat verzerren können. Der effektive Dipol ist auch mit dem Bild lokaler Polaronenpaare bzw. Ladungstransferzustände erklärbar, die an wenigen Molekülen eine feldabhängige Fluoreszenzlöschung bewirken. Einige Moleküle zeigen eine Hysterese in der Stark-Verschiebung, die auf neuartige elektro-optische Speicherelemente auf Einzelmolekülebene hoffen läßt.

Diese Arbeit führt zu dem Schluß, daß für ein detailliertes Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften nicht nur die chemische Struktur des Polymerrückgrats sondern auch die Morphologie des Rückgrats und die Seitengruppen mit einbezogen werden müssen, da diese prägend für das optoelektronische Verhalten der konjugierten Polymere sind.

Kapitel 1: Einleitung

Seit Entdeckung der elektrolumineszierenden Eigenschaften halbleitender organischer Polymere 1990 von Burroughes et al.¹ entwickelte sich ein großes Interesse an diesen π -konjugierten Systemen. Vor allem das Anwendungspotential in Bauteilen, wie etwa in Solarzellen,^{2,3} Leuchtdioden³⁻⁶ und Feldeffekttransistoren,^{3,7,8} macht die Klasse der halbleitenden Polymere technologisch interessant. Nicht zuletzt der Nobelpreis für Chemie im Jahre 2000, der für die Entdeckung und Entwicklung leitender Polymere an Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa verliehen wurde, zeigt die grundsätzliche Bedeutung konjugierter Materialien. Ein Vorteil von konjugierten Polymeren ist das Zusammenbringen von halbleitenden Eigenschaften, die von kristallinen Materialien bekannt sind, mit den mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen, die flexibel sein können. Die Chemie ermöglicht es, durch gezielte organische Synthesen eine Vielzahl an π -konjugierten Verbindungen kostengünstig herzustellen.^{5,9,10} Wie herkömmliche Kunststoffe können Polymere in Lösungsmitteln gelöst werden, wodurch eine einfache Prozessierbarkeit gewährleistet ist. Aus Lösung sind diese Materialien auf unterschiedlichste Substrate aufbringbar. Damit ist eine Beschränkung auf kristalline Träger, wie im Falle der anorganischen Halbleiter, aufgehoben. Denkbar sind mögliche Anwendungen auf flexiblen Substraten, beispielsweise als rollbare, dünne Bildschirme.¹¹ Die ersten Prototypen rollbarer monochromer Schirme wurden bereits auf internationalen Tagungen vorgestellt.¹ Der Vorteil von dünnen Bildschirmen aus einzelnen organischen Leuchtdioden gegenüber Flüssigkristallbildschirmen ist, daß jeder aktive Pixel selbst durch Elektrolumineszenz Licht erzeugt. Herkömmliche Flüssigkristallschirme besitzen eine permanente Hintergrundbeleuchtung, die nur im Bedarfsfall durch Umorientierung des Flüssigkristalls und damit verbundener Polarisationsdrehung Licht nach außen freigibt. Somit wird beim Flüssigkristallschirm mehr Strom für die permanente Lichterzeugung

¹ SPIE (The International Society for Optical Engineering): *Optics and Photonics*, San Diego (USA), 2005 und *ICSM 2004* (International Conference on Synthetic Metals), Wollongong (Australien).

gung als beim organischen Bauelement benötigt. Deshalb sind organische Materialsysteme unter anderem für die mobile Informationsverarbeitung interessant. Auf kommerzieller Basis sind monochrome Displays aus Polymeren als PLED (*engl.* polymer light emitting diode) von einer Reihe Hersteller, wie etwa Merck OLED Materials GmbH (Covion) und Osram OS GmbH erhältlich. Die sogenannte „Plastik-Elektronik“ stellt für zukünftige kommerzielle Anwendungsfelder faszinierende Perspektiven dar.^{12,13} Die wissenschaftlichen Fortschritte auf dem Gebiet der molekularen Elektronik, die auf konjugierten organischen Systemen beruht, werden die technologische Entwicklung weiter beschleunigen.¹⁴⁻¹⁶ Die zunehmende Umsetzung kann nicht vollständig über noch existierende Probleme hinwegtäuschen. Organische Systeme sind anfällig gegenüber oxidativen Einflüssen, die zur Degradation des Bauteils führen können. Die Langlebigkeit und die Farbstabilität einer PLED sind technische Herausforderungen, die über die breite Anwendbarkeit der organischen Halbleiter in Leuchtdioden und Transistoren entscheiden wird.

Neben diesen technischen Problemen ist bis heute die grundlegende Frage nach der elementaren optischen Anregung des molekularen Halbleiters nicht abschließend geklärt. Unordnungseffekte im Polymersystem erschweren ein direktes Verständnis des zugrundeliegenden eindimensionalen Systems der delokalisierten π -Elektronen. Für ein theoretisches Verständnis muß die Elektron-Gitter-Kopplung, die den molekularen Charakter des Systems widerspiegelt, und ebenso die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden.¹⁷ Den Standard-Theorien gelingt es je nach Gewichtung der berücksichtigten Wechselwirkungen, Aspekte der elektronischen Eigenschaften zu beschreiben.¹⁷ Semi-empirische, quanten-chemische Modelle¹⁸ sind meist durch den enormen Rechenaufwand, der für die Simulation eines Polymermakromoleküls nötig ist, limitiert. Bei den theoretischen Modellen werden meist die Konformation des Moleküls und die Seitengruppen des Rückgrats nicht mit zur Bestimmung der elektronischen Struktur herangezogen. Jedoch ist die Kettenkonformation ähnlich zu biologischen Systemen ebenso an den physikalischen Eigenschaften des Polymers beteiligt. Durch Knicke, chemische Defekte und Verbiegungen entstehen einzelne isolierte Kettensegmente, über die das π -Elektronensystem delokalisiert ist.¹⁹⁻²¹ Die einzelnen Segmente, die als Chromophore bezeichnet werden, stellen die optisch aktiven Einheiten des Polymers dar. Auf diesen findet der letzte Schritt der Lichtgeneration bei PLEDs statt. In den PLEDs durchwandern die von den Elektroden injizierten Ladungsträger die Polymerschicht

und formen auf dem Chromophor ein Elektron-Loch-Paar, das strahlend zerfallen kann.

Somit ist ein detailliertes Bild dieses Chromophors nötig, um die photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften in Bezug zur Struktur des Polymers setzen zu können. Vor allem die Studie auf der Ebene des einzelnen Moleküls erlaubt die Identifikation von einzelnen Chromophoren. Dadurch werden *intermolekulare* Wechselwirkungen, also Wechselwirkungen zwischen π -konjugierten Molekülen, ausgeschlossen. Dieser *intramolekulare* Ansatz macht die intrinsischen Eigenschaften des multichromophorischen Moleküls sichtbar. Neben den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist ebenso die Frage nach dem Verhalten der einzelnen Chromophore in einem elektrischen Feld ein entscheidender Punkt, um die Funktionsweise eines organischen Bauelements nachvollziehen zu können. Deshalb schließt die vorliegende Studie neben der Charakterisierung einzelner Chromophore auf unterschiedlichen Polymeren auch die erstmalige Stark-Spektroskopie an einzelnen π -konjugierten Polymermolekülen mit ein.

Experimentell werden die einzelnen Chromophore mit der Fluoreszenzspektroskopie, die sich als nützliches Werkzeug zur Charakterisierung des Polymerensembels etabliert hat, untersucht.²² Um jedoch Zugang zum einzelnen Molekül zu erhalten, wird diese Technik mit einem mikroskopischen Verfahren an speziellen, hochverdünnten Polymerproben kombiniert. Ziel dieser Methodik ist die Überwindung der inhomogenen Ensembleverbreiterung des elektronischen Übergangs. Dieser Weg wird in der Einzelmolekülspektroskopie beschrrieben und ermöglicht einzelne Chromophore spektral aufzulösen, wie es Müller et al.^{23,24} zeigten. In den vergangenen 15 Jahren hat sich die Einzelmolekülspektroskopie als mächtige Methode zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften einzelner Emitter auf Nanometerebene etabliert.²⁵⁻²⁷ Das Verfahren wurde meist an kleinen Farbstoffmolekülen genutzt. In der vorliegenden Arbeit wird diese Methode auf einzelne π -konjugierte Polymermoleküle bei tiefen Temperaturen angewendet.

Die vorliegende Studie zeigt, daß unterschiedliche Polymersysteme auf Ebene des einzelnen Chromophors ein identisches photophysikalisches Verhalten aufweisen. Die Linienbreite des optischen Übergangs und die spektralen Diffusionscharakteristiken gleichen sich. Das Chromophor stellt sich nicht zuletzt wegen der spektralen Diffusion als dynamische Einheit dar. Ebenso wird gezeigt, daß entlang der Polymerkette mehrere Chromophore aufgereiht sein

können. Die Anzahl steht in direktem Zusammenhang zur Moleküllänge. Durch Vergleich der Fluoreszenzcharakteristik eines wesentlich kürzeren Undekamers mit einem einzelnen Chromophor ergibt sich ein starker Hinweis, daß die absorbierende Einheit beim Polymer größer als die Emittierende ist. Bei der Betrachtung des Chromophors unter Bauteil-ähnlichen Bedingungen, was durch Platzieren der einzelnen Moleküle zwischen zwei Elektroden und Anlegen eines elektrischen Feldes erreicht wird, zeigt sich ein linearer Stark-Effekt. Erklärbar ist der lineare Effekt an den nominell unpolaren Polymermolekülen mit einer Asymmetrie in der räumlichen Ladungsverteilung des delokalisierten π -Elektronensystems auf molekularer Ebene.

Im folgenden wird die Struktur der vorliegenden Arbeit, die am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik des Physik Departments der Ludwig-Maximilians-Universität von Prof. Dr. Jochen Feldmann und Dr. John M. Lupton erstellt wurde, zusammengefaßt.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen und der aktuelle Stand der Forschung wiedergegeben. Dazu zählen die elektronischen und optischen Eigenschaften π -konjugierter Polymersysteme. Besonders werden die Linienform und das erwartete Spektrum des elektronischen Übergangs eines einzelnen Moleküls gegenüber dem Polymer-Ensemble diskutiert. Das Konzept des Chromophors, das ein durch Konjugationsbrüche isoliertes π -konjugiertes Kettensegment darstellt, wird beschrieben. Abschließend wird in dem Kapitel die Stark-Spektroskopie an organischen Systemen eingeführt.

In Kapitel 3 werden zuerst die optischen Ensemble-Eigenschaften der untersuchten π -konjugierten Materialsysteme diskutiert. Das experimentelle Verfahren der Einzelmolekülspektroskopie wird beschrieben, sowie der Fluoreszenzmikroskopaufbau und die Probenherstellung erklärt. Am Ende des Kapitels wird der Beweis erbracht, daß das Fluoreszenzverhalten der untersuchten Proben auf die Emission einzelner isolierter Moleküle zurückzuführen ist.

Die Kapitel 4 und 5 fassen die experimentellen Ergebnisse zusammen. Dabei liegt in Kapitel 4 das Augenmerk auf der Charakterisierung der Einzelchromophoremmission unterschiedlicher Polymersysteme. Das Kapitel 5 zeigt den Einfluß elektrischer Felder auf das Fluoreszenzverhalten einzelner Chromophore.

Am Ende der Arbeit werden in Kapitel 6 die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt und mit einem kurzen Ausblick verbunden.

Kapitel 2:

Grundlagen

Dieses Kapitel legt die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere dar. Besonders wird auf die Linienform und das erwartete Fluoreszenzspektrum des elektronischen Übergangs eines einzelnen Moleküls und eines Polymer-Ensembles eingegangen. Ebenso werden Unordnungseffekte, die sich auf die Emission eines einzelnen Polymermoleküls auswirken, diskutiert. Daraus resultiert das Konzept des Chromophors, das ein π -konjugiertes Segment auf dem Polymerrückgrat darstellt. Ein Augenmerk wird dabei auf den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Polymers liegen. Abschließend wird die Stark-Spektroskopie vorgestellt, die eine Methode der Manipulation aber auch der Charakterisierung des emissiven Zustands bei konjugierten Molekülen bietet.

2.1 π -konjugierte Polymere

Das Element Kohlenstoff, aus dem die in dieser Arbeit untersuchten Polymere aufgebaut sind, bildet aufgrund seiner vielfältigen chemischen Bindungsmöglichkeiten eine große Anzahl an Strukturen heraus. Angefangen mit kristallinen Strukturen im Diamant und Graphit bis hin zu organischen, langkettigen flexiblen Molekülen der DNA und der Proteine. Diese strukturelle Vielfalt wird begünstigt durch die verschiedenen Hybridisierungen der Elektronenorbitale des vierwertigen Kohlenstoffs. Die Hybridisierungen führen zu unterschiedlich festen chemischen Bindungen, die einerseits als σ -Bindungen, eine stark gebundene, kovalente Bindung oder als schwächere π -Bindung bezeichnet werden.

In der sp^3 -Hybridisierung (ausgeschriebene Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$) liegt die σ -Bindung vor, die ausschließlich zu σ -Orbitalen führt. In dieser Hybridisierung werden die

Atomorbitale der Valenzelektronen in einer Linearkombination zu vier gleichwertigen Molekülorbitalen geformt. Im einfachsten Fall beim Methanmolekül gleicht die Struktur einem Tetraeder, in dessen Zentrum das Kohlenstoffatom und an den Ecken die Wasserstoffatome sitzen (Abbildung 2.1). Diese Symmetrie wird bei einem Polymer basierend auf der sp^3 -Hybridisierung in einer Kette, die eine Aneinanderreihung von einzelnen Kohlenstoffatomen darstellt, fortgesetzt. Prominente Vertreter sind das Polyethylen oder Polystyrol. Diese Polymere zeigen wegen der σ -Bindung keine ausgeprägten optoelektronischen Eigenschaften und sind im sichtbaren Spektralbereich inaktiv. Sie besitzen aber wie nahezu alle Polymere eine strukturelle Flexibilität des Rückgrats, die zu Verbiegungen und Verdrehungen führen kann.

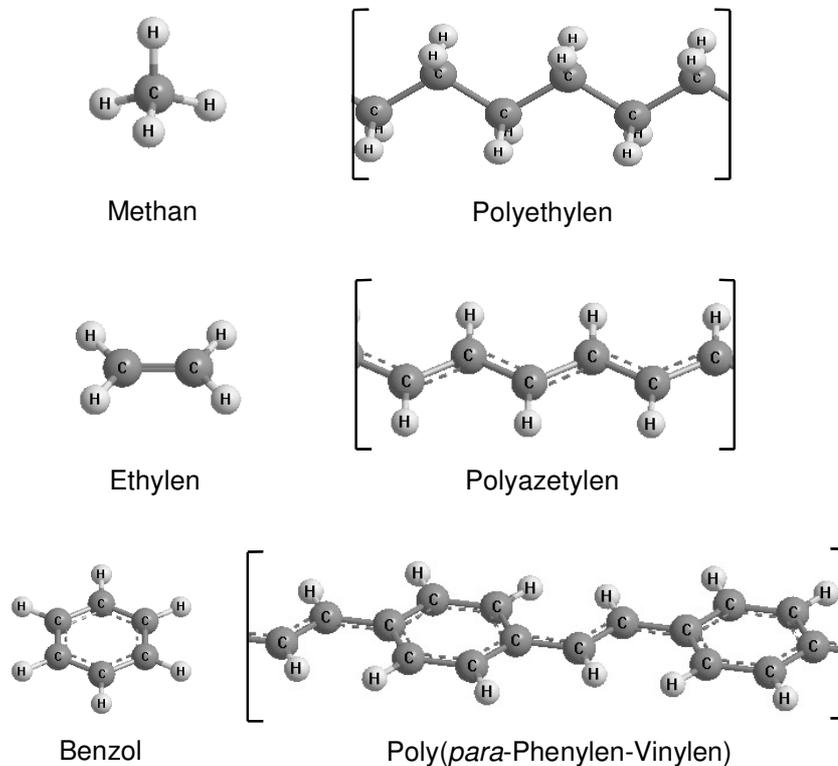


Abbildung 2.1: Chemische Strukturen verschiedener Kohlenstoffverbindungen und die daraus resultierenden Polymerstrukturen. Methan zeigt eine sp^3 -Hybridisierung, die im Polymer Polyethylen ebenfalls vorliegt. Ethylen ist sp^2 -hybridisiert. Im daraus ableitbaren Polyazetylen ist die sp^2 -Hybridisierung erhalten. Gestrichelt ist die delokalisierte π -Elektronenbindung angedeutet. Bei Benzol erfolgt die Delokalisierung innerhalb des Rings. Komplexere Polymerstrukturen lassen sich aus den Einheiten Benzol und Ethylen konstruieren, wie das Beispiel Poly(*para*-Phenylen-Vinylen) zeigt.

Eine weitere Konfiguration stellt die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs dar. Das Ethylen $H_2C=CH_2$ ist der molekular einfachste Fall. Hier werden lediglich drei sp^2 -Hybridorbitale gebildet, wobei das nicht-hybridisierte p_z -Orbital senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale ori-

entiert bleibt. Aus dem Überlapp dieser p_z -Orbitale entsteht eine neue, schwächere Bindung, die als π -Bindung bzw. π -Orbital bezeichnet wird. Aus der Ethylen-Geometrie kann ein Polymer mit sp^2 -Hybridisierungen aufgebaut werden. Dieses bildet neben den σ -Bindungen ebenfalls π -Bindungen entlang der Polymerkette heraus. Das Polyazetylen stellt den bekanntesten Fall eines Polymers basierend auf dieser Hybridisierung dar. Der Überlapp der π -Orbitale beschränkt sich hier nicht auf zwei Atome, sondern führt zu einer vollständigen Delokalisation der π -bindenden Elektronen entlang dem Molekül und bildet die π -Konjugation. In

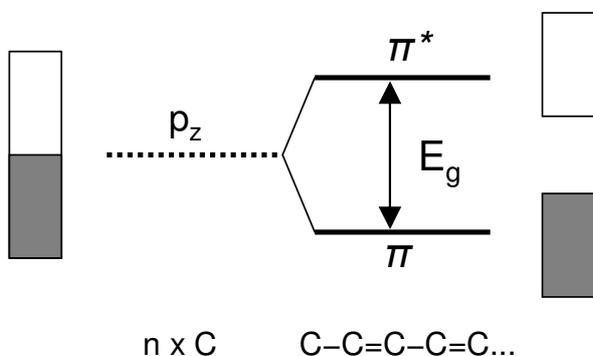


Abbildung 2.2: Ausbildung eines Energiebandes der überlappenden p_z -Orbitale bei einem konjugierten Polymer. Durch die Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen entsteht zusätzlich eine Energielücke E_g im π -System zwischen bindenden π -Orbitalen und antibindenden π^* -Orbitalen. Die Kästen zeigen die Befüllung der Energie-Bänder.

Abbildung 2.1 ist für Polyacetylen die π -Konjugation mit einer unterbrochenen Linie eingezeichnet. Diese Konjugation beschreibt zunächst ein mit Elektronen halbgefülltes Energieband, das einen metallischen Charakter vermuten lässt. Rein stöchiometrisch bildet das Polyazetylen entlang des Rückgrats eine sich abwechselnde Kette aus Einfach- und Doppelbindungen von Kohlenstoffatomen ($C-C=C-C=C\dots$). Jedoch können diese Bindungen nicht eindeutig einem Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Die Peierls-Instabilität führt in diesem System eines eindimensionalen Metalls zu einer charakteristischen Gitterverzerrung,²⁸

die als Konsequenz eine Alternierung der Bindungslängen hat. Deshalb verdoppelt sich die Elementarzelle des Gitters, was zu einer Bandlücke E_g im π -System führt, die zwischen bindenden π -Orbitalen und antibindenden π^* -Orbitalen unterscheidet (Abbildung 2.2). Das zuerst halbgefüllte Band wird in zwei Bänder geteilt, wovon im Grundzustand eines vollständig gefüllt und das andere unbesetzt ist. Aus der Befüllung und der Energielücke, die im sichtbaren Spektralbereich liegt, resultieren die elektronischen und optischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere.^{17,29} Die π -konjugierten Polymere werden aufgrund dieser auch als organische Halbleiter bezeichnet.^{17,22,30}

Delokalisierte π -Bindungen sind nicht auf einfache Kohlenstoffketten beschränkt, sondern können in einer Vielzahl chemischer Strukturen basierend auf Kohlenstoffatomen vorliegen.

Ein Beispiel ist das aromatische Benzol. Auch hier ist über den Kohlenstoffring hinweg ein π -Elektronensystem delokalisiert. Zwei der Valenzelektronen pro Kohlenstoffatom bilden ein Gerüst, das auf σ -Bindungen basiert. Ein weiteres Elektron stellt die Bindung mit dem Wasserstoff her. Das vierte Elektron wird über den Kohlenstoffring delokalisiert. Aus einer „Mischung“ aus Benzol und Ethylen als Grundbaustein eines Polymers können wieder π -konjugierte Polymermoleküle gebildet werden, wie es beispielsweise das Poly(*para*-Phenyl-Vinyl) darstellt (Abbildung 2.1). Daraus ergibt sich für den organischen Chemiker eine Vielzahl an Möglichkeiten, makromolekulare Strukturen mit delokalisierten Elektronensystemen zu bilden.¹⁰

Aus der periodischen Anordnung der Kohlenstoffatome entlang des Rückgrats und der Delokalisierung der π -Elektronen ergeben sich Anknüpfungspunkte zur anorganischen Festkörperphysik. Eine Anlehnung besteht aufgrund der Ausbildung von Energie-Bändern in organischen Systemen und der Beschreibung der Anregungszustände mit Quasi-Teilchen, wie sie etwa Exzitonen und Polaronen darstellen.^{17,22,31} Jedoch beschränken Unordnungseffekte, die eine intermolekulare Fernordnung der Polymere verhindern, sowie die Lokalisierung der Anregung auf wenige Polymereinheiten die Parallele zur Anorganik. Das elektronische Verhalten der Polymere ist geprägt vom molekularen Charakter als eindimensionales System. Eine Konsequenz daraus sind große Exziton-Bindungsenergien bei halbleitenden Polymeren von 0,4 – 1,5 eV.^{17,32-41}

2.1.1 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere unterscheiden sich in wesentlichen Punkten von anorganischen Systemen. Das Polymer ist geprägt vom Erscheinungsbild als quasi-eindimensionales System. Das System zeigt eine starke intramolekulare und eine schwache intermolekulare elektronische Wechselwirkung. Die elektronische Wellenfunktion der π -Elektronen ist hauptsächlich auf die Polymerkette lokalisiert und auf diese beschränkt. Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden schwach abgeschirmt, was von der relativ kleinen typischen Dielektrizitätszahl von $\epsilon \sim 2 - 4$ herrührt (vergleiche $\epsilon \sim 11$ für Silizium). Jedoch ist die dielektrische Konstante eines Polymermoleküls nicht isotrop im Raum, sondern vielmehr als Dielektrizitätstensor zu betrachten.^{33,42} Parallel zum Polymerrückgrat ist ϵ

am größten und verkleinert sich in Richtung der Senkrechten zum Polymerrückgrat.^{17,43} Eine optische Anregung ausreichender Energie kann ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, das als Exziton bezeichnet wird. Aus der schwachen Elektron-Elektron Abschirmung ergibt sich eine große Exziton-Bindungsenergie und damit geringe Elektron-Loch Abstände von $\sim 5 - 20 \text{ \AA}$,^{17,44,45} die die Exzitongröße widerspiegeln (Abbildung 2.3). Die große Exzitonbindungsenergie im Vergleich zu anorganischen Systemen ist auch aus der Coulomb-Anziehung $F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ plausibel, da die Dielektrizitätskonstante ϵ im Nenner eingeht (F : Coulomb-Kraft, e : Elementarladung, ϵ_0 : elektrische Feldkonstante, r : Elektron-Lochabstand). Das Exziton ist auf der Polymerkette stark lokalisiert und kann mit einem Frenkel-Exziton angenähert werden (Abbildung 2.3).⁴⁵

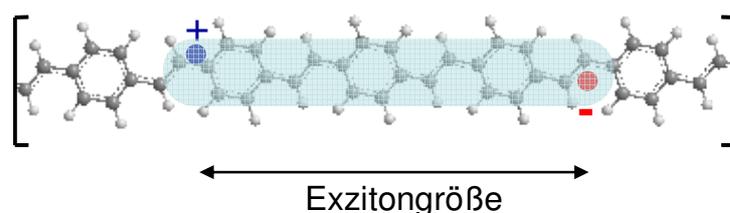


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Exzitons auf einem Kettensegment eines π -konjugierten Polymers.

Einen weiteren wichtigen Beitrag zur elektronischen Struktur liefert die starke Elektron-Phonon-Kopplung, wobei das σ -gebundene Polymerrückgrat als Gittergerüst zu betrachten ist. Die Spin-Bahn-Kopplung ist in organischen Systemen gering, wodurch der Elektronenspin eine gute Quantenzahl darstellt. Anregungen liegen im Polymer somit im Triplett oder Singulett Zustand vor. Aus der Eindimensionalität folgt zusätzlich, wie in jedem niederdimensionalen System, eine Verstärkung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der Elektron-Gitter-Kopplung. In theoretischen Beschreibungen der elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere muß eine Abwägung beider Wechselwirkungen erfolgen.¹⁷

2.1.1.1 Theoretische Modelle der elektronischen Struktur konjugierter Polymere

Für die Berechnung der Schrödinger-Gleichung eines konjugierten Polymermoleküls müssen die Eigenwerte der Vielteilchen-Hamiltonfunktion¹⁷

$$H_T = H_{N-N}(\{\vec{R}\}) + H_{e-e}(\{\vec{r}\}) + H_{e-N}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) \quad (2.1)$$

gefunden werden. H_{N-N} beschreibt die kinetische Energie der Nukleonen mit ihren wechselseitigen potentiellen Energien, die aus der Coulomb-Wechselwirkung resultieren. H_{e-e} repräsentiert die analoge Darstellung zu H_{N-N} für die Elektronen und H_{e-N} entspricht der potentiellen Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Nukleonen und Elektronen. $\{\bar{R}\}$ und $\{\bar{r}\}$ sind die Koordinaten der Nukleonen und Elektronen der Atome des Moleküls. Aufgrund der Komplexität des Hamiltonoperators sind quanten-chemische *ab initio* Berechnungen der Energieeigenzustände nur mit außerordentlichem Rechenaufwand möglich. Gemeinsam ist allen Methoden, daß sie auf Näherungen und Vereinfachungen beruhen.¹⁷ Dazu wird basierend auf der Born-Oppenheimer Näherung meist nur das π -Elektronensystem betrachtet, das abhängig von der Theorie oft nur die Elektron-Gitter- oder die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt. Ebenso werden *semi*-empirische Modelle herangezogen, die auch einen vereinfachten Hamiltonoperator des π -Elektronensystems verwenden.^{18,29} Hier sind zumeist die Berechnungen auf konjugierte Systeme mit wenigen Atomen beschränkt, wie sie zum Beispiel Oligomere darstellen.¹⁸ Generell wird in diesen Modellen nur das Polymerrückgrat berücksichtigt. Einflüsse der Umgebung und der Polymerseitengruppen, die am Rückgrat chemisch angebunden sind, werden in die Betrachtungen kaum aufgenommen.

Ein vereinfachtes Modell basierend auf der reinen Elektron-Gitter-Wechselwirkung, das die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht berücksichtigt, wurde von Su, Schrieffer und Heeger an *trans*-Polyazetylen entwickelt.^{46,47} Es entspricht einer Erweiterung des Hückel-Modells, das aus der Linearkombination von Atomorbitalen die Molekülorbitale berechnet.⁴⁸ Das höchsten besetzte Molekülorbital wird als HOMO (*engl.* highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Orbital als LUMO (*engl.* lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. In Abbildung 2.4 sind diese Molekülorbitale für ein Anthrazenmolekül gezeigt. Das Pariser-Parr-Pople Modell hingegen sieht ausschließlich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als bestimmenden Teil der elektronischen Struktur.^{49,50} Beide Theorien sagen die Ausbildung von einem Leitungs- und Valenzband voraus. In einer Mischung der beiden Ansätze wird versucht, die Stärken beider Theorien zu verbinden.¹⁷ Eine globale Anwendbarkeit dieser Theorien ist bis heute nicht möglich, da nicht alle Effekte in konjugierten Polymeren beschrieben werden können. Eine Ursache hierfür ist, daß Polymere nicht als perfekte eindimensionale Systeme vorliegen. Morphologische Einflüsse und Defekte auf

den Polymerketten müssen mit berücksichtigt werden. Die Defekte können zur Ausbildung isolierter π -konjugierter Segmente auf dem Polymerrückgrat führen. Die Kettenmorphologie gibt ebenso Unordnungseffekte vor. Außerdem sagen viele Beschreibungen die Ausbildung freier Ladungsträger voraus, was in Experimenten nicht direkt beobachtet wird.⁵¹⁻⁵³

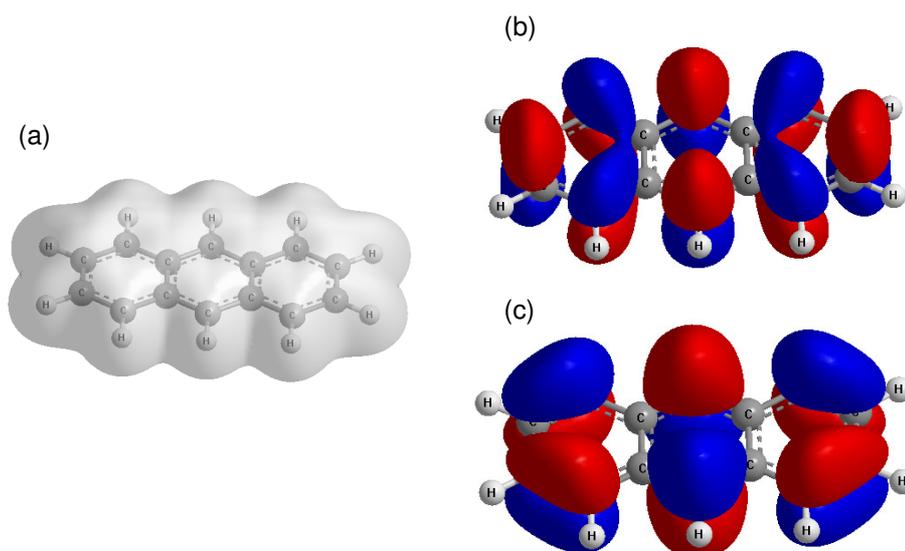


Abbildung 2.4: (a) Gesamtverteilung der π -Elektronen in einem Anthrazenmolekül im Grundzustand. (b) Elektronendichte im niedrigsten unbesetzten π -Elektronenorbital LUMO und (c) im höchsten besetzten Orbital HOMO; die Berechnungen wurden mit ChemDraw9.0 unter Zuhilfenahme eines erweiterten Hückel-Modells durchgeführt. Die Oberflächen zeigen 95% des Gesamtvolumens der Elektronenverteilung.

2.1.1.2 Molekulare Beschreibung der elektronischen Zustände

Eine Beschreibung der elektronischen Zustände ist auch möglich, indem man das Polymer als gestreckte lineare Kette der Länge a auffasst, auf der sich die π -Elektronen mit der Masse m_0 frei bewegen können. Daraus kann in einer ersten Näherung das molekulare System als ein eindimensionaler Potentialtopf verstanden werden, in dem die π -Elektronen gefangen sind. Die Energieeigenwerte E_n ergeben sich somit als:⁵⁴

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8a^2 m_0}, \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

Nach dem Pauli-Prinzip werden die Niveaus mit je zwei π -Elektronen aufgrund der Spin-entartung gefüllt. Die Energielücke E_g wird bestimmt aus dem Abstand des niedrigsten unbesetzten Niveaus LUMO zum höchsten besetzten Niveau HOMO.

Ein elektronischer Übergang zwischen diesen zwei Niveaus, also von $\pi^* \leftarrow \pi$, entspricht dem Übergang vom Valenzband ins Leitungsband eines Halbleiters und kann optisch mit der Photonenenergie E_g angeregt werden. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem Elektron im LUMO und einem Loch im HOMO führt zur Ausbildung eines stark gebundenen, lokalisierten Elektron-Loch-Paares, das je nach Gesamtspin als Singulett- oder Triplett-Exziton vorliegt.

2.1.2 Optische Eigenschaften

2.1.2.1 Absorption und Emission

Die Bandstruktur bzw. das molekulare Modell eines Polymers zeigt die Möglichkeit eines optischen Übergangs zwischen zwei elektronischen Energieniveaus. Bei halbleitenden Molekülen führt die Absorption eines Photons zur Neuverteilung der Ladungen im π -Elektronensystem (Abbildung 2.5(a)).

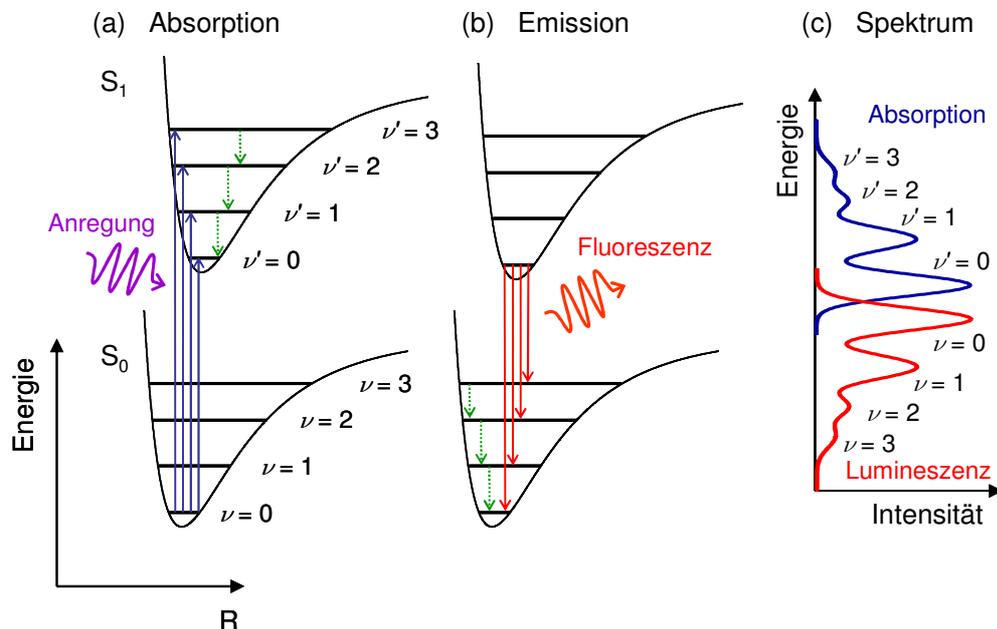


Abbildung 2.5: Molekulare potentielle Energie des Singulett-Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 als Funktion des Kernabstands R ; die vibronischen Zustände können durch Absorption (a) und Emission (b) eines Photons angesprochen werden. Die Pfeile zeigen diese Übergänge an. (c) Im Absorptions- und Photolumineszenzspektrum treten die Dipolübergänge hervor.

Die neue Ladungsverteilung ändert die Kernabstände R des Polymerrückgrats, was zu einer Verschiebung des Potential-Schwerpunkts führt. Die optischen Übergänge erfolgen im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung senkrecht, da das Molekül keine spontanen Geometrieänderungen ausführt.⁵⁴ Der elektronische Übergang ist stark an vibronische Moden des Moleküls gekoppelt. Die vibronischen Moden führen im Absorptionsspektrum zu molekülspezifischen Seitenbändern, die sich im höherenergetischen Bereich gegenüber dem elektronischen Übergang $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$, dem sogenannten reinen elektronischen Übergang, befinden. Die Energiedifferenz zwischen dem vibrationsfreien Übergang und den vibronischen Moden entspricht der Energie der jeweiligen Vibrationsmode. Die Moden sind typisch für ein bestimmtes Molekül, da jede Schwingung von der Molekülstruktur und -geometrie abhängt. Die Raman-Spektroskopie nutzt die Spezifität der Moden, um Schwingungen einer chemischen Molekülstruktur zuzuordnen. So haben beispielsweise C=C, C-O und C-H Bindungen charakteristische Schwingungsenergien (siehe Kapitel 2.1.2.2). Ist die Energiedifferenz zwischen $S_{0,0}$ und $S_{0,1}$ weit größer als die thermische Energie $k_B T$, so erfolgt die Absorption vom Grundzustandsniveau $S_{0,0} \rightarrow S_{1,v'}$. k_B ist dabei die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Eine interne Konversion, die meist in weniger als 100 fs erfolgt,^{55,56} überführt das Elektron von $v' = n$ strahlungslos nach $S_{1,0}$.

Unter Emission eines Photons, wie Abbildung 2.5(b) darstellt, relaxiert das Elektron von $S_{1,0}$ in den Grundzustand $S_{0,v}$. Die Emission wird als Lumineszenz bezeichnet. Das Emissionsspektrum zeigt ebenso die vibronische Progression, die im niederenergetischen Bereich zum elektronischen Übergang $S_{0,0}$ erscheint. Im idealen Fall ist das Absorptionsspektrum spiegelsymmetrisch zum Emissionsspektrum (Abbildung 2.5(c)).^{54,57} In diesem vereinfachten Bild sind nur die beiden tiefsten Singulett-Niveaus und die ersten drei Schwingungsniveaus betrachtet.

Das Absorptionsspektrum ist gegenüber dem Emissionsspektrum um einen gewissen Betrag verschoben. Diese sogenannte Stokes-Verschiebung resultiert aus einer Energiedifferenz, die auf einer geometrischen Relaxation des Moleküls nach erfolgtem elektronischen Übergang beruht.^{57,58} Jedoch ist die geometrische Relaxation nicht der einzige Prozeß, der zur meßbaren Verschiebung beiträgt, da auch noch eine energetische Relaxation durch Energietransfer zwischen verschiedenen Kettensegmenten und Molekülen im Polymerfilm stattfinden kann. Zusätzlich sind aber auch Beiträge aus den vibronischen Seitenbändern zu berücksichtigen.

Der Energietransfer ist vor allem in Ensemblemessungen, die inhomogen verbreitert sind, zu beachten (siehe Kapitel 2.1.2.4). Mit einer quasi-resonanten schmalbandigen Anregungsmethode in den niederenergetischen Ausläufer der inhomogenen Verteilung eines Ensembles gelingt es (*engl.* site-selective fluorescence SSF),^{21,59,60} einen Teil der Energietransfermechanismen auszuschließen. Dadurch ist eine Abschätzungen der molekularen Relaxation möglich. Aber auch bei Fluoreszenzexperimenten an einzelnen Molekülen kann der intermolekulare Energietransfer ausgeschlossen werden. Müller et al.⁶¹ gelang es mit dieser Methode die strukturelle Relaxation beim konjugierten Polymer MeLPPPⁱ mit $< 70 \text{ cm}^{-1}$ anzugeben.

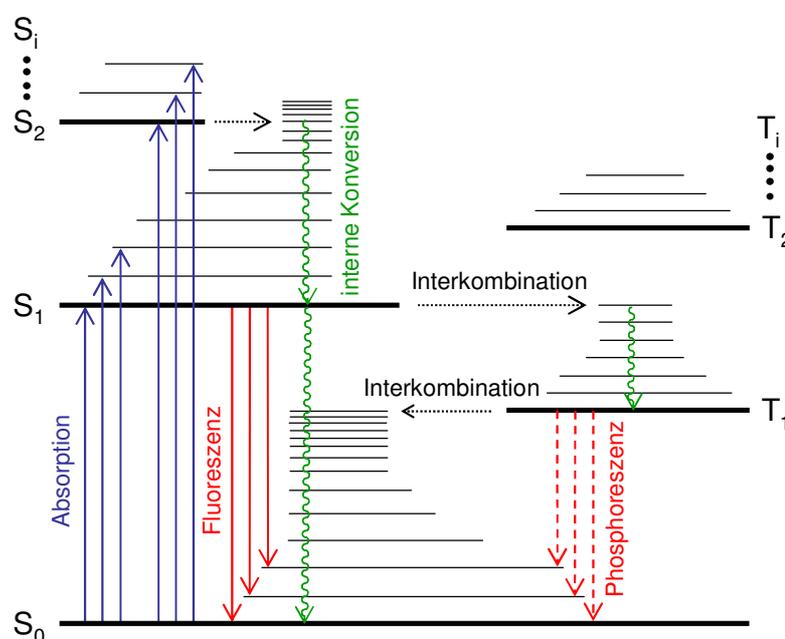


Abbildung 2.6: Jablonski-Diagramm eines typischen organischen Moleküls mit Singulett- und Triplett-Zuständen. Eingezeichnet sind die elektronischen Niveaus mit den damit verbundenen Vibrationsniveaus. Optische (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und nicht-strahlende Übergänge sind angegeben. Die interne Konversion und die Interkombination von Singulett nach Triplett sind strahlungslose Übergänge.

Eine vollständigere Beschreibung der Energiezustände eines Moleküls liefert das Jablonski-Diagramm²² in Abbildung 2.6. In diesem Diagramm sind weitere Singulett-Niveaus und ebenso Triplett-Niveaus berücksichtigt. Das T_1 -Niveau kann durch die Interkombination (*engl.* intersystem-crossing ISC), einem quantenmechanisch nicht erlaubten Übergang, besetzt werden. Mit diesem Übergang ist eine Änderung des Gesamtspins verbunden. Daraus

ⁱ methyl-substituiertes, leiterartiges Poly(*para*-Phenylen)

resultiert ein langlebiger Triplett-Zustand, der durch Phosphoreszenz bzw. durch erneutes ISC mit einem nicht-strahlenden Übergang entleert werden kann. Eine schnellere Entvölkerung des Triplets ist bei Polymeren mit Schwermetallatomen in der Umgebung des Polymerrückgrats erreichbar, wodurch eine verstärkte Spin-Bahn-Wechselwirkung zur Phosphoreszenz führt.⁶² Das Triplett-Niveau führt zu einer wesentlichen Einschränkung der Photonen ausbeute in der Elektrolumineszenz bei π -konjugierten Polymeren. In der Elektrolumineszenz liefert die Spinstatistik der injizierten Ladungsträger eine maximale Singulett-Generation von 25%. Dadurch ist die Photonen ausbeute in einer Diode, die rein auf den Singulett-Übergang setzt quantenmechanisch limitiert, da die restlichen 75% der injizierten Ladungsträger zur Triplett-Bildung führen.⁵³

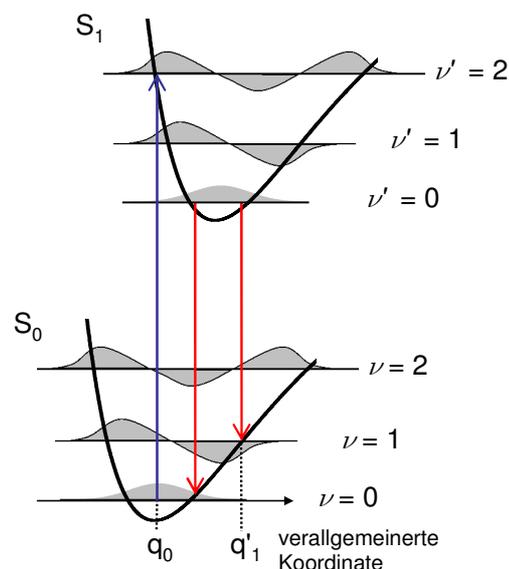


Abbildung 2.7: Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Ankopplung an vibronische Moden während eines optischen Übergangs. Übergänge erfolgen gemäß der Born-Oppenheimer Näherung senkrecht. Der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der unterschiedlichen elektronischen Niveaus bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Dipolübergangs.

Die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs hängt vom örtlichen Überlapp der Wellenfunktionen der zwei Niveaus ab (Abbildung 2.7). Der Überlapp fällt bei höheren Vibrationsniveaus an den Potentialrändern am stärksten aus, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons klassisch gesehen in den Umkehrpunkten am größten ist. Dies gilt nicht für die Grundzustände $v, v' = 0$. Das Frank-Condon-Prinzip ermöglicht die Berechnung des Überlapps und gibt die Wahrscheinlichkeit des optischen Übergangs bei einer bestimmten Energie

an. Daraus kann die relative Intensität der verschiedenen Moden im Spektrum abgeschätzt werden.

2.1.2.2 Raman-Spektroskopie

Die optisch aktiven vibronischen Moden können in Raman-Experimenten nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um Lichtstreuung an einem Molekül, wobei die einfallende Primärstrahlung an Schwingungsmoden des Moleküls ankoppeln kann.⁵⁴ Der Frequenzunterschied $\Delta\omega_{\text{Vib}}$ zwischen Primärstrahlung ω_{Laser} und der gemessenen Raman-Streuung beschreibt die Schwingungsmode des Moleküls. Diese Mode kann beispielsweise eine Inter-ring-Streckschwingung eines Phenylrings darstellen.⁶¹

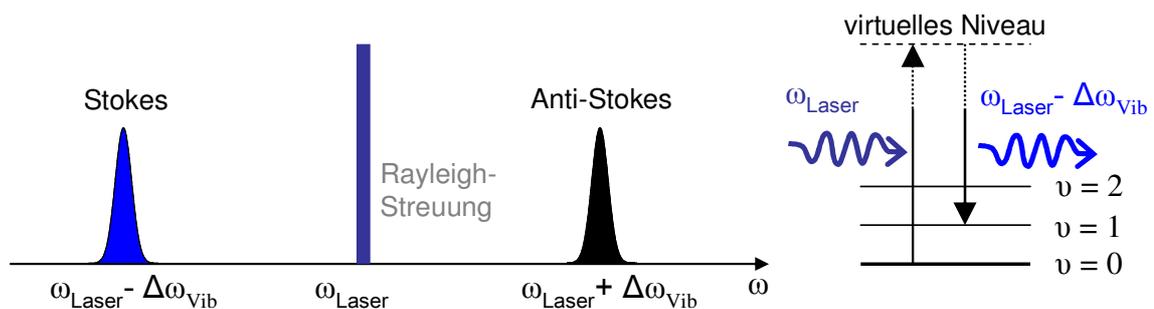


Abbildung 2.8: Schematisches Raman-Spektrum eines Vibrationsniveaus. ω_{Laser} gibt die eingestrahlte Frequenz der Photonen an, die als elastische Rayleigh-Streuung beobachtet werden kann. Die Stokes bzw. Anti-Stokes Linie stellt die Raman-Mode dar. $\Delta\omega_{\text{Vib}}$ gibt die Frequenz der Vibrationsmode an. Das Niveauschema, das rechts abgebildet ist, beschreibt die Raman-Streuung mit einem virtuellen Niveau.

Wie Abbildung 2.8 zeigt, können die Raman-Moden sowohl höherenergetisch (Anti-Stokes) als auch niederenergetisch (Stokes) zur Primärstrahlung beobachtet werden. Neben der nicht-resonanten Raman-Streuung tritt auch die resonante Rayleigh-Streuung auf. Außer den Raman-Moden erster Ordnung sind auch höher harmonische Moden vorhanden, die an Intensität abnehmen. In Experimenten sollte die Primärstrahlung möglichst schmalbandig sein, damit das im Vergleich zur Rayleigh-Streuung um Größenordnungen schwächere Raman-Signal detektierbar wird (Raman-Streuung ist ein nicht-linearer Prozeß). Durch die Schmalbandigkeit des Primärlichts kann das Rayleigh-gestreuete Licht abgetrennt werden. Die Raman-Moden beschreiben nicht alle Moden eines Moleküls, da der Raman-Effekt nur bei einer Änderung der Polarisierbarkeit durch Verschiebung der Atomrümpfe des Moleküls auftritt.

Die Infrarotspektroskopie erlaubt beispielsweise bei Molekülen mit Inversionszentrum die Beobachtung der restlichen Schwingungsmoden.

2.1.2.3 Homogene Linienform

Die Linienform des optischen Dipolübergangs $S_{0,0} \leftrightarrow S_{1,0}$ hat eine endliche Breite. Abgeschätzt werden kann die Linienbreite mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation, da die Lebensdauer T_1 des angeregten Zustands endlich ist. Die Emission ist in einem klassischen Ansatz als elektrischer Dipolstrahler beschreibbar. Der Übergangsdipol oszilliert mit der Frequenz ω_0 und wird durch Abstrahlung gedämpft. Der Übergang zwischen einem angeregten Zustand mit der Lebensdauer T_1 und einem stabilen Grundzustand wird mit dem Dämpfungsterm $\exp(-1/(2T_1))$ beschrieben. Das Spektrum kann in diesem Bild aus

$$I(\omega) = \frac{\frac{1}{T_1}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{1}{2T_1})^2} \propto \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (2.3)$$

abgeleitet werden, wobei dieses eine lorenzförmige Kurve beschreibt.^{25,63,64} ω entspricht der Frequenz der emittierten Strahlung und Γ bezeichnet die minimale Halbwertsbreite, die mit der mittleren Lebensdauer über $\Gamma = \frac{1}{2\pi T_1}$ verknüpft ist. Diese Dämpfung wird auch als Populationszerfallszeit T_1 bezeichnet. Durch elastische Streuprozesse beispielsweise an Phononen oder Elektronen tritt eine zusätzliche Dephasierung ein. Diese führt zu einer weiteren Linienverbreiterung, die nach der Theorie von Kubo⁶⁵ homogen ist. Mit einer zweiten Zerfallskonstante T^* , die diese reine Dephasierung beschreibt, kann ebenfalls eine homogene Linienbreite

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{2\hbar}{T_2} \quad \text{in [meV]} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T^*} \quad (2.4)$$

beschrieben werden. T_2 stellt die gesamte Dephasierungszeit dar. T^* wird auch als Phasenrelaxationszeit bezeichnet und ist stark temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen wird T^* groß, weshalb sich dieser Anteil zur homogenen Breite deutlich verringert. Jedoch führt schon eine geringe Temperaturerhöhung von wenigen Kelvin zu einem erheblichen Beitrag von T^* auf Γ_{hom} . Deshalb ist die Linienbreite von der Lebensdauer T_1 kaum beeinflusst und kann bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen vernachlässigt werden.^{25,63} Das

lorenzformige Spektrum bleibt aber aufgrund der homogenen Verbreiterung durch T^* erhalten, weshalb in dieser Arbeit zur Bestimmung von ω_0 eine Lorenz-Kurve in das gemessene Fluoreszenzspektrum eingepaßt wird.

Die homogene Linienbreite bzw. die Dephasierungsdauer kann experimentell in amorphen Medien bei Temperaturen unterhalb 50 K gemessen werden. Beispielsweise gelingt die experimentelle Vermessung der homogenen Breite an Farbstoffmolekülen durch das spektrale Lochbrennen,⁶⁶⁻⁶⁸ die Einzelmolekülspektroskopie,^{25,69} Photonechoexperimente^{67,70-73} und durch das vier-Wellenmischen.⁷⁴ Bei der Betrachtung des individuellen Übergangs eines einzelnen Moleküls sind weitere Beiträge zur spektralen Verbreiterung zu berücksichtigen, die von Molekül zu Molekül variieren können. Ursächlich hierfür ist das direkte dielektrische Umfeld eines jeden Moleküls.²⁵ Die Variation des Umfelds wirkt als Störung auf den Dipolübergang. Theoretisch beschrieben werden kann diese Störung mit einer Vielzahl von Zwei-

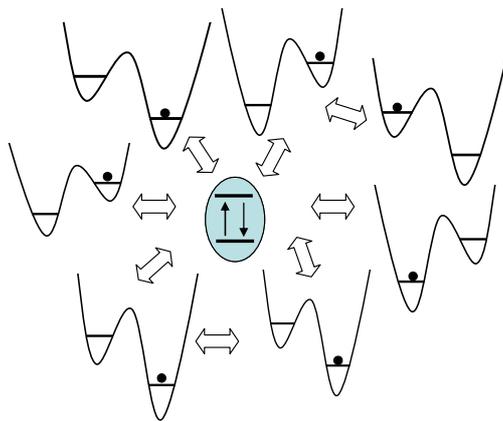


Abbildung 2.9: Anschauliche Darstellung der Verteilung von Zwei-Niveausystemen, um den Dipolübergang eines Moleküls. Beispielsweise können Phononen oder Tunneleffekte die Besetzung der Zwei-Niveausysteme ändern, was auch Konsequenzen auf den Dipolübergang haben kann.

Niveausystemen, die den Übergangsdipol umgeben (Abbildung 2.9). Durch thermische Effekte in Art von Phononen und durch Tunneleffekte kann die Besetzung des Zustands im Zwei-Niveausystem fluktuieren und sich verändern.⁷⁵⁻⁷⁷

Die Fluktuationen können strukturelle Konformationsänderungen der Matrix, die das Molekül umgibt, bedeuten. Ein Überblick über dieses Forschungsfeld geben beispielsweise Reineker et al.,⁷⁸ Garcia et al.⁷⁹ und Müller et al.⁸⁰ Interessant ist, daß diese Studien zeitliche Veränderungen der spektralen Position des Übergangs beschreiben, die als spektrale Diffusion bezeichnet wird.

Diese wurde bisher auch in der Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen Farbstoffmolekülen bestätigt.⁸¹ Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß auch bei einzelnen π -konjugierten Polymeren zeitliche Variationen der Übergangsenergie beobachtet werden können.

Für π -konjugierte Polymere existieren kaum Messungen zur homogenen Linienbreite. Für einzelne Polyazetylen-Moleküle ist Γ_{hom} mit $\Gamma_{\text{hom}} \approx 0,2k_{\text{B}}T$ in einer kristallinen Umgebung

für $T < 50$ K bestimmt worden.⁸² Aus Fluoreszenzexperimenten an Subensembeln (SSF-Experimenten und Lochbrennexperimenten) wird die Linienbreite von Polymeren für Temperaturen ≤ 10 K auf $\Gamma_{\text{hom}} < 10$ meV abgeschätzt.^{21,60,83} Diese Meßtechniken erlauben die Betrachtung von Subensembeln, das heißt einer Anzahl an Molekülen mit gleicher Absorptionscharakteristik, deren Emission durch Unterschiede der intra- und intermolekularen Energierelaxationen nicht mehr identisch sein muß. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen Polymermolekülen bei 5 K ist es ebenso möglich, wie Müller et al.^{24,61} an MeLPPP zeigten, die Linienbreite mit < 3 meV abzuschätzen. Jedoch existieren für eines der prominentesten konjugierten Polymere, dem MEH-PPVⁱ, bisher keine Fluoreszenz-Studien über die homogene Linienbreite Γ_{hom} des elektronischen Übergangs $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$, die eine erwartete Linienbreite in der obigen Größe beschreiben.

Ein zusätzlicher Punkt zur Bestimmung der homogenen Linienbreite ist, daß die Moleküle nicht im Sättigungsbereich angeregt werden dürfen, da dadurch auch die Linienbreite beeinflusst wird, wie an kleinen Farbstoffmolekülen gezeigt wurde (*engl.* power broadening).²⁵ Dieser Mechanismus ist in dieser Arbeit auszuschließen, da die Anregeintensität fern der Absorptions-Sättigungsgrenze ist.

In der bisherigen Betrachtung sind homogene Verbreiterungsmechanismen des fundamentalen optischen Dipolübergangs, der in Fluoreszenzexperimenten als Nullphononlinie (NPL) bezeichnet wird, diskutiert worden. Eine Phononen-Erzeugung bzw. -Vernichtung ist bei der NPL nicht beteiligt. Jedoch führt die lineare Elektron-Phonon-Kopplung, deren Kopplungsstärke durch die Verschiebung der Potentialminima von S_0 und S_1 beschrieben ist, zu Phononenseitenbändern (PSB) im spektralen Umfeld der NPL in Absorption und Emission.⁸⁴ In Abbildung 2.10 sind schematisch das PSB und die NPL eines Fluoreszenzspektrums dargestellt. Im spektral langwelligen Bereich zur NPL tritt die Kopplung an Phononen der Umgebung bei tiefen Temperaturen auf. Die verschiedenen Beiträge der beteiligten Phononenübergänge laufen in der PSB ineinander und bilden eine breite Bande. Bei Raumtemperatur sind in der umgebenden Matrix des Moleküls viele Phononen im elektronischen Grundzustand thermisch aktiviert. Daraus resultiert ein äußerst breites PSB, das die NPL überdeckt. Des-

ⁱ Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy-1,4-Phenyl)-Vinyl]

halb wird bei tiefen Temperaturen die Elektron-Phonon-Kopplung reduziert, was die NPL identifizierbar macht.

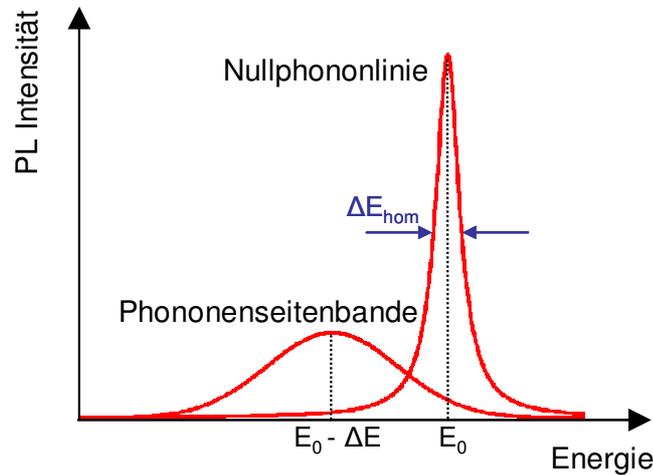


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Linienform für die Emission eines Moleküls im Festkörper bei tiefen Temperaturen. ΔE_{hom} ist die homogene Linienbreite und E_0 die Energie des Dipolübergangs.

Ein Maß der Elektron-Phonon-Kopplung ist mit dem Debye-Waller-Faktor α_{DW} gegeben, der das Verhältnis der integralen Intensität I_{NPL} der NPL zur Gesamtintensität $I_{\text{NPL}} + I_{\text{PSB}}$ mit

$$\alpha_{\text{DW}} = \frac{I_{\text{NPL}}}{I_{\text{NPL}} + I_{\text{PSB}}} \quad (2.5)$$

beschreibt.

2.1.2.4 Inhomogene Verbreiterungsmechanismen eines Polymerensembles

Die klassische spektroskopische Untersuchung an π -konjugierten Polymeren wird nicht an einzelnen Molekülen, sondern an Filmen oder Polymerlösungen durchgeführt. Die Spektren stammen somit von einer Vielzahl einzelner Moleküle. Prinzipiell kann das Ensemblespektrum bei der Vernachlässigung weiterer Wechselwirkungen als Summe der Einzelmolekülspektren verstanden werden, wie es in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Diese Abbildung beschreibt den idealen Fall einer symmetrischen Situation zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, die durch die Stokes-Verschiebung voneinander getrennt sind. Durch unterschiedliche dielektrische Umgebungen und Konformationen eines jeden Moleküls variiert die elektronische Übergangsenergie, woraus sich eine gaußförmige Verteilung ergibt.

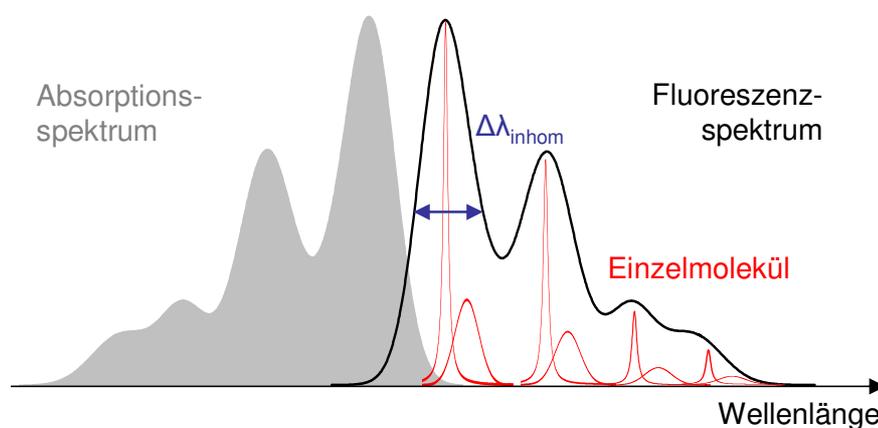


Abbildung 2.11: Theoretisches Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines verdünnten Ensemblefilms aus konjugierten Polymermolekülen bei tiefen Temperaturen. Das Spektrum ist gegenüber dem Einzelmolekülspektrum inhomogen verbreitert. Zu beachten ist, daß innerhalb des Films energetische Relaxationsprozesse stattfinden. Dadurch ist das Ensemblespektrum nicht zwingend durch die Summe der Einzelmolekülspektren gegeben.

Die Verteilung der NPL und ihres PSBs führen zu einer inhomogenen Verbreiterung des Ensemblespektrums mit $\Delta\lambda_{\text{inhom}}$ als Halbwertsbreite. Die Interpretation der inhomogenen Verbreiterung ist ein aktuelles Forschungsthema, da weitere Mechanismen zu einer Änderung der Linienform führen können. Beispielsweise führen Energietransferprozesse von Anregungen innerhalb des Polymermoleküls und des Polymerfilms eine entscheidende Rolle.⁵⁵ Im folgenden werden mögliche Mechanismen der spektralen Relaxation, die zu einer Änderung der inhomogenen Verbreiterung führen, dargestellt:

Relaxation der Anregung zu niederenergetischen Zuständen

Das Polymer kann abhängig von der Steifheit des Rückgrats von seiner idealen ausgerichteten Form abweichen, was auch in Simulationen gezeigt wurde.^{85,86} So können Konjugationsbrüche entstehen, die einzelne isolierte π -konjugierte Segmente, die als Chromophor bezeichnet werden, definieren. Daraus ergibt sich eine Zustandsdichte aus unterschiedlich langen konjugierten Segmenten, die durch die strukturelle Unordnung des Polymers gegeben ist.^{19,20} Innerhalb eines Polymerfilms ist ein Energietransfer zwischen diesen verschiedenen lokalisierten Zuständen, die auch als Sites bezeichnet werden, möglich. Zeitaufgelöste Photolumineszenzexperimente zeigen durch Rotverschiebung des Emissionsspektrums innerhalb von 10 ps diesen Mechanismus an, da eine Verteilung dieser energetischen Sites im Film vorliegt.^{44,87,88} Modelliert

wird dieser Prozeß mit einer Exzitonmigration innerhalb einer Zustandsdichte (Abbildung 2.12).^{21,87,89}

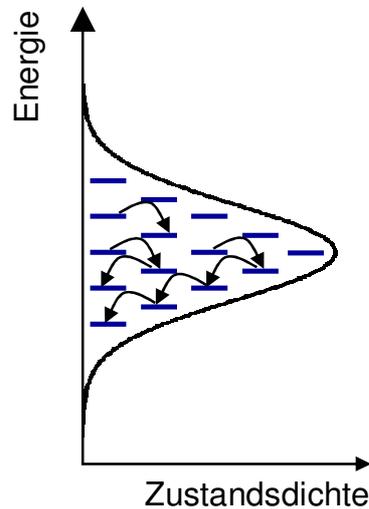


Abbildung 2.12: Energetische Relaxation in einem polymerischen Festkörper. Die Zustandsdichte beschreibt die Verteilung der verschiedenen Energieniveaus der Chromophore oder Sites innerhalb des Films. Die Relaxation führt zur Bevölkung der tiefstliegenden Sites, von denen aus das Elektron und Loch des Exzitons rekombiniert.

Der physikalische Mechanismus des Energietransfers zwischen Chromophoren in amorphen Polymerfilmen kann als strahlungslose Dipol-Dipol-Kopplung, die im Rahmen des stark abstandsabhängigen Förster-Transfers beschrieben werden kann, verstanden werden.⁹⁰ Die Transfereffizienz in diesem Förster-Bild beruht auf einer Kopplung einer Donatoren-Site mit einer Akzeptor-Site. Neben einer Veränderung der inhomogenen Linienbreite trägt die Exzitonmigration auch wesentlich zu der Stokes-Verschiebung bei.

Ausbildung von Aggregaten

Als weitere Anregungszustände außer den Exzitonen und Polaronen existieren in Polymeren auch Aggregate. Aggregate, die eine Kopplung der Wellenfunktionen der π -Elektronen auf den konjugierten Segmenten beschreiben, führen zu einer Veränderung des Absorptions- und Emissionsspektrums durch Auftreten neuer Bänder. Die bekanntesten Aggregate in organischen Systemen sind *J*- und *H*-Aggregate.²² Im einfachen Fall eines Dimers, das eine Kopplung von zwei Chromophoren beschreibt, sind die zwei Dipole des *J*-Aggregats in Reihe, das heißt in einer „Kopf-an-Schwanz“-Geometrie, angeordnet. Das *H*-Aggregat wird aus parallel-liegenden Monomeren gebildet.²² Bei Polymeren ist es schwierig, Aggregate einer bestimmten geometrischen Struktur zuzuordnen, da die räumliche Lage und die Anzahl der Chromophore die zu-

sammenwirken unbekannt sind. In der Spektroskopie werden Aggregate bei Polymeren meist als rotverschobene, spektral verbreiterte Signaturen gegenüber dem ursprünglichen Spektrum verstanden.⁹¹⁻⁹⁴ Die Kettenkonformation, die abhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist, kann zum Entstehen der Aggregate führen.^{92,94} Mit der Änderung des Fluoreszenzverhaltens ist auch eine Änderung der Absorption verbunden. Diese ist aber oft aufgrund einer starken inhomogenen Verbreiterung schwer zugänglich. Aggregate können bei Polymeren zu einer Verstärkung der Oszillatorstärke beitragen, die zu einer kurzlebigeren Emission führen und in Verbindung zur Superradianz stehen.²²

Ausbildung von Exzimeren

Exzimere verändern ebenfalls das Fluoreszenzspektrum. Die Kopplung ist vergleichbar mit Aggregaten, jedoch erfolgt sie nur zwischen zwei angeregten Zuständen, die im Grundzustand ungekoppelt sind. Exzimere zeigen ein breites, strukturloses, zur Absorption rotverschobenes Spektrum.^{19,21,95-97} Diese Emission ist gegenüber der ursprünglichen langlebiger, da sie eine geringe Oszillatorstärke besitzt.²²

Die Linienverbreiterungs-Mechanismen und deren Zusammenspiel illustrieren die Komplexität von Polymersystemen. Sie sind ein entscheidendes Forschungsgebiet, da daraus die elektronischen Eigenschaften abgeleitet werden können.^{98,99} Neben den aufgeführten Verbreiterungseffekten, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, gibt es noch zusätzliche Mechanismen, die zu einer weiteren Komplexität polymerischer Systeme führen. Es kann beispielsweise bei manchen Polymersystemen ein weiterer Emissionszustand existieren, der durch einen oxidativen, chemischen Keto-Defekt entsteht.^{100,101} Dieser führt zu einer schwach ausgeprägten Fluoreszenzbande im Bereich der vibronischen Progression. Ebenso sind weitere Anregungszustände neben den aufgeführten Singulett- und Triplett-Exzitonen zu beachten, die nicht direkt die inhomogene Linienbreite beeinflussen, aber zumindest in die energetische Relaxation eingreifen können.

Das Polaron, das eine Wechselwirkung zwischen einer Ladung und den Atomrümpfen des Rückgrats darstellt, ist eine derartige Anregung. Ein Polaron beschreibt eine Ladung auf dem Polymermolekül, die von einer Verzerrung des Polymer-Rückgratgerüsts begleitet wird. Die Ausdehnung eines Polarons erstreckt sich über mehrere Monomere.¹⁰² In Absorption können

weitere Bänder durch Polaronen entstehen, die zwischen HOMO und LUMO des Moleküls liegen.¹⁰³ Polaronen sind nicht emissiv, tragen aber zu zusätzlichen Mechanismen in der energetischen Relaxation bei. Mit einem Förster-Energietransfer können Polaronen das Singulett-Exziton löschen und so zur Reduzierung der Quanteneffizienz führen.¹⁰⁴ Polaronen kommen auch als Paare vor, die als Vorzustand freier Ladungsträger oder eines Exzitons zu verstehen sind.^{51,53,55} Dabei sind die entgegengesetzten Ladungen auf unterschiedlichen Molekülen oder Kettensegmenten angesiedelt. Mit hohen elektrischen Feldern ist es nicht möglich, die Polaronenpaare aufzutrennen.⁵³

Zum Verständnis der einzelnen Prozesse, die zur inhomogenen Verbreiterung führen, ist eine Unterscheidung zwischen *intramolekularen* und *intermolekularen* Effekten wichtig. Die Reduktion auf die *intramolekulare* Ebene hilft, molekulare Unordnungseffekte zu identifizieren. Zur eindeutigen Untersuchung und Klärung *intramolekularer* Mechanismen ist die Beobachtung auf der molekularen Ebene notwendig. Das gelingt mit Experimenten an einzelnen Molekülen in der Einzelmolekülspektroskopie.²⁵ Diese Methode schließt *intermolekulare* Mechanismen zwischen konjugierten Molekülen aus und führt zur Überwindung der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles. Dadurch werden die elektronischen Zustände eines Moleküls in der Spektroskopie zugänglich und Aussagen über die Unordnung auf molekularer Ebene möglich.^{105,106} In dieser Arbeit wird deshalb die Meßmethode der Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen Molekülen angewendet. In Kapitel 3.2 wird eine Einführung in diese Methode gegeben.

2.1.3 Chromophore als isolierte Kettensegmente

Ein Hauptunordnungseffekt auf molekularer Ebene ist die tatsächliche Kettenkonformation des Polymermoleküls, die das elektronische Verhalten wesentlich mitbestimmt.^{19,107,108} Strukturelle Verspannungen bzw. Phasenänderungen der Molekülkonformation modifizieren dramatisch die elektronische Struktur, wie das Polyfluoren zeigt.^{109,110} Die Flexibilität des Polymerückgrats kann zu Kettenfaltungen,^{85,106} zu Verbiegungen⁸⁵ und eventuell auch zu Verdrehungen⁸⁶ führen. Neben diesen Kettendeformationen sind auch chemische Defekte möglich.^{111,112} Aus den Störungen der idealen, ausgerichteten Polymerstruktur resultieren Unterbrechungen der π -Elektronendelokalisierung.^{61,105,113} Einzelne π -konjugierte Segmente ent-

stehen entlang des Polymerrückgrats. Diese werden als Chromophore bezeichnet.^{19,20} Damit ist das Polymermolekül aus einzelnen Chromophoren aufgebaut und kann als natürliches, *multichromophorisches* System bezeichnet werden. In Abbildung 2.13 ist eine schematische Darstellung eines *multichromophorischen* Polymermoleküls gezeigt.

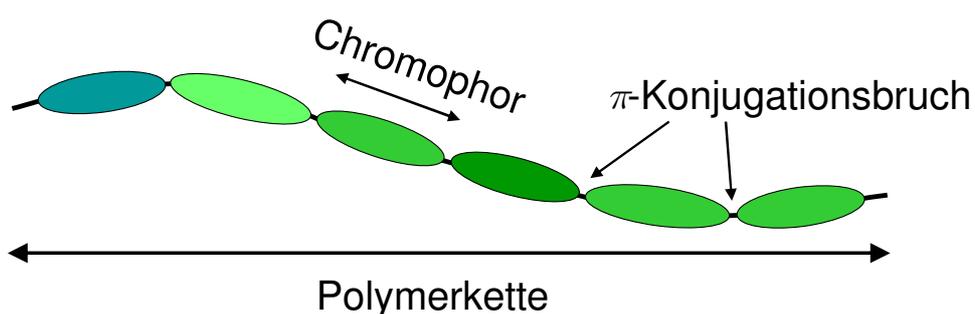


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines π -konjugierten Polymermoleküls. Entlang der Polymerkette bilden sich aufgrund von Defekten und morphologischen Strukturänderungen einzelne isolierte, π -konjugierte Segmente heraus. Diese Einheiten werden als Chromophore bezeichnet.

Einzelne Chromophore konnten bei LPPP mit der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie identifiziert werden, da jedes Chromophor eine individuelle Übergangsenergie und Orientierung besitzt.^{24,61,105} Das Dipolmoment des Chromophors liegt parallel zum Polymerrückgrat und gibt die Orientierung der Absorptions- und Emissionspolarisation an, was mit orientierungsabhängigen Polarisationsexperimenten an einzelnen Molekülen belegt wurde.¹⁰⁵ Daß die Polarisierbarkeit entlang des konjugierten Segments liegt, zeigten auch Experimente an gestreckten Polymerfilmen. In diesen Experimenten wurde eine Polarisationsanisotropie mit erhöhter Fluoreszenzpolarisierung parallel zur Streckrichtung beschrieben.^{42,43}

Das Konzept der einzelnen Chromophore bei löslichen Polymeren in amorphen Umgebungen ist auf der Einzelmolekülebene bislang nur an LPPP dargelegt worden. Weitere Nachweise an anderen Polymersystemen auf dieser Ebene fehlen. Aus der Feststellung daß einzelne Chromophore identifizierbar sind, ergibt sich die Frage, wieviele Chromophore eine Polymerkette enthält. Ebenso ist die Frage von Bedeutung, aus wievielen Wiederholeinheiten ein Chromophor aufgebaut ist. In Kapitel 4.2 wird auf diese Fragen eingegangen. Die typische Konjugationslänge eines Chromophors wird in der Literatur bisher mit 6 - 12 Wiederholeinheiten je nach System angegeben.^{21,114-118} Diese Länge ist bei der Modellierung der Polymere mit einem Potentialtopf, wie es in Kapitel 2.1.1.2 vorgeschlagen wird, von Bedeutung. Die

Breite des Topfes stellt die Konjugationslänge, über die das π -Elektronensystem delokalisiert ist, dar, und bestimmt somit die Energielücke zwischen HOMO und LUMO. An unterschiedlich langen Oligomeren, das sind Moleküle mit einer definierten, kleinen Anzahl an Wiederholeinheiten ($\sim 2 - 10$ Einheiten), wurde ein Zusammenhang zwischen Moleküllänge und Energielücke, die der Übergangsenergie entspricht, hergestellt.^{59,119} Mit zunehmender Konjugationslänge, die bei Polymeren erreicht wird, müßte eine verschwindende Energielücke entstehen. Das entspricht aber nicht der experimentellen Beobachtung, da Konjugationsbrüche die vollständige Delokalisierung unterbinden.

Neuere theoretische Untersuchungen am Polymer zeigen, daß nicht alleine die Konjugationslänge beim Polymer die Übergangsenergie des Chromophors bestimmt.¹²⁰⁻¹²² In diesem theoretischen Modell wird ein Unterschied zwischen dem delokalisierten Elektronensystem im Grundzustand und im angeregten Zustand beschrieben. Im Grundzustand erstreckt sich das π -Elektronensystem über die Konjugationslänge. Durch eine optische Anregung entsteht ein Elektron-Loch-Paar, das Exziton, das sich durch coulombische Kräfte und durch phononische Wechselwirkung auf der Kette selbst lokalisiert. Diese Beschreibung hat Ähnlichkeiten zu dem gebundenen Elektron-Loch-Paare in klassischen Halbleitersystemen.¹²³ In diesen theoretischen Studien am Polymer ist die Ausdehnung des Exzitons kleiner als die ursprüngliche Konjugationslänge.¹²² Somit wird ein Unterschied zwischen der absorbierenden und emittierenden Einheit vermutet. Dieser, als „Exziton-Self-Trapping“ bezeichnete Vorgang, kann auch experimentelle Befunde an hochgeordnetem, nahezu defektfreiem Polydiazetylen erklären.¹²⁴⁻¹²⁶ Aber auch am ungeordneten Polyfluoren, existiert ein Unterschied zwischen Absorption und Emission abhängig von der Kettenlänge. Mit zunehmender Kettenlänge sättigt bei Polyfluorenoligomeren die Rotverschiebung der Emission schneller ab als die Rotverschiebung der Absorption, wobei die Emission des längsten Oligomers der des Polymers entspricht.¹²⁷ Dieser Effekt, der auch teilweise auf eine strukturelle Relaxation des Polymerrückgrats bei der Anregung zurückzuführen ist, legt das Bild der Exzitonlokalisierung auf einen kleineren Bereich des Chromophors nahe.^{120,128} Der beschriebene Vergleich bei Polyfluoren ist auch auf der Einzelmolekülebene interessant, da die emissiven elektronischen Zustände direkt ohne die inhomogene Verbreiterungen im Ensemble verglichen werden können. In Kapitel 4.2.2 wird ein derartiger Vergleich zwischen einzelnen Chromopho-

ren und Oligomermolekülen durchgeführt und das Bild des „Exziton-Self-Trappings“ erstmalig auf Einzelmolekülbasis weiter bestätigt.

Neben der Chromophorlänge und der Exzitongröße ist über das individuelle, dynamische Verhalten von Chromophoren bei π -konjugierten Polymeren wenig bekannt. Dynamische Einflüsse, wie sie für einzelne Farbstoffmoleküle dokumentiert sind,²⁵ werden nicht beschrieben. Eine zeitabhängige Studie der Fluoreszenzcharakteristik wird über dieses Verhalten Parallelen zu der spektralen Diffusion bei Farbstoffmolekülen²⁵ und halbleitenden Nanokristallen¹²⁹ aufzeigen (siehe Kapitel 4.1.2).

2.1.4 Intramolekularer Energietransfer zwischen Chromophoren

In einem multichromophorischen System können einzelne Chromophore auf dem Molekül energetisch gekoppelt sein. Am LPPP wurde gezeigt, daß durch die Temperaturänderung die spektrale Linienbreite der einzelnen Chromophore beeinflusst wird. Die Temperaturabhängigkeit führt zu einer Abhängigkeit des Energietransfers zwischen benachbarten Chromophoren.²⁴ In einem Förster-ähnlichen Prozeß,⁹⁰ der eine strahlungslose Dipol-Dipol Wechselwirkung beschreibt, kann bei Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum eines Donatoren-Chromophors und dem Absorptionsspektrum eines Akzeptor-Chromophors ein Energietransfer stattfinden kann (Abbildung 2.14(a)). Der resonante Fluoreszenz-Energietransfer (*engl.* fluorescence resonant energy transfer FRET),¹³⁰ der mit dem Förster-Transfer übereinstimmt, ist dabei abhängig von der Größe des spektralen Überlapps. Die spektrale Überschneidung resultiert aus dem energetischen Abstand und der Linienbreite, die eine Funktion der Temperatur ist. Bei tiefen Temperaturen wird dadurch der Transfer aufgrund der reduzierten Linienbreite nahezu unterbunden. Als weitere Notwendigkeit eines Energietransfers ist die starke örtliche Abstandsabhängigkeit von $(1/R)^6$ zu berücksichtigen. Durch die Entkopplung der Chromophore von den Nachbarchromophoren bei tiefen Temperaturen ist eine Polarisationsanisotropie der Fluoreszenz feststellbar.^{24,105} Bei Raumtemperatur findet dementsprechend ein inkohärenter Energietransfer statt, der zu kollektiven Phänomenen führt.^{24,131,132} Kollektive Phänomene sind beispielsweise die sequentielle Emission einzelner Photonen von einem multichromophorischen System, wie sie an einzelnen, gefalteten PPV Molekülen bei Photonenkoinzidenzexperimenten (*engl.* anti-bunching) festgestellt wurden.¹³³

Dabei ist auch der gerichtete Energietransfer zu niederenergetischen, strahlenden Fallenzuständen auf dem Molekül zu erwähnen.¹³¹ Falls auf der Polymerkette ein absorbierender Defekt ist, kann dieser als Exzitonfalle fungieren und so die Fluoreszenz unterdrücken (Abbildung 2.14(b)).¹³¹ Ein Defekt kann durch eine lokale Oxidation des Polymermoleküls entstehen.¹¹¹ Jedoch spielen auch Triplett-Zustände bei der Fluoreszenzunterdrückung eine wesentliche Rolle, wie an multichromophorischen Dendrimeren gezeigt wurde.^{134,135}

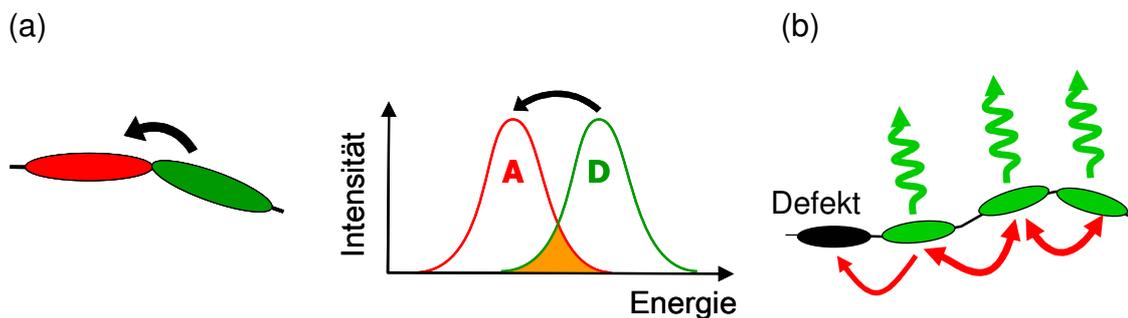


Abbildung 2.14: Kopplungen von mehreren Chromophoren. **(a)** Förster-ähnliche Kopplung beruhend auf dem spektralen Überlapp der Emission des Donators D und der Absorption des Akzeptors A. In oranger Farbe ist der spektrale Überlapp eingezeichnet. **(b)** Energetische Kopplung von mehreren Chromophoren; die absorbierte Anregungsenergie kann auch zu einem nicht-strahlenden Defekt transferiert werden.

Bei LPPP können neben dem linienbreitenabhängigen und somit temperaturabhängigen Energietransfer auch zueinander senkrecht stehende Kettensegmente bei tiefen Temperaturen einen effizienten Transfer zeigen. Dieser wurde durch eine Drehung der Polarisation der Fluoreszenz im Vergleich zur eingestrahlten Polarisationsrichtung bewiesen.¹⁰⁵ Neben Polymeren zeigen ebenso künstliche Chromophoranordnungen Kopplungsmuster.¹³⁶⁻¹⁴¹ Ein solches System besteht aus einzelnen, chemisch gezielt verbundenen Farbstoffchromophoren. Für diese Systeme wurde sowohl FRET¹³⁷ als auch die kohärente Chromophorkopplung in Form der Superradianz diskutiert.^{106,133,136,138,142-144}

Bei Polymeren liegen im Vergleich zu definierten Chromophoranordnungen keine kontrollierten Geometrien und Abstände zwischen den einzelnen Chromophoren vor. Somit ist die Identifizierung der Kopplungsmechanismen in Polymersystemen erheblich erschwert. Die Kettengeometrie des Polymers scheint eine entscheidende Rolle zu spielen, was Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in das Blickfeld der Studien führte.^{92,105,106,133} Die Kopplungsstärke schwankt zwischen den einzelnen Chromophoren bei den multichromophorischen

Komplexen über die Zeit.^{136,138,145} Bisher existieren über Kopplungsschwankungen zwischen Chromophoren bei Polymeren keine Studien. Lediglich reversible Oxidationszustände wurden beschrieben, die zu einer Änderung der Fluoreszenzintensität mit der Zeit führten.¹³¹

2.2 Stark-Spektroskopie an einzelnen Molekülen

Der Stark-Effekt wurde von Johannes Stark an Atomen, deren Spektrallinien sich in einem elektrischen Feld verändern, entdeckt. Für diese Beobachtung erhielt er im Jahr 1919 den Nobelpreis für Physik. Unterschieden wird zwischen dem linearen und quadratischen Stark-Effekt, der entweder Polarisierungen oder Polarisierbarkeiten eines Systems beschreibt.⁵⁴ Die Stark-Untersuchung schafft eine bauelementähnliche Situation, so daß Rückschlüsse auf die feldabhängige Änderung der elektronischen Strukturen möglich sind. Für technologisch relevante Materialien existieren aber bisher keine spektral aufgelösten, feldabhängigen Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens am einzelnen Molekül. Diese sind aber nötig, um Einblick auf lokale Felder und Dipole zu erhalten, wie es an einzelnen Farbstoffmolekülen gezeigt wurde (siehe Kapitel 2.2.2). Einzig am Polymerfilm sind Stark-Untersuchungen durchgeführt worden, die hauptsächlich die Polarisierbarkeit der Materialien betrachteten (siehe Kapitel 2.2.3). Diese Untersuchungen bilden den Durchschnitt über viele Moleküle und geben somit kein mikroskopisches Detailbild ab. In Fluoreszenzexperimenten an Filmen, die in Wechselwirkung mit elektrischen Feldern stehen, zeigten sich als dominierende Effekte eine Dissoziation der Anregung in Polaronenpaare, die zur Fluoreszenzunterdrückung führten und somit mögliche lineare Stark-Effekte überdecken.^{53,146}

2.2.1 Stark-Effekt

Der Einfluß eines elektrischen Feldes kann in einer klassischen Betrachtung mit einer Taylorentwicklung, die das elektrische Feld \vec{F} als Störung der Übergangsenergie interpretiert, angenähert werden:

$$E(\vec{F}) = E(0) + \vec{F} \cdot \Delta\vec{\mu} + \frac{1}{2} \cdot \vec{F}^2 \cdot \Delta\vec{\alpha} + \dots \quad (2.6)$$

$\Delta\bar{\alpha}$ ist der Tensor für die Polarisierbarkeit. Das elektrische Feld \bar{F} kann aus zwei Komponenten, einem internen Feld \bar{F}_{int} und einem externen Feld \bar{F}_{ext} zusammengesetzt sein. Betrachtet man diese zwei ersten Potenzen der Entwicklung, kann die Stark-Verschiebung ΔE entweder durch die Existenz eines internen elektrischen Feldes \bar{F}_{int} oder durch den vektoriellen Unterschied $\Delta\bar{\mu}$ eines permanenten Dipols zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand beschrieben werden. Das interne Feld wirkt mit dem externen Feld \bar{F}_{ext} zusammen, so daß für die Verschiebung

$$\Delta E = (\bar{F}_{ext} + \bar{F}_{int}) \cdot \Delta\bar{\mu} + (\bar{F}_{ext} + \bar{F}_{int})^2 \cdot \Delta\bar{\alpha} \quad (2.7)$$

gilt. Im Grenzfall $|\bar{F}_{int}| \gg |\bar{F}_{ext}|$ ist der polarisierende Einfluß des internen Feldes im Vergleich zum externen Feld dominant, so daß gilt

$$\Delta E = \Delta\bar{\mu} \cdot \bar{F}_{ext} + 2\bar{F}_{ext} \bar{F}_{int} \Delta\bar{\alpha}. \quad (2.8)$$

Falls $\Delta\bar{\mu} = 0$ ist, kann das interne Feld einen internen Dipol $\bar{\mu}_{ind}$ durch Polarisation des Systems induzieren. Dies zieht auch Empedocles und Bawendi¹⁴⁷ bei der Stark-Spektroskopie an halbleitenden Nanopartikeln mit

$$\bar{\mu}_{ind} = 2\bar{F}_{int} \cdot \Delta\bar{\alpha} \quad (2.9)$$

in betracht. Die Gleichung (2.9) kann in (2.8) eingesetzt werden, wodurch sich ein effektiver Dipol $\Delta\bar{\mu}_{eff}$ definieren läßt, der die lineare Stark-Verschiebung mit

$$\Delta E = (\Delta\bar{\mu} + \bar{\mu}_{ind}) \cdot \bar{F}_{ext} = \Delta\bar{\mu}_{eff} \cdot \bar{F}_{ext} \quad (2.10)$$

beschreibbar macht. Nur falls das interne Feld \bar{F}_{int} klein gegenüber \bar{F}_{ext} ist und $\Delta\bar{\mu} = 0$, liegt ein ausschließlicher quadratischer Stark-Effekt mit

$$\Delta E = \bar{F}_{ext}^2 \cdot \Delta\bar{\alpha} \quad (2.11)$$

vor. Die vektorielle Natur der Beschreibung von Gleichung (2.7) - (2.11) kann auf eine Dimension reduziert werden, wie es in Kapitel 5 vorgenommen wird.

Bei einer periodischen Modulation des externen Feldes von positiven zu negativen Feldstärken kann direkt aus der Modulationsfrequenz der Stark-Verschiebung abgelesen werden, ob ein quadratischer oder linearer Stark-Effekt vorliegt. Sei

$$F_{ext} = F_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

das externe Feld, das mit einer beliebigen Frequenz ω kontinuierlich über die Zeit t moduliert wird und F_0 die maximale Amplitude; aus (2.10) folgt für die lineare Stark-Verschiebung

$$\Delta E = \Delta\mu_{eff} \cdot F_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (2.13)$$

also eine Modulation der Verschiebung mit ω . Beim quadratischen Effekt zeigt

$$\Delta E = \Delta\alpha \cdot F_0^2 \cdot \sin^2(\omega t) = \frac{1}{2} \cdot \Delta\alpha \cdot F_0^2 (1 - \cos(2\omega t)), \quad (2.14)$$

eine Modulation mit 2ω . Die Abbildung 2.15 stellt graphisch den Frequenzunterschied ausgehend von einer Modulation des externen Feldes dar.

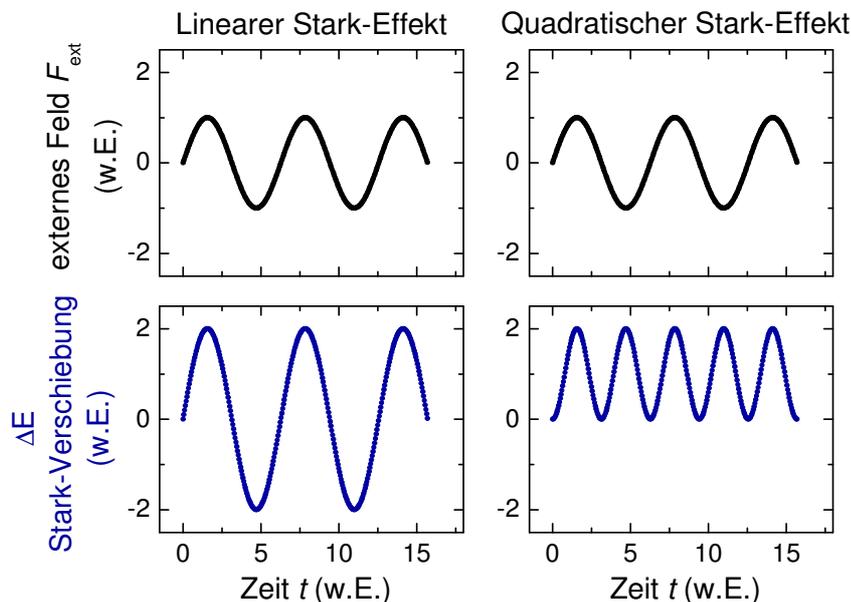


Abbildung 2.15: Gegenüberstellung des linearen und quadratischen Stark-Effekts bei sinusförmiger Modulation des externen Feldes.

Nach Gleichung (2.10) setzt sich der lineare Stark-Effekt aus zwei Komponenten zusammen. Ein Anteil beschreibt die reine Polarisierbarkeit des Systems mit $\Delta\alpha$ und einem internen Feld F_{int} . Der zweite Teil beruht auf einem Unterschied des permanenten Dipols $\Delta\mu$ zwischen elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand. Ob $\Delta\mu \neq 0$ ist, kann durch ein einfa-

ches Verfahren bei löslichen organischen Molekülen festgestellt werden. Ein endliches $\Delta\mu$ liegt vor, falls ein solvatochromatischer Effekt feststellbar ist. Das heißt, daß die Polarität des Lösungsmittels die elektronische Struktur des π -Systems im Molekül modifiziert. Somit ist eine spektrale Verschiebung beobachtbar. Bei unpolaren Molekülen ($\Delta\mu = 0$) fällt die Verschiebung äußerst gering aus.

Im elektronischen Grundzustand des Moleküls wird ein interner, permanenter Dipol durch die Polarität der Lösungsmoleküle durch Abschirmungseffekte verändert. Im angeregten Zustand verschiebt sich die Ladungsverteilung im π -Elektronensystem durch eine geringere Polarität, was zu $\Delta\mu \neq 0$ führt.¹³⁰ Die Lippert-Gleichung¹³⁰

$$\Delta E \propto \Delta f \cdot \frac{\Delta\mu^2}{b^3}, \text{ mit } \Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2.15)$$

beschreibt diesen Effekt, indem sie den Brechungsindex n und die dielektrische Konstante ε des Lösungsmittels berücksichtigt. b beschreibt den Wirkungsradius des Feldes, das vom Lösungsmittel auf das Molekül übertragen wird. Diese Gleichung gilt zunächst für eine sphärische Anordnung und stellt somit für elongierte Polymermoleküle nur eine sehr grobe Näherung dar. Δf ist die Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels.

2.2.2 Feldeffekte an einzelnen Farbstoffmolekülen

In der Einzelmolekülspektroskopie an Farbstoffen wurde sowohl von linearen als auch von quadratischen Stark-Effekten in der Absorption von Molekülen in amorphen und kristallinen Matrizen berichtet.¹⁴⁸⁻¹⁵³ Der lineare Stark-Effekt kann gegenüber dem quadratischen Effekt prinzipiell nur bei nicht-zentrosymmetrischen Molekülen auftreten, da nur bei diesen ein permanenter Dipol vorhanden sein sollte. Doch zeigten auch manche zentrosymmetrische Moleküle einen linearen Effekt, der auf eine permanente Polarisation des Moleküls hinweist.^{149,152} Die Polarisation wird bei den Molekülen mit einer Symmetrieänderung, die durch die Molekülumgebung induziert wird^{151,153} und einer strukturellen Verbiegungen des Moleküls begründet.¹⁴⁹ Die permanenten Dipole werden für Moleküle in einer amorphen Matrix mit Größen von bis zu 5 Debye angegeben.¹⁵³ Generell wurden die Experimente bei sehr tiefen Temperaturen in der Anregungsspektroskopie durchgeführt. Daher läßt sich nicht notwendigerweise sagen, ob eine für Bauelemente wichtige Feldabhängigkeit der Emission auf-

tritt. Jedoch ist bei kleinen Farbstoffmolekülen von einer Übereinstimmung der Absorption mit der Emission auszugehen. Allein an einzelnen Nanokristallen existieren Studien zum feldabhängigen Fluoreszenzverhalten, die einen quadratischen Stark-Effekt mit einer linearen Komponente beschreiben.^{147,154} Der lineare Effekt wird auf lokale Felder zurückgeführt. Der Stark-Effekt liegt aber wegen der Beschränkung und Lokalisierung der Wellenfunktion durch die Größe des halbleitenden Nanokristalls als quantenmechanisch beschränkter Stark-Effekt vor (*engl.* quantum confined Stark-effect).

Ebenso wurden in spektralen Lochbrennexperimenten an Farbstoffmolekülen, die ein kleines Subensemble an Molekülen mit nahezu identischen Eigenschaften herausgreifen, lineare und quadratische Effekte bewiesen.¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ Auch hier werden die linearen Effekte einer polaren Umgebung zugeordnet, die zu einer permanenten Polarisierung des Moleküls führt.

2.2.3 Feldeffekte an konjugierten Polymeren

Es gibt an konjugierten Polymerfilmen eine Reihe von elektro-optischen Studien. In diesen wird in Elektroabsorptionsexperimenten meist die Polarisierbarkeit untersucht.^{39,41,43,116,160-164} Harrison et al.¹⁶³ zeigten an LPPP, daß ein quadratischer Stark-Effekt vorhanden ist, der auch eine untergeordnete lineare Komponente zeigt. Der Nachweis dieser Komponente erfolgte indirekt durch Anpassen einer theoretischen Kurve an die experimentellen Werte der Elektroabsorption. Der lineare Beitrag wurde auf lokale Unordnungseffekte im Polymerfilm zurückgeführt.

Auf der Ebene eines Moleküls gibt es keine Stark-Untersuchungen, die ein feldabhängiges Fluoreszenzspektrum bei tiefen Temperaturen zeigen. Einzig Gesquiere et al.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ zeigten kürzlich an einzelnen MEH-PPV Molekülen, die auf einer löchertransportierenden Schicht zwischen Elektroden eingebettet sind, daß durch Anlegen eines elektrischen Feldes und der Injektion von Löchern die Fluoreszenzintensität gelöscht werden kann. Zurückgeführt wird die Intensitätsänderung auf eine photo-elektrische Oxidation bzw. Reduktion der Polymermoleküle. Damit wird ein Zusammenhang zwischen dem Bleichen eines Moleküls und einem elektro-chemischen Prozeß dargelegt. Der Prozeß kann auch als eine Injektion von Ladungsträgern in das Polymermolekül verstanden werden. Diesen Experimenten, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, fehlt jedoch die spektrale Auflösung, um einen Stark-Effekt

nachzuweisen. In einem ähnlichen Experiment berichtete erst kürzlich Hania und Scheblykin¹⁶⁸ ebenso von Fluoreszenzlöschungen an einzelnen Polymermolekülen durch ein elektrisches Feld.

Diesen Untersuchungen ist es gemein, daß Polymere in einer bauteilähnlichen Situation untersucht werden. Die Frage, wie sich ein einzelnes Polymermolekül in einem elektrischen Feld in der Emission verhält, ist entscheidend zum Verständnis der Funktionsweise von Leuchtdioden. In diesen Studien wurden polymerische Unordnungseffekte bisher kaum betrachtet. Vor allem durch strukturelle Unordnung aber auch durch Defekte sollte eine Änderung der π -Elektronendelokalisierung eintreten. Gartstein et al.¹⁶⁹ betrachteten in theoretischen Arbeiten einen Ladungskonjugationsbruch des π -Elektronensystems gegenüber dem idealen System. Er schlägt in seinen Berechnungen vor, daß im Absorptionsspektrum weitere Bänder aufgrund des Symmetriebruchs der Ladungskonjugation entstehen. Die Frage, inwieweit sich ein Symmetriebruch auf die Fluoreszenz auswirkt, ist bisher nicht eingehend untersucht. In Kapitel 5 wird dargelegt, daß sich die Fluoreszenz einzelner Moleküle durch ein elektrisches Feld verändert. Ein Ladungskonjugationsbruch führt dabei zur Ausbildung eines effektiven Dipols, der mit dem linearen Stark-Effekt nachgewiesen wird.

Kapitel 3:

Materialien, Probenpräparation und experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die drei untersuchten π -konjugierten Materialien mit ihrer chemischen Struktur und ihren optoelektronischen Ensemble-Eigenschaften in Absorption und Photolumineszenz vorgestellt. Die konjugierten Systeme sind das leiterartige, steife Polymer MeLPPP (methyl-substituiertes Poly(para-Phenylen)), ein Undekamer mit derselben chemischen Rückgratstruktur wie das MeLPPP und das flexible Poly-Phenylen-Vinyl (MEH-PPV). Diese Materialien sind technologisch gesehen von Interesse, da sie eine große Quanteneffizienz und einen hohen Absorptionsquerschnitt vorweisen. In optoelektronischen Bauteilen, wie sie eine Leuchtdiode darstellt, können diese Materialien eingesetzt werden. Vorteilhaft dabei ist die leichte Prozessierbarkeit, da die organischen Materialien mit einer Vielzahl herkömmlicher Lösungsmittel naßchemisch auf ein Substrat aufbringbar sind.

Es wird ferner das Meßprinzip der Einzelmolekülspektroskopie mit dem dafür benutzten experimentellen Fluoreszenzmikroskopaufbau eingeführt. Neben der Charakterisierung des Aufbaus wird auf die Probenherstellung und auf die Probengeometrie der Fingerelektrodenstruktur für die elektrischen Feldmessungen eingegangen. Abschließend wird an den hergestellten Proben anhand von Fluoreszenzintensitätsmessungen gezeigt, daß die aufgetragenen Konzentrationen der halbleitenden Polymere der erwarteten Einzelmoleküldichte entsprechen.

3.1 Moleküle mit π -konjugiertem Elektronensystem

Konjugierte Polymere, die in einer Vielzahl chemischer Strukturen vorliegen, sind aufgrund ihrer Anwendbarkeit in optoelektronischen Polymerbauteilen technologisch interessante Systeme.^{3,5} Ein entscheidender Vorteil dieser Materialien liegt in der mechanischen Flexibilität dieser Kunststoffe, was zu neuartigen Anwendungsgebieten in der organischen Optoelektronik führt.^{9,170} Ihre optoelektronischen Eigenschaften sind bestimmt durch die Delokalisierung der π -Elektronen entlang des Polymerrückgrats, die auch der elektronischen Dipolorientierung entspricht.⁴² Ebenso beeinflusst die Kettenmorphologie²⁰ und die Wechselwirkung mit der dielektrischen Umgebung bzw. benachbarter Polymermoleküle diese Eigenschaften. In Abbildung 3.1 sind die chemischen Strukturen einfacher konjugierter Polymere dargestellt. Die eckige Klammer kennzeichnet dabei das zugrundeliegende Monomer, das um das n -Fache wiederholt wird. Mit Hilfe des Molekulargewichts eines Monomers M_{Mono} und des zahlengemittelten Molekulargewichts M_N des Polymers läßt sich die Anzahl der Wiederholeinheiten n aus

$$n = \frac{M_N}{M_{\text{Mono}}} \quad (3.1)$$

bestimmen.¹⁷¹ Da Polymere im Gegensatz zu Oligomeren nicht monodispers sind, sondern vielmehr in einer Massenverteilung vorliegen, gibt n die durchschnittliche Anzahl der Wiederholeinheiten an. Das Verhältnis aus dem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_W und aus M_N beschreibt die Polydispersität PD eines Polymers mit¹⁷¹

$$PD = \frac{M_W}{M_N}. \quad (3.2)$$

Eine $PD = 1$ bedeutet ein monodisperses System, wie es bei einem Oligomer vorliegt. $PD > 1$ beschreibt Polymersysteme deren Massenverteilung mit zunehmender PD ansteigt.

Um die in Abbildung 3.1 dargestellten Moleküle löslich zu machen, werden chemisch entlang dem Polymerrückgrat Seitengruppen angebracht. Mit Hilfe dieser ist es möglich, die Moleküle in einer Vielzahl von Lösungsmitteln zu lösen und den Abstand zwischen einzelnen Polymermolekülen im Festkörper einzustellen. Jedoch wird mit den Seitengruppen und deren Polarität die Morphologie des Rückgrats abhängig von der Polarität des Lösungsmittels

beeinflusst¹⁰⁶ und bei entsprechend flexiblen Polymeren eine Sekundärstruktur gebildet.¹⁹ Beispielsweise legen Simulationen der Kettenmorphologie von Poly-Phenylen-Vinylen Faltungen und zylindrische Kettengeometrien nahe.⁸⁵ Die Seitengruppen geben unter gewissen Umständen die Möglichkeit vor, kristallit-ähnliche Strukturen zu bilden, was zu einer elektronischen intermolekularen Aggregatbildung führen kann.¹⁹

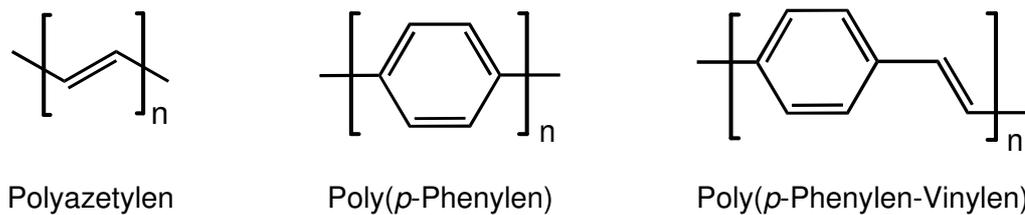


Abbildung 3.1: Chemische Strukturen klassischer konjugierter Polymere. n gibt die Anzahl der Wiederholeinheiten des Monomers an.

Im folgenden werden zwei Beispiele konjugierter Polymere vorgestellt, die in dieser Arbeit untersucht werden. Zum einen das steife, leiterartige Poly(*para*-Phenylene), das zur Gattung der planarisierten, starren Phenylene-Polymere zählt und das Poly-Phenylene-Vinylene, das flexibel ist und Verbiegungen entlang der Kette erlaubt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften können diese Polymere als Modellsysteme dienen.

3.1.1 Leiterartige Poly(*para*-Phenylene)

Das methyl-substituierte leiterartige Poly(*para*-Phenylene), abgekürzt MeLPPP,¹⁷² ist wegen seiner optischen Eigenschaften ein attraktives π -konjugiertes Polymer, das sich durch eine hohe Photonenausbeute von 80 % in Lösung und von bis zu 30 % im Festkörper auszeichnet.^{173,174} Verwendbar ist MeLPPP unter anderem in optoelektronischen Bauteilen wie etwa blau-emittierenden Leuchtdioden¹⁷³ und optisch gepumpten Polymerlasern,^{175,176} wobei der hohe Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission unter-

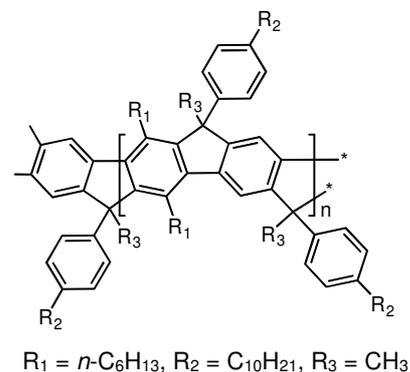


Abbildung 3.2: Chemische Struktur von dem methyl-substituierten leiterartigen konjugierten Polymer Poly(*para*-Phenylene).

stützend wirkt.¹⁷⁷ Die chemische Struktur des Polymers ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die relativ langen Seitengruppen schirmen das Polymerrückgrat von der dielektrischen Umgebung des Moleküls ab und minimieren unerwünschte Wechselwirkungen zwischen umgebender Matrix und Polymer. Das leiterartige Rückgrat ist durch eine zweifache parallele kovalente Bindung benachbarter Phenylringe vollständig planarisiert,¹¹⁴ was zu einem langgestreckten, stäbchenförmigen Molekül führt. Während der Synthese kann es zu kovalenten Querverbindungen von Kettensegmenten kommen,^{105,178} die aber die elektronische Bandstruktur nahezu unbeeinflusst lassen, wie diese Studie zeigen wird. Das verwendete Polymer wurde an der Universität Wuppertal in der Gruppe von Prof. Dr. Ullrich Scherf synthetisiert und für diese Arbeit in verschiedenen Molekulmassen M_N zur Verfügung gestellt. Durch diese Masse ist die effektive Länge des Moleküls gegeben.

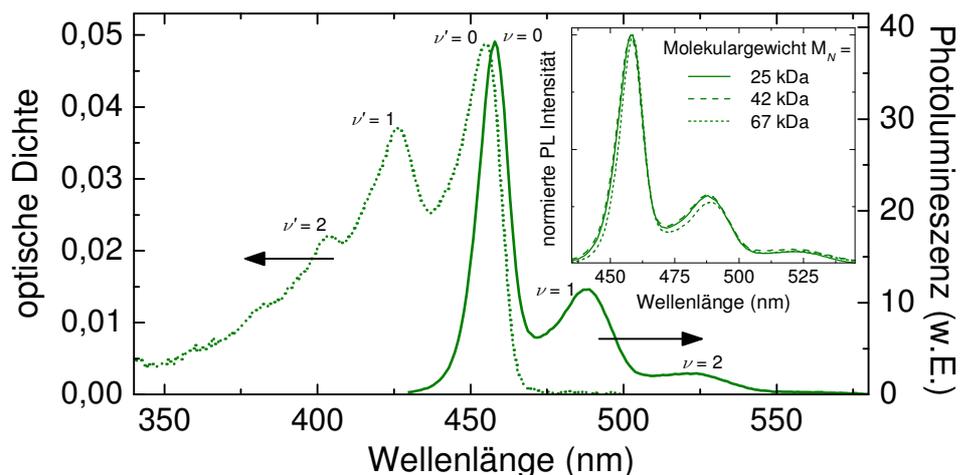


Abbildung 3.3: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum des π -konjugierten Polymers MeLPPP mit $M_N = 25$ kDa in Toluol. Im Nebenbild sind die normierten Photolumineszenzspektren von unterschiedlich langen MeLPPP Molekülen in Lösung gezeigt. Die Länge ist dabei über das Molekulargewicht M_N gegeben.

In Abbildung 3.3 ist das Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von MeLPPP, das in Toluol gelöst ist, gezeigt. Auffällig ist der nahezu symmetrische Kurvenverlauf zwischen der Absorption und der Emission. Noch deutlicher wird die Spiegelsymmetrie in Festkörperfilmen des Polymers.²³ Der leichte Unterschied im Kurvenverlauf zwischen Absorption und Emission ist begründet in einem intramolekularen Energietransfer, der nicht alle absorbierenden Segmente des Polymers zu emittierenden Einheiten macht.^{24,105} Des Weiteren wirken sich auch leichte strukturelle Unordnungseffekte des Polymersystems aus. Am stärksten tritt

jeweils der fundamentale schwingungslose elektronische Übergang $S_{1,v'=0} \leftrightarrow S_{0,v=0}$ hervor. Die Stokes-Verschiebung fällt mit 3 nm (~ 25 meV) gering aus und ist eine Konsequenz der starren chemischen Struktur, sowie der geringen Unordnung. Außerdem ist die spektrale Linienbreite des optischen Übergangs klein, was auf eine geringe inhomogene Verbreiterung schließen läßt und somit eine geringe Exzitongrößenverteilung, die oft als Konjugationslänge interpretiert wird, bedeutet.¹⁷⁹ Durch die geringe inhomogene Verbreiterung können die einzelnen Schwingungsmoden der C=C Streck-Schwingungen,¹⁸⁰ die den Hauptteil der vibronischen Progression bilden, gut aufgelöst werden. In Absorption ist bei 426 nm die $v' = 1$ Mode mit einer Frequenz von ca. 1550 cm^{-1} und bei 403 nm ($v' = 2$) die nächste Höherharmonische. Diese Moden werden auch in der Fluoreszenz bei 488 nm ($v = 1$) und 524 nm ($v = 2$) festgestellt. Weitere harmonische Moden treten wegen ihren geringen Dipolübergangselementen bzw. kleinen Franck-Condon Faktoren kaum noch in Erscheinung. Das markante Hervortreten der Schwingungsmoden ist ein Beispiel für die hohe intraketten Ordnung des π -konjugierten Systems.¹⁶³ Die hier gezeigten Eigenschaften gelten, wie die Fluoreszenzspektren im Nebenbild von Abbildung 3.3 zeigen, auch für unterschiedlich lange MeLPPP-Moleküle,ⁱ sowie für Moleküle im kompakten Festkörperfilm.

3.1.2 Leiterartiges Undekamer

Mit ähnlichen optischen Eigenschaften wie das MeLPPP stellt sich auch das untersuchte leiterartige Oligomer, bestehend aus 5,5 Wiederholeinheiten des zugrunde liegenden Monomers, dar. Das Oligomer, das aus 11 Phenylringen besteht (Undekamer), wurde in der Gruppe von Prof. Dr. Klaus Müllen und Dr. Andrew Grimsdale am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz synthetisiert. In Schindler et al.¹⁷⁸ ist die Syntheseroute dieses ungewöhnlich langen Undekamers beschrieben. Der Anspruch der Synthese war dabei, einerseits ein Oligomer mit gleichartiger Rückgratstruktur wie das Polymer LPPP und andererseits vergleichbare spektrale Eigenschaften anhand der Oligomerlänge einzustellen. Das Oligomer soll dabei als Modellsystem eines Chromophors dienen. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wird, kann dieses Oligomer diesem Anspruch innerhalb gewisser Grenzen gerecht werden, was somit Vergleiche der optoelektronischen Anregungszustände erlaubt. Die Stokes-Verschie-

ⁱ Ebenso ist die Absorptionscharakteristik vergleichbar (hier nicht gezeigt).

bung liegt bei diesem Oligomer bei $\sim 4,5$ nm (28 meV). Beim direkten Vergleich mit dem Polymer zeigt sich der fundamentale Übergang um 8 nm leicht zu kürzeren Wellenlängen verschoben, aber die vibronische Progression bleibt in ihren energetischen Abständen unverändert.

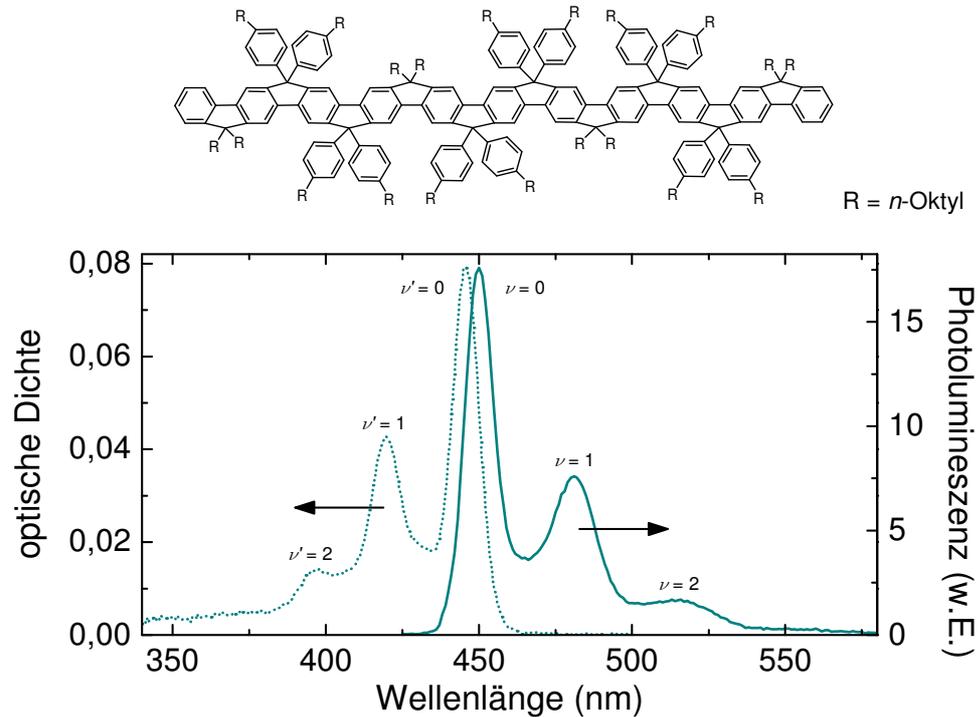


Abbildung 3.4: Chemische Struktur des leitertartigen π -konjugierten Oligomers und dessen Absorptions- und Photolumineszenzspektrum in Toluol. Das monodisperse Undekamer besteht im Vergleich zu MeLPPP aus 5,5 Wiederholeinheiten des zugrundeliegenden polymerischen Monomers.

Einzig ist das Absorptionsspektrum des Undekamers gegenüber dem MeLPPP schärfer in seinen Banden ausgeprägt, was eine Konsequenz der Monodispersität ist. Das Photolumineszenzspektrum der beiden Systeme ist jedoch im Kurvenverlauf nahezu identisch, da ein ausgeprägter intramolekularen Energietransfer beim Polymer zur Fluoreszenz weniger Ketten-segmente führt. Lediglich zeigt sich beim Undekamer ein Trend der verstärkten Kopplung an die Schwingungsmoden.

3.1.3 Poly(*para*-Phenylene Vinylen)

Als weiteres π -konjugiertes Polymer wird Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy)-1,4-Phenylene-Vinylen], abgekürzt mit MEH-PPV, das von der Firma American Dye Source, Inc., kommerziell erhältlich ist, verwendet.

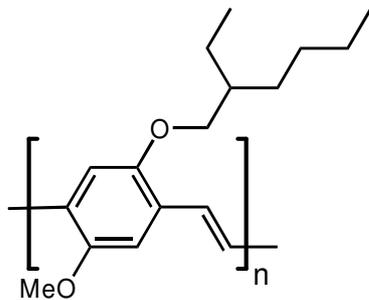


Abbildung 3.5: Chemische Struktur von MEH-PPV (Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy)-1,4-Phenylene Vinylen])

Das Molekulargewicht M_N entspricht 200 kDa. Die Quanteneffizienz von MEH-PPV beträgt in Toluol typischerweise 35%.¹⁸¹ Die technischen Verwendungsmöglichkeiten von PPV erstrecken sich ähnlich zu MeLPPP auf organische Solarzellen als Absorber und Lochleiter oder auf Polymerleuchtdioden als elektrolumineszierendes Material, aber auch auf Feldeffekttransistoren, als halbleitendes System.²² An PPV war es 1990 erstmalig gelungen Elektrolumineszenz an einem π -konjugierten Polymer nachzuweisen.¹

Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Im Vergleich zu MeLPPP sind hier die Seitengruppen beginnend mit Sauerstoffatomen aufgebaut, was zu einer inneren Polarität innerhalb der Gruppe führt. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, spielen diese Alkoxy-Gruppen eine entscheidende Rolle im Aufbau eines internen elektrischen Feldes, das in der Starkspektroskopie an einzelnen Polymerelementen identifiziert werden kann. Strukturell ist das Polymerrückgrat nicht planarisiert. Deshalb sind Torsionen zwischen den Phenylringen,¹⁸² aber auch Knicke^{85,183} und Konjugationsbrüche¹¹³ entlang des Rückgrats möglich. Das führt zu einer starken strukturellen Unordnung des Polymers,^{19,92,113} wobei Verbiegungen nicht zwingend zu Brüchen in der Konjugation führen müssen.⁸⁶

Die Absorptionscharakteristik und das Photolumineszenzspektrum des verwendeten MEH-PPVs, das in Toluol gelöst ist, sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Absorption hat ein breites Maximum bei 496 nm mit einer Halbwertsbreite von über 100 nm (~ 500 meV). Die Fluoreszenz dagegen ist strukturierter und zeigt das Hauptmaximum bei 554 nm (~ 130 meV). Die Breite ist im Vergleich zur Absorption auf 32 nm reduziert. Die starke Asymmetrie zwischen den beiden Kurven zeigt an, daß die Unordnung in diesem konjugierten System gegenüber dem MeLPPP wesentlich größer ist. Auch die gemessene Verschiebung zwischen Emission und Absorption von ca. 60 nm (~ 270 meV) belegt dies. Die strukturelle Unordnung führt zu

intramolekularen Anregungsspezies wie Aggregaten,⁹² was zusätzlich die Linienform verändert.

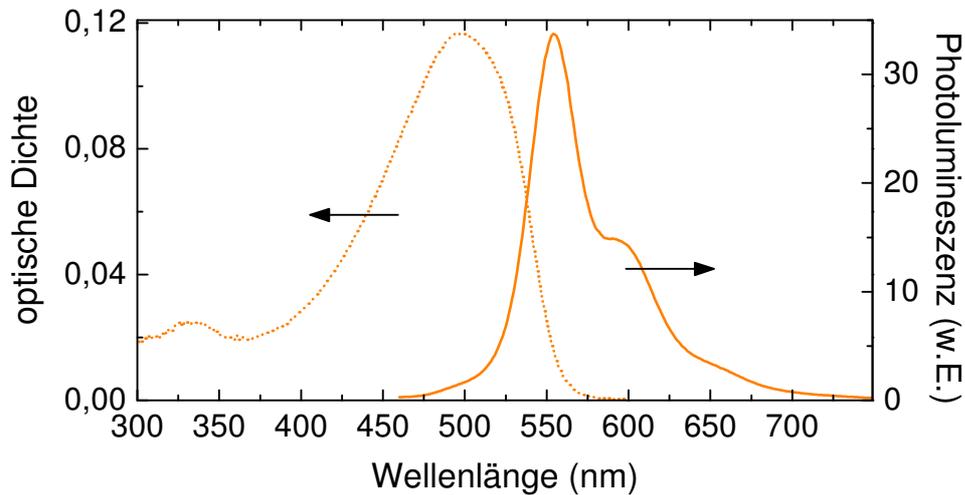


Abbildung 3.6: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum des in Toluol gelösten, π -konjugierten Polymers MEH-PPV mit einem Molekulargewicht $M_N = 200$ kDa.

Somit stellt sich MEH-PPV als ein strukturell verschiedenes konjugiertes System gegenüber MeLPPP dar. Auf Einzelmolekülebene wurden bei PPV bisher noch nicht eindeutig einzelne Chromophore, das sind isolierte, π -konjugierte Kettensegmente,²¹ identifiziert.^{184,185} In Kapitel 4 wird diese kleinste Emissionseinheit eines Polymers in Analogie zu MeLPPP nachgewiesen und das Chromophor-Modell als universelles Konzept bestätigt. Als experimentelles Verfahren zur Identifikation der einzelnen Chromophore wird die Einzelmolekülspektroskopie verwendet, die nachfolgend vorgestellt wird.

3.2 Einzelmolekülspektroskopie

In den vergangenen Jahrzehnten rückte zunehmend die Idee der Manipulation und Kontrolle der Eigenschaften von Materie auf der molekularen bzw. atomaren Skala in das Blickfeld der Forschung. Richard Feynman gab mit seiner berühmten Aussage „There's plenty of room at the bottom“ schon früh Hinweise auf vermutete neue Phänomene,¹⁸⁶ was der Entwicklung neuer wissenschaftlicher Methoden, wie es zum Beispiel das Rasterkraftmikroskop¹⁸⁷ und das Rastertunnelmikroskop¹⁸⁸ darstellen, vorausgriff. Das Forschungsfeld der *Nano*-Wissen-

schaften entwickelte sich dabei. *Nano* bezieht sich dabei auf die Größe der untersuchten Systeme, die in einem Bereich von 10^{-7} - 10^{-9} m liegen.

Die Einzelmoleküldetektion und -beobachtung, die erstmals bei IBM 1989 mit Absorptionsmessungen an einzelnen Pentazenmolekülen Moerner und Kador überzeugend gelang,¹⁸⁹ ist in diesem Zusammenhang eine Methode zur Analyse von Materie auf der Nanometerebene. In den letzten 15 Jahren hat sich die Einzelmolekülspektroskopie zu einer mächtigen experimentellen Technik entwickelt, die in einer Vielzahl von Forschungsgebieten Anwendung findet.^{26,190-194} Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine Probengeometrie, die durch starke Verdünnung gewährleistet, daß nur ein zu studierendes, fluoreszierendes Molekül im Fokus des Meßinstruments ist. Eine weitere Selektion erfolgt durch die Anregewellenlänge und eventuell auch Anregepolarisation, die nur Moleküle die in Resonanz mit der Anregung sind auswählt. Weitere Voraussetzungen sind hohe Photonen-Detektionseffizienzen und entsprechend hohe optische Anregedichten. In Kombination mit der optischen Spektroskopie bietet diese Technik die Möglichkeit, photophysikalische Prozesse und elektronische Übergänge eines Moleküls im Detail zu untersuchen. Ebenso können Veränderungen im photophysikalischen Verhalten des einzelnen Moleküls Rückschlüsse auf lokale Änderungen des Moleküls und der umgebenden Materie erlauben. Das Molekül dient in gewisser Weise als Sensor der lokalen Molekülumgebung.¹⁹⁰

Im folgenden wird in kurzen Zügen die Einzelmolekülspektroskopie eingeführt. Hierbei bleibt die Einführung auf wesentliche experimentelle Merkmale der Einzelmolekülemission beschränkt. Das Augenmerk liegt dabei auf konjugierten Polymeren, die aufgrund ihrer technologischen Relevanz und ihrer komplexen optoelektronischen Eigenschaften als eine interessante Materialklasse gelten. Für eine detaillierte Beschreibung der experimentellen und theoretischen Grundlagen der Einzelmolekülspektroskopie an kleinen Farbstoffmolekülen sei auf Basché et al.²⁵ verwiesen. Experimentell wird der in Abbildung 3.9 dargestellte Fluoreszenzmikroskopaufbau zur Detektion einzelner konjugierter Makromoleküle verwendet.

3.2.1 Methodik und Merkmale

Die Einzelmolekülspektroskopie kombiniert ein mikroskopisches Meßprinzip mit einer höchst photonensensitiven Detektionstechnik, die Fluoreszenzsignale einzelner Moleküle

gegenüber einem schwachen Hintergrundsignal meßbar macht.²⁵ Durch eine typische Verdünnung von etwa 10^{-10} Mol/l wird eine geringe Anzahl an Fluoreszenzmolekülen in einem begrenzten Probenvolumen, das sich im Fokus des Meßinstruments befindet, untersucht (Abbildung 3.7(a)). Mit der Verwendung von äußerst reinen Lösungsmitteln, gesäuberten Proben, die keine wesentliche Eigenfluoreszenz im spektralen Detektionsfenster zeigen, entsprechenden Optiken und Filtern wird ein gutes Verhältnis von Signal-zu-Hintergrund hergestellt. Der entscheidende Vorteil der Einzelmolekülspektroskopie liegt im Überwinden der inhomogenen Verbreiterung des elektronischen Übergangs des Ensembles und des Ausschlusses der Mittlung über viele Moleküle, so daß die individuellen photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls identifiziert werden können (Abbildung 3.7(b)).²⁵

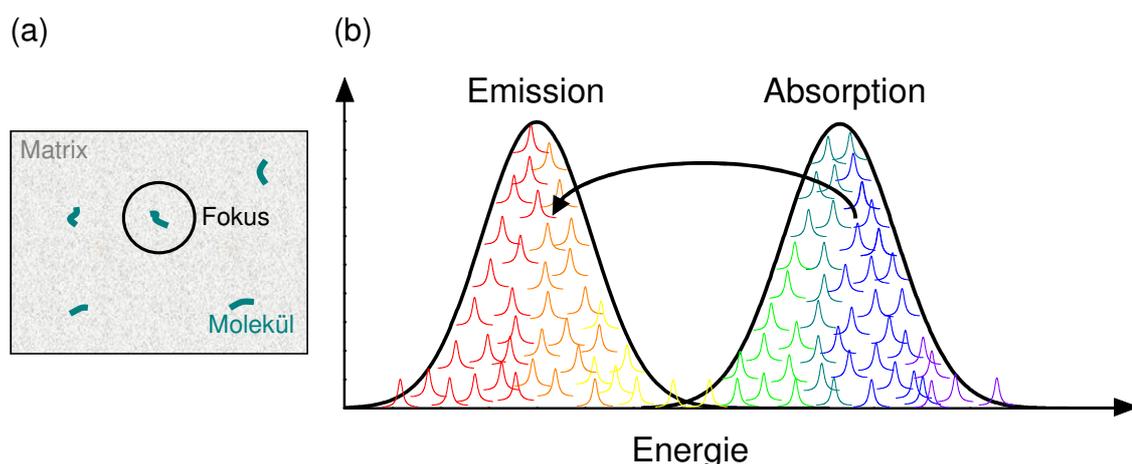


Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung der Dimensionierung einer Probenoberfläche. Falls der Abstand zwischen benachbarten Molekülen größer als der Fokusbereich bzw. das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist, können einzelne Moleküle selektiert werden. Durch unterschiedliche dielektrische Matrixverhältnisse in der direkten Umgebung des Moleküls wird die Übergangsfrequenz beeinflusst und führt zur energetischen Verteilung, die einen Beitrag zur inhomogenen Verbreiterung des Ensembles liefert. (b) stellt diese einfache inhomogene Verbreiterung der Absorption und der Emission eines Ensembles konjugierter Moleküle dar. Farblich eingezeichnet sind die individuellen, energetischen Positionen der Hauptabsorptionsbande und gespiegelt dazu die Emissionsbande der einzelnen Moleküle. Der Pfeil impliziert die Stokes-Verschiebung innerhalb eines Moleküls.

Ein zusätzlicher Vorteil ist das Unterdrücken des *intermolekularen* Energietransfers, so daß *intramolekulare* Effekte bzw. Wechselwirkungen mit der Umgebung des Moleküls untersucht werden können. Besonders bei π -konjugierten, multichromophorischen Polymermoleküle ist die Untersuchung intramolekularer Prozesse interessant, da beispielsweise eine Abschätzung der homogenen Linienbreite des elektronischen Übergangs möglich ist.²⁴ Ferner können Einblicke in die spektrale Diffusion,¹⁹⁵ in die Fluoreszenzlebensdauern,¹¹¹ in die

Photonenemissionsstatistiken,¹³³ in photochemische Prozesse^{111,196} und auch in interchromophorische Kopplungen^{105,131} innerhalb eines Polymermoleküls gewonnen werden. Prinzipiell unterscheidet man in der Einzelmolekülspektroskopie zwischen der Anregungsspektroskopie und der Fluoreszenzspektroskopie.²⁵ In der Anregungsspektroskopie werden hauptsächlich durch Variation der eingestrahlten Wellenlänge, die absorbierenden Zustände eines Systems untersucht. In der Fluoreszenzspektroskopie wird mit einer spektral fixierten Anregewellenlänge das Emissionsverhalten analysiert.

In dieser Arbeit wird das Verfahren der Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie gewählt, da diese Untersuchungsmethode direkten Zugang zur Emissionseinheit gewährleistet. Wie Müller et al.^{23,24,105} zeigten, können mit diesem Verfahren bei tiefen Temperaturen einzelne Chromophore auf einem multichromophorischen MeLPPP-Molekül als Emissionseinheiten identifiziert werden. Die Anregung erfolgt in die vibronische Seitenbande,⁸¹ was eine effiziente Unterdrückung des Anregelasers mit Interferenzfiltern im Emissionsarm des Experiments gestattet. Im folgenden werden Merkmale und Charakteristiken der Einzelmolekülfluoreszenz von π -konjugierten Polymermolekülen dargestellt. Die experimentelle Identifikation mehrerer dieser Charakteristiken führt zu dem Schluß, daß eine Einzelmolekülemission vorliegt.

a) Überwindung der inhomogenen Ensembleverbreiterung

Gegenüber der inhomogen verbreiterten Emissionslinie des Ensembles nähert sich die Einzelmoleküllinie ihrer homogen verbreiterten Lorenz-Form mit der Linienbreite Γ_{hom} an, die eine lineare Fluoreszenzpolarisation bei tiefen Temperaturen zeigt (Abbildung 3.8(a)).²⁴ Die Dephasierungszeit T_2 gibt eine untere Grenze der Linienbreite an (Gleichung 2.4). Diese untere Grenze wird in Fluoreszenzexperimenten kaum erreicht, da Effekte der spektralen Diffusion des elektronischen Übergangs und die Phononenseitenbande (PSB) das Spektrum verbreitern. Neben dem fundamentalen elektronischen Übergang werden auch vibronische Merkmale, die im inhomogenen Ensemble verborgen sind, spektral auflösbar.^{61,81}

b) Fluoreszenzblinken

Einzelne konjugierte Moleküle zeigen wie auch Atome Fluoreszenzunterbrechungen, die als Blinken bezeichnet werden.^{24,197,198} Durch energetische Relaxation der Anre-

gung innerhalb des Moleküls (vergleiche Kapitel 2.1.4) werden bei multichromophorischen Systemen bei Raumtemperatur die tiefstliegenden Emissionszustände besetzt, die als Fallenzustände wirken.^{24,131}

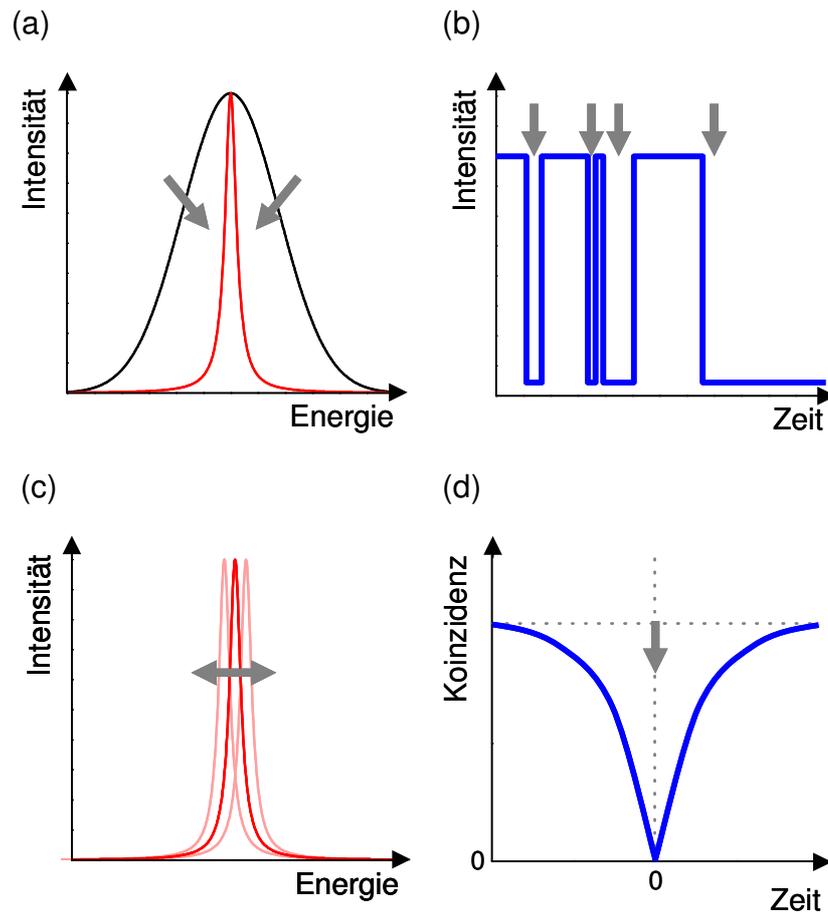


Abbildung 3.8: Fluoreszenzmerkmale eines einzelnen Emitters. **(a)** zeigt die Gegenüberstellung der gaußförmigen Ensemblefluoreszenz mit der stark verschmälerten lorenzförmigen Einzelmolekülfluoreszenz des fundamentalen elektronischen Übergangs; **(b)** Fluoreszenzblinking und stufenartiges, abruptes Bleichen; **(c)** spektrale Diffusion der Fluoreszenz über die Zeit; **(d)** nicht-klassische Photonstatistik, die eine Antikorrelation der Photonenemission eines Emitters, der als zwei Niveausystem verstanden werden kann, zeigt (*engl.* anti-bunching). Prinzipiell beschreibt diese Emissionsstatistik, daß nur ein Photon nach dem anderen, also keine Koinzidenz von zwei oder mehr Photonen, von einem einzelnen Emittter ausgesendet werden kann.

Dadurch trägt hauptsächlich dieser Zustand zur Emission bei. Die „Auszeiten“ des Moleküls erlauben Rückschlüsse auf die Dunkelzustände des Moleküls, wovon das Tripletts der prominenteste Vertreter ist. Aber auch reversible Defektzustände werden mit langen Auszeiten assoziiert.¹⁹⁹ Diese Dunkelzustände führen zum Fluoreszenzblinking, das sich in einem stufenartigen, abrupten Fluoreszenzlöschen zeigt (in

Abbildung 3.8(b)) mit den grauen Pfeilen angedeutet). Nach einer gewissen Fluoreszenzspanne, die durch das Blinken des Moleküls unterbrochen wird, erlischt stufenartig endgültig die Fluoreszenz, was in Zusammenhang mit einer photochemischen Zerstörung und Degradation des Moleküls steht.

c) spektrale Diffusion

Ein weiteres Merkmal beruht auf den sogenannten „quantum jumps“,²⁰⁰ plötzlichen spektralen Sprüngen in der Fluoreszenz, wie sie auch aus der Atomphysik bekannt sind.²⁰¹ Diese können von Fluktuationen des direkten dielektrischen Umfelds oder auch strukturellen Änderungen des Moleküls selbst herrühren (Abbildung 3.8(c)). Derartige spektrale Veränderungen wurden auch bei multichromophorischen Lichtsammelkomplexen beobachtet.²⁰² Bisher fehlen bei konjugierten Polymeren detaillierte Angaben über eine spektrale Diffusion in der Emission. Die Diffusion limitiert die kleinste beobachtbare Linienbreite, was aber teilweise durch spezielle Auswerterroutinen ausgeglichen werden kann.²⁰³

d) nicht-klassische Photonenzustatistik der Emission eines Emitters

Ein weiterer Beweis ist die nicht-klassische Lichtemission eines einzelnen Moleküls, die sich in Koinzidenzexperimenten der Photonemission nachweisen läßt. Diese Experimente zeigen, daß ein einzelnes Molekül, das durch ein idealisiertes zwei-Niveau-System beschrieben werden kann, nur sequentiell Photonen aussendet.^{133,136,199} Dies wird als Anti-Bunching, einer Antikorrelation der Photonemission, bezeichnet (Abbildung 3.8(d)).

Neben diesen Merkmalen kann auch die berechnete Photonenausbeute und die berechnete Anzahl an fluoreszierenden Molekülen in einem Probenvolumen herangezogen werden.²³ Entsprechen diese dem Experiment, so gibt dies einen weiteren Aufschluß über den Einzelmolekülcharakter der Emission.

3.2.2 Tieftemperatur-Fluoreszenzmikroskop

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau wurde von Gunnar Raschke im Rahmen seiner Diplomarbeit angefertigt²⁰⁴ und von Dr. Jürgen G. Müller für zeitaufgelöste

Messungen des Exzitonentransfers an einzelnen MeLPPP Molekülen benutzt.²³ In der vorliegenden Arbeit ist der Meßaufbau durch den Wechsel der bis dato verwendeten CCD-Kamera (*engl.* charge-coupled device) hinsichtlich der Photonen-Detektionseffizienz und der Aufnahmegeschwindigkeit optimiert worden.

3.2.2.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.9 ist das verwendete Fluoreszenzmikroskop mit einer schräg zur Probenoberfläche einfallenden Dunkelfeldbeleuchtung schematisch abgebildet. Die Probe wird in einem Kryostaten bei Vakuum unter einem Winkel von 55° zur Probensenkrechten beleuchtet. Der Kryostat ist auf einen x - y Verschiebetisch montiert, wodurch verschiedene Probenstellen manuell angefahren werden können.

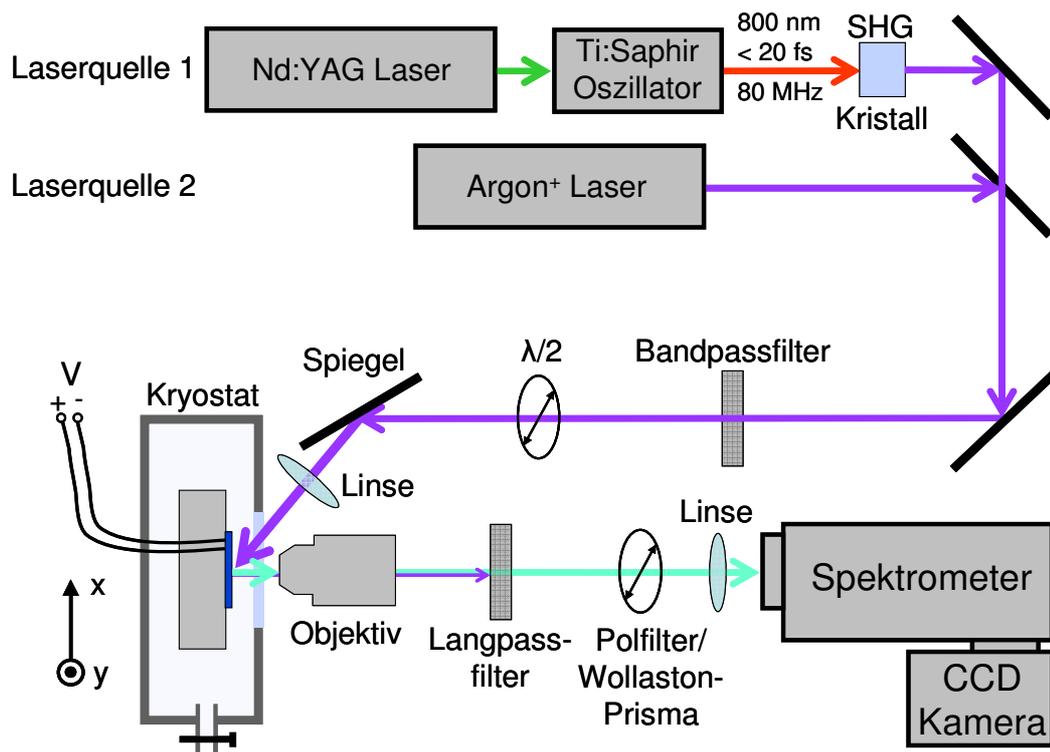


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Fluoreszenzmikroskops zur ortsaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen konjugierten Molekülen für Temperaturen bis 5 K. Wahlweise kann die Laserquelle 1 oder 2 zur Anregung der Moleküle verwendet werden. Das $\lambda/2$ Plättchen erlaubt das Einstellen der Anregepolarisationsrichtung. Mit dem Polfilter bzw. Wollaston-Prisma wird die Emissionspolarisation analysiert.

Ferner sind im Kryostaten am Probenhalter elektrische Kontaktierungsmöglichkeiten vorhanden, die es erlauben, von außen Strom bzw. Spannung direkt an die Probe anzulegen. Dies

wird mit einer Strom-Spannungsmeßquelle von Keithley (Model 2410) realisiert. Durch die begrenzte Apertur des verwendeten Objektivs von $NA = 0,55$ (Vergrößerung 40x, Olympus, PlanFC) wird direktes Anregelicht ausgeblendet. Einzig die Molekülfluoreszenz und Teile des gestreuten Anregelichts werden aufgesammelt. Durch dieses Prinzip läßt sich effizient Laserstreulicht mit Filtern im Emissionsstrahlengang ausblenden, womit ein gutes Verhältnis von Signal-zu-Rauschen erreicht wird. Als Laserlichtquellen stehen wahlweise eine schmalbandige Anregung mit einem Argon-Ionen Laser der Firma Spectra-Physics (Model 2020) bei 488 nm mit $P_{\text{Argon}} \approx 60$ mW und eine breitbandige Anregung mit einem frequenzverdoppelten Ti:Saphir-Oszillator der Firma Femto zur Verfügung. Der Ti:Saphir-Oszillator, der einem Nd:YAG Laser (Millenia Vs; Spectra-Physics) getrieben wird, arbeitet im gepulsten Modus (Pulslänge < 20 fs) mit einer Wiederholrate von 80 MHz, was eine Frequenzverdoppelung auf $410 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ mit einem SHG-Kristall (*engl.* second harmonic generation) ermöglicht. Durch einen Interferenz-Bandpaßfilter (Firma AHF, Tübingen) wird das Anregelicht mit einem Bandpaßfilter spektral gesäubert. Dies bedeutet für die schmalbandige 488 nm Anregung mit dem Argonlaser ein Entfernen der restlichen Plasmalinien. Im Falle des frequenzverdoppelten Lasers definiert der Anregefilter ein breitbandiges Spektrum bei 426 nm mit einer Halbwertsbreite von ~ 8 nm. Diese Konfiguration liefert eine integrierte Intensität von $P_{\text{Ti:Sa}} \approx 2,5$ mW, die zur Fluoreszenzanregung nach den Filtern zur Verfügung steht. Mit einem $\lambda/2$ Plättchen (Firma B. Halle, Berlin) wird die Anregepolarisationsrichtung eingestellt und mit der Linse auf die Probe auf einen nahezu kreisförmigen Punkt mit einem Durchmesser von $\sim 120 - 160 \mu\text{m}$ fokussiert. Durch Variation der Spiegelausrichtung kann der Fokuspunkt des Anregestrahls verschoben werden, so daß er mit dem Fokus des Objektivs übereinstimmt. Die Verwendung des Helium-Durchfluß Kryostaten (Firma Cryovac, Troisdorf, Modell Konti-Cryostat-Mikro) erlaubt Experimente in einem Temperaturbereich von 5 - 300 K unter Vakuum. Wichtig bei den Tieftemperaturexperimenten ist eine gute thermische Kontaktierung der Probe mit dem Kryostatfinger, die im Rahmen dieser Arbeit mit Leitsilber erreicht wurde. Der Langpaßfilter (Firma AHF, Tübingen), der jeweils passend zur erwarteten Fluoreszenzwellenlänge gewählt wird, blendet das gestreute Anregelicht aus. Der im optischen Strahlgang folgende Polarisator bzw. das Wollaston-Prisma analysiert die Fluoreszenzpolarisationsrichtung. Die Linse koppelt das Fluoreszenzlicht in das Spektrometer ein.

3.2.2.2 Spektrale Auflösung und Datenauswertung

Im weiteren Strahlverlauf wird mit Hilfe eines Spektrometers (Chromex Model 250), das entweder einen Spiegel oder ein Gitter (300 bzw. 1200 Linien mm^{-1}) verwendet, die Fluoreszenz auf eine rauscharme, hocheffiziente CCD-Kameraⁱ projiziert. Die erreichbare beste spektrale Auflösung dieses Aufbaus liegt bei $0,10$ nm.ⁱⁱ Die Kamera nimmt entweder bei Verwendung des Spiegels ein orts aufgelöstes Fluoreszenzbild (Auflösung $\sim 0,6$ μm) der Probenoberfläche auf (x - y) oder erlaubt mit den Gittern eine spektrale Auflösung der Fluoreszenz mit gleichzeitiger Ortsauflösung (λ - y) entlang der y -Achse (Abbildung 3.10). Ferner kann durch Einengung des Spektrometerspalts eine Selektion des untersuchten fluoreszierenden räumlichen Bereichs entlang der x -Achse durchgeführt werden, was zusätzlich das Hintergrundsignal reduziert.

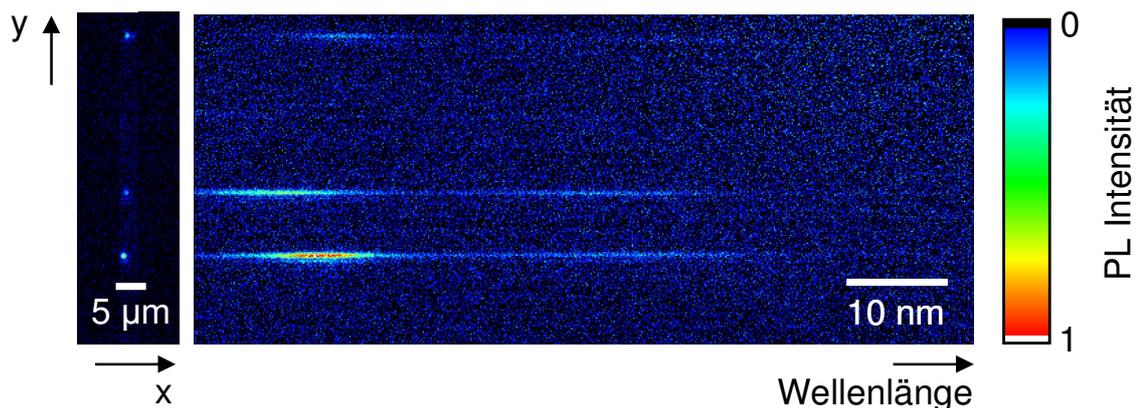


Abbildung 3.10: Links ist das Fluoreszenzbild einer Probe bei nahezu geschlossenem Spektrometerspalt von 5 μm dargestellt. Die farbigen Punkte sind fluoreszierende Moleküle. Rechts daneben sind dieselben Punkte spektral durch das Spektrometergitter aufgefächert abgebildet. Entlang der y -Achse bleibt die Ortsauflösung erhalten. Mit der Auswertesoftware kann das Spektrum der einzelnen Moleküle extrahiert werden. Der Farbbalken zeigt die Photolumineszenzintensität (PL Intensität) der gewählten Falschfarbendarstellung.

Mit diesem Aufbau ist es möglich, parallel mehrere Moleküle, die entlang der y -Achse im Spalt verteilt sind, zu vermessen. Dies ist ein entscheidender Vorteil dieses Aufbaus, da so ein höheres statistisches Gewicht durch eine größere Anzahl vermessener Moleküle erzeugt werden kann. Die Kamerasoftware (LaVision DaVis 6.0) bzw. eine auf C++ basierende

ⁱ Sencicam QE, PCO AG, Kehlheim; die maximale Quanteneffizienz bei 550 nm beträgt 65% .

ⁱⁱ Dies gilt für das Gitter mit 1200 Linien mm^{-1} bei einem x - und y -Binning der Kamera von 2 Pixeln und einem Spektrometerspalt von 30 μm . Der Wert für das Gitter mit 300 Linien mm^{-1} liegt bei $0,40$ nm.

Auswertesoftwareⁱ kann die einzelnen Zeilen des spektralen Fluoreszenzbildes auslesen und in Spektren der jeweiligen Moleküle zusammenfassen. Durch das Einpassen von Lorenzkurven in die Spektren werden mit dieser Software das spektrale Maximum, die Halbwertsbreite und die Amplitude erfaßt und für detaillierte Auswertungen der Fluoreszenzeigenschaften einzelner konjugierter Polymere herangezogen. Ebenso kann auch die direkt gemessene Photolumineszenzintensität (PL Intensität) durch Summation der gezählten Ereignisse auf den Pixeln der CCD-Kamera ermittelt werden.

Für zeitlich aufgelöste Fluoreszenzanalysen ist es möglich, Bildsequenzen zu speichern und zu analysieren. So sind zum einen zeitabhängige Intensitätsbetrachtungen einzelner Moleküle mit einer Auflösung von bis zu 50 ms möglich. Zum anderen können auch zeitaufgelöste spektrale Fluoreszenzcharakteristiken, wie sie bei der spektralen Diffusion vorliegen, untersucht werden. Die zeitliche Auflösung hierfür richtet sich dabei nach der Fluoreszenzintensität der Moleküle und liegt typischerweise im Bereich von 1 – 6 Sekunden. Dabei muß zwischen guter Zeitauflösung und angemessenem Verhältnis von Signal-zu-Rauschen abgewogen werden.

3.2.2.3 Detektionseffizienz des Mikroskopaufbaus

Ein weiterer entscheidender Faktor eines Einzelmolekülmeßplatzes ist die Detektionseffizienz der von der Probe emittierten Photonen. Die größte Limitierung der Effizienz ist das Mikroskopobjektiv, da dieses nur einen sehr kleinen Raumwinkelbereich aufnimmt. Durch Verwendung des Kryostaten ist man auf ein Objektiv mit großem Arbeitsabstand angewiesen. Bei dem verwendeten Objektiv liegt der Arbeitsabstand bei 8 mm, was wiederum die numerische Apertur NA der erhältlichen UV-Objektive einschränkt. Mit der verwendeten $NA = 0,55$ ergibt sich nach²⁰⁴ eine Aufsammleffizienz von

$$\eta_{\text{Objektiv}} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{NA}{n_B} \right)^2} \right) = 0,08. \quad (3.3)$$

Bei der Annahme einer isotropen Photonenemission der angeregten konjugierten Moleküle,

ⁱ Diese Software wurde von Dr. Josef Müller im Rahmen seiner Promotion entwickelt und an die Bedürfnisse der Einzelmolekülspektroskopie an konjugierten Polymeren angepaßt.

in alle Raumrichtungen ist die Aufsammeleffizienz des Objektivs $\eta_{\text{Objektiv}} = 0,08$ bei einem Brechungsindex der Umgebung von $n_B \approx 1$. Die gewöhnlichen Verluste der verwendeten Optikenⁱ ergeben eine transmittierte Effizienz von $\eta_{\text{Optiken}} = 0,67$. Ebenso muß das Kryostatfenster mit $\eta_{\text{Kryofenster}} = 0,92$ in die Betrachtung miteinbezogen werden. Die Transmission des Spektrometers bei Verwendung des Spiegels ist bei etwa $\eta_{\text{Spektrometer, Spiegel}} = 0,90$. Schließlich ist die Detektionseffizienz der CCD-Kamera mit $\eta_{\text{CCD}} = 0,60$ bei 500 nm zu berücksichtigen. Damit ergibt sich eine errechnete Nachweiseffizienz des Aufbaus im bildgebenden Modus von

$$\eta_{\text{Aufbau}} = \eta_{\text{Kryofenster}} \cdot \eta_{\text{Objektiv}} \cdot \eta_{\text{Optiken}} \cdot \eta_{\text{Spektrometer, Spiegel}} \cdot \eta_{\text{CCD}} = 0,027. \quad (3.4)$$

Im Spektroskopiemodus ist bei Verwendung des Gitters anstatt des Spiegels $\eta_{\text{Spektrometer, Gitter}} = 0,7$ bei 500 nm. Dadurch verringert sich die Nachweiseffizienz auf $\eta_{\text{Aufbau, Gitter}} = 0,021$. Diese Effizienzen sind ausreichend um einzelne Polymermoleküle zu detektieren.²³

3.2.2.4 Anregedichte

Ein weiterer Punkt der bei der Betrachtung der Fluoreszenzintensität einzelner Moleküle zu berücksichtigen ist, bezieht sich auf die Anregedichte. Die Anregedichte sollte nicht im Bereich der Sättigung des Moleküls erfolgen, da sonst auch Nichtlinearitäten, wie die einer spektralen Linienverbreiterung eintreten. In dieser Arbeit läßt sich die Anregedichte aus der Laserintensität, die experimentell mit $P_{\text{Ti:Sapphir}} = 2,5$ mW bzw. $P_{\text{cw, Argon}} = 60$ mW gegeben ist, und mit der beleuchteten Fläche bestimmen. Dabei wird auf die Beleuchtungsfläche, einem nahezu runden Fokuspunkt mit abgeschätztem Durchmesser von etwa 120 μm beim Ti:Sapphir-Oszillator bzw. 160 μm beim Argonlaser normiert. Daraus resultiert eine Beleuchtungsintensität von

$$\frac{P_{\text{Laser}}}{A} = 300 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \text{ für die 488 nm Anregung des Argonlasers}$$

$$\text{und } \frac{P_{\text{Laser}}}{A} = 23 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} = 2,84 \cdot 10^{-7} \frac{\text{W}}{\text{Puls} \cdot \text{cm}^2} \text{ für die gepulste Anregung bei 426 nm.}$$

ⁱ Verluste: drei Linsen 8 %, ein Spiegel 4 %, ein Bandpaßfilter mit 10 % bei 500nm;

Diese Anregedichten liegen unterhalb des Sättigungsbereichs eines Moleküls.^{23,25} Die Experimente werden somit im linearen Absorptionsbereich durchgeführt, was auch experimentell bestätigt wird, da bei linearer Zunahme der Anregeintensität ein linearer Anstieg der Fluoreszenzintensität feststellbar ist.

3.2.3 Probenpräparation

Um ein geeignetes Verhältnis von Signal-zu-Hintergrund zu erhalten, ist die Probenpräparation ein wesentlicher Schlüssel in der Einzelmolekülspektroskopie. Die Präparation einer Einzelmolekülprobe läßt sich dabei in drei wesentliche Schritte untergliedern. Das ist erstens die Substratreinigung, die Herstellung der Polymerlösung und drittens das Aufbringen dieser Lösungen auf das Substrat. Mit der vorgestellten Präparationsroute können reproduzierbar Einzelmolekülproben hergestellt werden. Dieses Verfahren wurde bereits in einer ähnlichen Weise an dem Polymer MeLPPP von Dr. Jürgen G. Müller verwendet.²³ Neben diesen Aspekten wird nachfolgend auch auf die Elektrodenstruktur der verwendeten Substrate für die Stark-Spektroskopie an einzelnen Polymerelementen eingegangen.

3.2.3.1 Substratreinigung

Ein geeignetes Substrat wird mit den üblichen Schritten der Glasreinigung behandelt. Dazu zählt ein je 15minütiges Bad in Azeton, in Isopropanol und in 2%iger Helmanex-Lösung in Reinstwasser bei etwa 30°C unter intensiver Ultraschallbeschallung. Anschließend werden die Substrate ausgiebig mit Reinstwasser, das von einer Milli-Pore® Anlage aufbereitet wurde, gespült. Als Substrate werden Quarzglasplättchen (Heraeus, Suprasil 1 bzw. 2) und undotierte Standard-Siliziumwafer mit einer 200 nm dicken Oxidschicht, die jeweils keine nennenswerte Eigenfluoreszenz zeigen, verwendet. Die Größe der Substrate liegt bei etwa 15x10x0,5 mm. Im Anschluß an die Reinigungsschritte werden die Substrate bei 500 °C im Temperofen ausgeheizt, wodurch noch restliche organische Komponenten optisch inaktiv gemacht werden. Die Quarzsubstrate sind zusätzlich noch auf der Rückseite mit einer 100 nm dicken Aluminium-Schicht bedeckt, die unerwünschte Fluoreszenzeffekte des Kryostatprobenhalters unterdrückt.

3.2.3.2 Lösungspräparation

Die zu untersuchenden konjugierten Polymere werden in einem Verdünnungsverfahren in hochreinem Toluol (Merck Uvasol®, Reinheit $\geq 99,9\%$) auf 10^{-6} mg/ml verdünnt. Zur Fixierung der Moleküle auf dem Substrat wird in einem weiteren Schritt die verdünnte Lösung 1:1 mit einer Polystyrol-Lösung (4 mg/ml in Toluol Uvasol®; Polystyrol-Standard von Sigma-Aldrich, $M_w = 100000$ g/mol) vermischt. Das Polystyrol hat eine Dichte von 1,05 g/mol und dient als Matrix, die ein „natürliches“ Polymerumfeld für die konjugierten Polymere liefert. Erst kürzlich wurde gezeigt, daß Polystyrol ähnlich wie ein gutes Lösungsmittel eine gute Matrix für MEH-PPV darstellt, was zu vielmehr gestreckten PPV-Molekülen führen sollte.²⁰⁵

3.2.3.3 Aufbringen der Moleküle auf das Substrat

In einem abschließenden Schritt wird die präparierte Lösung mit einer Lackschleuder (*engl.* spin-coater) bei 2000 Umdrehungen pro Minute auf die gereinigten Substrate aufgebracht. Die Schichtdickenbestimmung mit einem Profilometer (Veeco DekTak) zeigt leicht variierende Polystyrolstärken von 20 – 30 nm. Das Aufbringen der Lösung auf die Proben erfolgt unter Inertgasatmosphäre (N_2 mit maximalen Verunreinigungen von $c_{O_2} < 3$ ppm und $c_{H_2O} < 2$ ppm) in einer „Handschuh-Kammer“ (*engl.* glove-box), um Sauerstoffkontaminationen und somit oxidative Prozesse in den Lösungen und bei

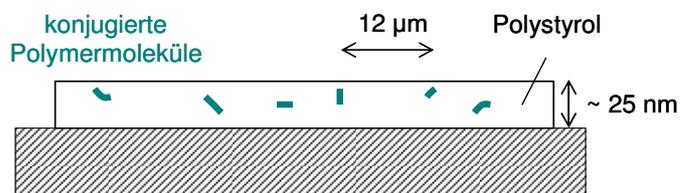


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau einer Einzelmolekülprobe. Die konjugierten Polymermoleküle sind in einer Polystyrol-Matrix, die sich auf einem Trägersubstrat befindet, fixiert.

den Polymerfilmen zu vermeiden. Ferner werden die Lösungen beim Einbringen in die Glove-Box entgast, was die Stabilität dieser zusätzlich erhöht. Die Abbildung 3.11 zeigt einen schematischen Probenaufbau. Aus Fluoreszenzmikroskopaufnahmen läßt sich ein typischer mittlerer Abstand von $12 \mu\text{m}$ zwischen zwei Molekülen bestimmen (Abbildung 3.13).

3.2.3.4 Substrate für die Stark-Spektroskopie an einzelnen konjugierten Polymeren

Neben den Standardproben, die zur Charakterisierung des Fluoreszenzverhaltens einzelner konjugierter Polymere verwendet werden (vergleiche Kapitel 4), werden auch lithographisch gefertigte Fingerstrukturen benutzt, die elektrische Feldmessungen an einzelnen Molekülen erlauben (Kapitel 5). Dazu werden mittels der optischen Lithographie Elektroden auf Quarzglassubstrate aufgebracht. Diese Elektroden bestehen aus 60 nm dicken Aluminiumfingern mit einer Breite von 16 μm und einem Abstand von 8 μm . Angeordnet sind diese Elektroden in einer ineinander greifenden Kammstruktur von 38 Fingern, so daß ein homogenes elektrisches Feld über eine Gesamtfläche von 1,15 mm^2 angelegt werden kann (Abbildung 3.12).

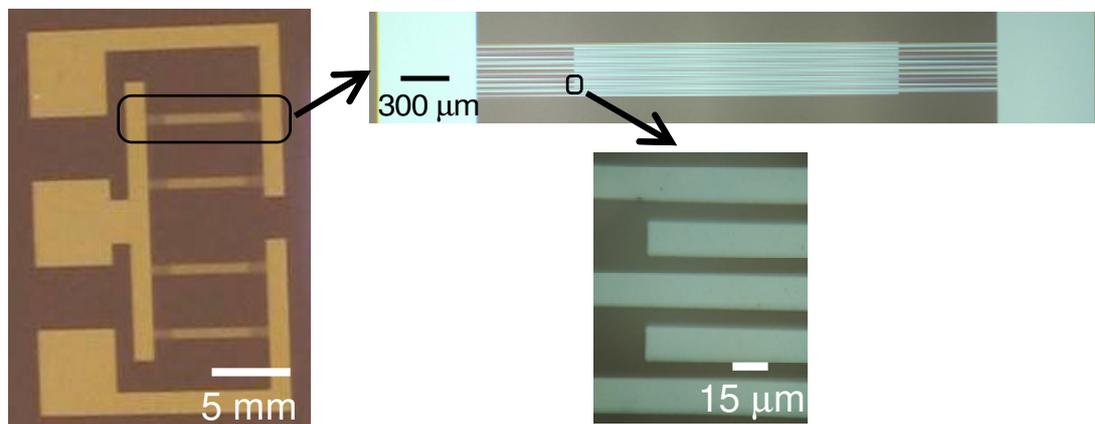


Abbildung 3.12: Lithographierte Elektrodenstruktur für die Stark-Spektroskopie an einzelnen Polymermolekülen. Links ist ein Foto dieser Struktur gezeigt. Die drei großen Flächen stellen die Kontaktflächen dar. Im Inneren der Struktur sind die vier Kämmen, die die ineinander greifenden Fingerelektroden bilden, erkennbar. Rechts zeigen Mikroskopaufnahmen eine Vergrößerung der Kammstrukturen. (Um einen besseren photographischen Kontrast im linken Bild herzustellen, besteht diese Fingerstruktur aus Gold und befindet sich auf einem Siliziumwafer.)

Bei angelegten Spannungen von $V = \pm 250 \text{ V}$ werden elektrische Feldstärken von etwa 300 kV/cm erreicht. Der zeitlich gemessene Stromfluß gleicht der Lade- und Entladecharakteristik eines Kondensators und ist bei konstant angelegter Spannung unter 1 nA . Interessanterweise ist dieser Wert unabhängig von einer konkreten Bedeckung der Elektroden mit einer Matrix. Die Proben werden nach der Lithographie mit Lösungsmitteln gereinigt und durch Ausbacken bei 500 $^{\circ}\text{C}$ optisch passiviert. Auf der Rückseite wird wie bei den Quarz-Standardproben ein 100 nm dicker Aluminiumreflektor aufgebracht. Beim Aufschleudern der Polymerlösung in der Glove-Box wird die Polystyrolschichtdicke leicht erhöht, um eine ausreichende Bedeckung innerhalb der Finger zu gewährleisten. Dies führt

zu Polystyrolstärken von 50 – 80 nm. Das Substrat wird darauf im Kryostaten an den Kontaktflächen elektrisch mit dünnen Drähten durch Leitsilber kontaktiert. Es sei darauf hingewiesen, daß sich das Fluoreszenzverhalten der einzelnen konjugierten Polymermoleküle auf den lithographierten Proben nicht von dem der Standardproben unterscheidet. Ähnliche Probengeometrien wurden bereits für die Stark-Spektroskopie an Polymerfilmen,¹⁶³ an einzelnen Farbstoffmolekülen²⁰⁶ bzw. bei Messungen des „Quantum-confined“ Stark-Effekts an Halbleiternanokristallen verwendet.¹⁴⁷

3.2.4 Nachweis der Einzelmoleküldetektion

Im folgenden Abschnitt wird dargestellt, daß die benutzten Polymerlösungen der typischen Einzelmolekülkonzentration entsprechen. Zum einen skaliert die Anzahl an fluoreszierenden Polymermolekülen mit der aufgetragenen Lösungskonzentration, zum anderen werden typische Merkmale der Einzelmolekülfluoreszenz, wie die des Blinkens und des stufenartigen Bleichens (siehe Abschnitt 3.2.1), beobachtet. Zusätzlich entspricht der erwartete mittlere Abstand zweier Moleküle dem errechneten. All diese Betrachtungen belegen, daß einzelne Moleküle das Fluoreszenzverhalten der Probe bestimmen und mit dem Fluoreszenzmikroskop örtlich getrennt voneinander aufgelöst werden. Weitere Charakteristiken der Einzelmolekülemission, wie sie in Kapitel 4 mit einer stark verringerten Linienbreite gegenüber dem Ensemble und der spektralen Diffusion gezeigt werden, untermauern dies weiter.

Exemplarisch wird diese Betrachtung für das konjugierte Polymer MeLPPP durchgeführt. Jedoch ist die Betrachtung auch für die anderen untersuchten konjugierten Materialien anwendbar und gültig. Die dargestellten Messungen an MeLPPP sind bei Raumtemperatur in Vakuum mit gepulster Anregung bei 426 nm durchgeführt.

3.2.4.1 Skalieren der Anzahl der Moleküle mit der Lösungskonzentration

Die Abbildung 3.13 zeigt Fluoreszenzbilder von vier verschiedenen Proben, die gemäß der vorausgegangenen Beschreibung hergestellt wurden. Die aufgetragenen Konzentrationen der konjugierten Polymere variieren beginnend links mit 10^{-5} mg/ml mit schrittweiser Erniedrigung je Probe um eine Größenordnung auf 10^{-8} mg/ml rechts. Mit zunehmender Polymerverdünnung sinkt die Anzahl an Fluoreszenzpunkten. Die Abnahme an Punkten steht im

Verhältnis zur aufgetragenen Menge an konjugierten Molekülen (vergleiche Tabelle 3.1 auf Seite 58). Vergleicht man jedoch die maximalen Intensitäten auf den verschiedenen Proben, so sind diese identisch. Im Bild mit der höchsten Polymerkonzentration überlappen bereits einzelne Fluoreszenzpunkte. Die Konzentrationsabhängigkeit legt nahe, daß es sich bei den Fluoreszenzpunkten um einzelne Emitter gleicher Art handelt. Außerdem sind um die hellsten Fluoreszenzpunkte Airy-Ringe erkennbar (vergleiche Nebenbilder), was ein Hinweis auf eine aperturlimitierte Abbildung ist.²⁰⁷ Diese Verhaltensmuster sind ein erstes Indiz einer Einzelmolekülemission.

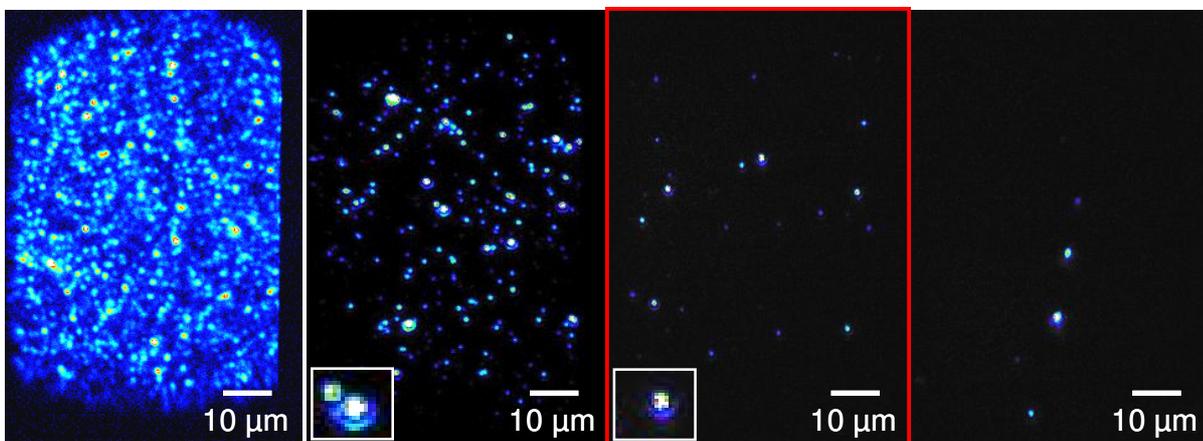


Abbildung 3.13: Fluoreszenzbilder von vier verschiedenen Einzelmolekülproben bei Raumtemperatur. Von links nach rechts nimmt die aufgetragene Konzentration der MeLPPP-Moleküle um je eine Größenordnung ab. Die Ausgangslösung links hat eine Polymerkonzentration von 10^5 mg/ml. Rot eingerahmt ist eine typische Probe, wie sie in dieser Arbeit für die Einzelmolekülspektroskopie verwendet wird. In den Nebenbildern ist eine Vergrößerung von besonders hellen Fluoreszenzpunkten gezeigt, die von Airy-Ringen umgeben sind.

3.2.4.2 Errechneter mittlerer Molekülabstand

Aus dem Gewichtsverhältnis α von gelöstem konjugierten Polymer zu Polystyrol kann mit einer einfachen Abschätzung die Anzahl der konjugierten Polymermoleküle (Fluoreszenzpunkte) in einem bestimmten Probenvolumen bei einer Polystyrolstärke von $d \approx 25$ nm bestimmt werden.²³ Durch den Film, der viel dünner als die Tiefenauflösung des Mikroskops ist, kann diese Abschätzung auf zwei Dimensionen reduziert werden. Dabei ermittelt man den mittleren Abstand \bar{a} zwischen den konjugierten Polymermolekülen mit

$$\frac{N_{MeLPPP}}{V} = \frac{1}{\bar{a} \cdot \bar{a} \cdot d}. \text{ Also ist } \bar{a} = \left(\frac{N_{MeLPPP}}{V} \cdot d \right)^{-0,5}. \quad (3.5)$$

N_{MeLPPP}/V gibt die Volumendichte der π -konjugierten Polymere in Polystyrol an.

Die Volumendichte wird mit

$$\frac{N_{MeLPPP}}{V} \approx \frac{N_{MeLPPP}}{V_{PS}} = \frac{m_{MeLPPP}/M_{MeLPPP} \cdot N_A}{m_{PS}/\rho_{PS}} = \frac{\rho_{PS}}{M_{MeLPPP}} \cdot \alpha \cdot N_A \quad (3.6)$$

beschrieben. Dabei wird angenommen, daß der Volumenanteil von MeLPPP gegenüber dem Volumen von Polystyrol V_{PS} vernachlässigt werden kann, womit das Gesamtvolumen V mit V_{PS} gleichzusetzen ist. Die Dichte des verwendeten Polystyrols ist mit $\rho_{PS} = 1,05 \text{ g/cm}^3$ gegeben. Das Molekulgewicht des π -konjugierten Polymers entspricht $M_{MeLPPP} \approx 66500 \text{ g/mol}$ und N_A ist die Avogadro-Konstante. α beschreibt das Gewichtsverhältnis von MeLPPP zu Polystyrol mit m_{MeLPPP}/m_{PS} . In Tabelle 3.1 sind für die Proben aus Abbildung 3.13 die mittleren Abstände \bar{a} nach Gleichung (3.5) berechnet.

Tabelle 3.1: Berechnung des mittleren Molekülabstands der Proben in Abbildung 3.13. \bar{a} ist der nach Gleichung (3.5) errechnete mittlere Abstand. Aus der Abzählung der Fluoreszenzpunkte in Abbildung 3.13 kann der experimentelle Abstand $\bar{a}_{Messung}$ nach Gleichung (3.7) bestimmt werden. Rot eingrahmt sind die Verhältnisse einer typischen Einzelmolekülprobe, wie sie in dieser Arbeit für die Spektroskopie verwendet wird.

Lösungskonzentration [mg/ml]	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$
α [g/g]	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
errechneter mittlerer Abstand \bar{a} [μm]	0,5	2	5	$2 \cdot 10^1$
Experiment				
Anzahl der Fluoreszenzpunkte in Abbildung 3.13	> 1300	236	26	4
abgeschätzter mittlerer Abstand $\bar{a}_{Messung}$ [μm]	< 1,7	4	12	32

Aus der Annahme, daß die Moleküle über die Probenfläche A gleich verteilt sind, kann ebenso aus der Anzahl der Fluoreszenzpunkte P in der Abbildung 3.13 der mittlere Abstand $\bar{a}_{Messung}$ aus dem Experiment mit

$$\bar{a}_{Messung} = \left(\frac{A}{P}\right)^{0,5} \quad (3.7)$$

abgeschätzt werden. A entspricht der betrachteten Gesamtfläche von $4000 \mu\text{m}^2$. Die experimentellen mittleren Abstände liegen in derselben Größenordnung wie die errechneten Werte \bar{a} aus der Konzentrationsbetrachtung, wie Tabelle 3.1 zeigt. Auffallend ist, daß die experimentellen Abstände gegenüber \bar{a} annähernd zwei bis dreimal größer sind. Das kann teilweise mit der linear polarisierten Anregung erklärt werden, wodurch nur etwa 50% aller Moleküle aufgrund ihrer Dipolorientierung effizient angeregt werden können. Dies belegt weiter, daß die untersuchten Fluoreszenzpunkte auf die Emission einzelner Polymermoleküle zurückzuführen ist.

3.2.4.3 Fluoreszenzblinken und stufenartiges Bleichen

Die Abbildung 3.14 zeigt die zeitliche Entwicklung der Photolumineszenzintensität zweier verschiedener Fluoreszenzpunkte einer MeLPPP-Einzelmolekülprobe. Der Beobachtungszeitraum entspricht etwa vier Minuten bei einer Integrationszeit von 100 ms.

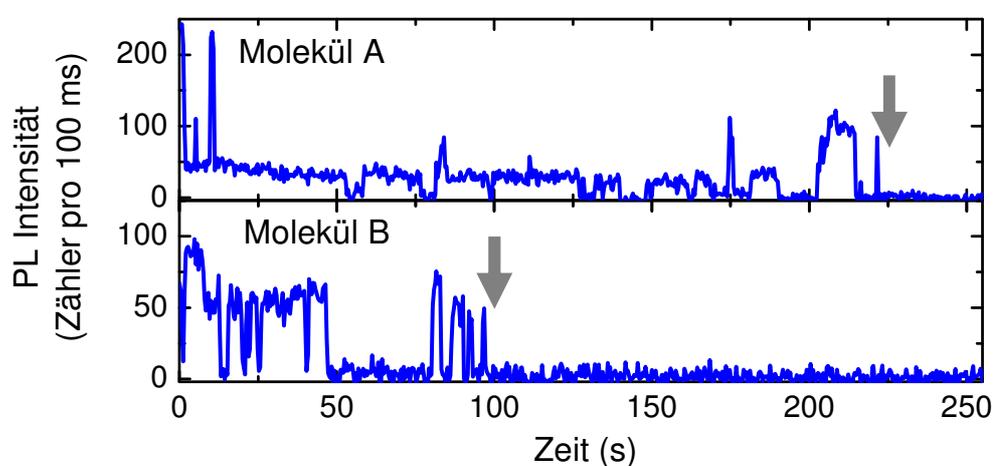


Abbildung 3.14: Fluoreszenzblinken zweier MeLPPP Moleküle ($M_N = 25 \text{ kDa}$) bei Raumtemperatur in Vakuum bei linear polarisierter Anregung.

Die Photolumineszenzintensität von Molekül A und B springt zwischen Fluoreszenzperioden konstanter Intensität auf Perioden vollständiger Dunkelheit. Molekül B beendet bei 100 Sekunden abrupt die Fluoreszenz. Das blinkende Verhalten der Moleküle ist ein wesentliches Merkmal der Einzelmolekülemission (siehe Abschnitt 3.2.1). Dies gilt sowohl für kleine Farbstoffmoleküle als auch für Makromoleküle.^{24,25,136,208} Die Auszeiten sind mit Dunkelzuständen des Moleküls verbunden. Da eine Richtungsumorientierung durch

Fixierung der Makromoleküle in der Polystyrol-Matrix ausgeschlossen werden kann, ist eine Absorptionsänderung aufgrund der Umorientierung des absorbierenden Dipols gegenüber der Anregepolarisation ausgeschlossen. Barbara et al.¹³¹ beschrieben bei MEH-PPV die langen Auszeiten des Moleküls mit einem reversiblen Oxidationszustand des Moleküls. Aber auch weitere Mechanismen, die etwa mit einem Ladungstransfer bzw. einer Ionisation des multichromophorischen Systems in Zusammenhang stehen werden diskutiert.^{141,143,209,210} Das plötzliche Ende der Photolumineszenz (grauer Pfeil) ist nur eine Konsequenz der Einzelmolekülemission, da nach einer gewissen Zeitspanne jedes Molekül unweigerlich photochemisch zerstört wird.^{25,211} Dieses digitale Ausschalten sowie das reversible Blinken der Fluoreszenzpunkte unterstreichen somit weiter, daß die hier beobachteten Fluoreszenzpunkte der Emission einzelner Moleküle zuzuordnen sind.

Kapitel 4:

Einzelchromophorspektroskopie an unterschiedlichen Polymer- systemen

In diesem Kapitel wird mit der Einzelmolekülspektroskopie die inhomogene Verbreiterung des Ensembles überwunden. So wird ein direkter Zugang zur emissiven Einheit π -konjugierter Polymermoleküle möglich. Dadurch können die photophysikalischen Eigenschaften strukturell unterschiedlicher Polymersysteme bestimmt werden. Dies wird anhand des geordneten, steifen Leiterpolymers MeLPPP und des ungeordneten, flexiblen Polymers MEH-PPV gezeigt. Auf der Ebene eines Moleküls stellen sich identische spektrale Eigenschaften in der Fluoreszenz dar, die es erlauben universelle Rückschlüsse auf π -konjugierte multichromophorische Systeme zu ziehen. Die vergleichbaren Eigenschaften sind schmale Fluoreszenzlinienbreiten von $\sim 2,6$ meV und ähnliche spektrale Diffusionsdynamiken, die einer Gaußverteilung genügen. Die Übereinstimmungen kennzeichnen die Einzelchromophoremision eines Polymers. Die vibronische Progression der einzelnen Moleküle wird mit der Raman-Spektroskopie des Ensembles verglichen und führt zur Identifizierung von molekularen Schwingungsmoden. Mit Hilfe eines Oligomers wird die Exzitongröße auf dem Chromophor bestimmt und in Relation zur Konjugationslänge gesetzt. Neben den Gemeinsamkeiten deuten sich auch Unterschiede im intramolekularen Energietransfer beruhend auf verschiedenen Polymerrückgratmorphologien an. Bei MEH-PPV ist eine Aggregatbildung von Chromophoren in Betracht zu ziehen, wohingegen das Leiterpolymer Signaturen einer Förster-ähnlichen Chromophorkopplung zeigt.

4.1 Universelle Eigenschaften von Chromophoren

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie bei tiefen Temperaturen werden die optoelektronischen Eigenschaften einzelner Chromophore auf unterschiedlichen π -konjugierten Polymermolekülen bestimmt. Zur Identifikation der Chromophore wird das in Kapitel 3.2.2.1 vorgestellte Fluoreszenzmikroskop verwendet. Dieses erlaubt das Fluoreszenzverhalten einzelner Moleküle, die in einer Polystyrol-Matrix bei hoher Verdünnung eingebettet sind, zu identifizieren und zu charakterisieren. Dabei zeigt sich, daß auf der Ebene eines Polymermoleküls die emittierende Einheit bei unterschiedlichen Polymerarten identische spektrale Eigenschaften besitzt. Diese Eigenschaften sind vergleichbare spektrale Linienbreiten und Diffusionsdynamiken.

4.1.1 Identische Linienbreite einzelner MEH-PPV und MeLPPP Moleküle

In Abbildung 4.1 sind Tieftemperatur-Einzelmolekülspektren des Leiterpolymers MeLPPP und des MEH-PPVs, zweier strukturell unterschiedlicher π -konjugierter Polymerarten, gezeigt. Den Einzelmolekülspektren gegenübergestellt sind die Ensemblespektren von in Polystyrol verdünnten konjugierten Polymerfilmen (1:1000). Die Linienbreiten der Einzelmolekülspektren sind wesentlich kleiner als die der Ensemblespektren. Das illustriert den Vorteil der Einzelmolekülspektroskopie, die inhomogene Linienbreite des Ensembles überwinden zu können und erlaubt eine obere Abschätzung der homogenen Linienbreite eines einzelnen halbleitenden Polymers. Im Rahmen dieser Arbeit kann eine minimale Breite von $\sim 0,55$ nm ($\sim 2,6$ meV), die nicht auflösungsbegrenzt ist, abgemessen werden. Im Anschluß an die Fluoreszenzmaxima der Einzelmolekülemission sind Ansätze der vibronischen Progression erkennbar (siehe Kapitel 4.1.3). Besonders bei MeLPPP ist die diskrete Progression der Inter- und Intraringmode des Phenyls bei 491 nm und 498 nm deutlich spektral aufgelöst.⁶¹

Bei dem MEH-PPV Film ist die inhomogene Verbreiterung mit einer spektralen Breite von 45 nm wesentlich stärker ausgeprägt als beim Leiterpolymer mit 9 nm. Die Ursache der ausgeprägteren Verbreiterung liegt in einer größeren Unordnung des Polymersystems, die begründet ist in einer flexibleren Rückgratstruktur und einer schwachen intermolekularen Abschirmung durch die Seitengruppen. Dadurch können mitunter unterschiedliche Konjuga-

tionslängen entstehen, die auch die Exzitongrößen beeinflussen können. Ferner kann eine Aggregatbildung begünstigt sein. Beides zusammen liefert Beiträge zur inhomogenen Verbreiterung, die durch intermolekulare Kopplungen zwischen den Molekülen noch weiter verstärkt wird (siehe Kapitel 3.1.3). Das Leiterpolymer MeLPPP weist durch seine Planarisierung eine stärkere strukturelle Ordnung auf. Die höhere Ordnung im Vergleich zu PPV führt zu einer kleineren inhomogenen Linienverbreiterung beim Ensemble gegenüber dem MEH-PPV.

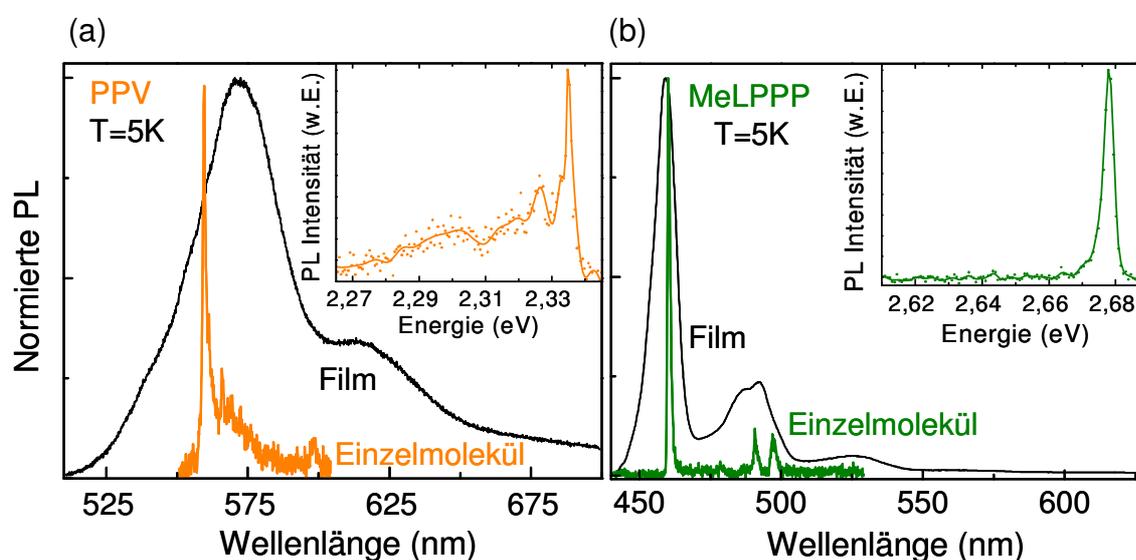


Abbildung 4.1: Fluoreszenzspektren einzelner konjugierter Polymermoleküle im Vergleich zu stark verdünnten Ensemblefilmspektren in Polystyrol bei 5 K. (a) für MEH-PPV; (b) für MeLPPP; In den Nebenspektren sind Ausschnitte von Einzelmolekülspektren beim optischen Hauptübergang gezeigt. Die durchgezogene Linie ist eine geglättete Kurve der gemessenen Rohdaten, die mit den Punkten dargestellt sind.

Typische Einzelmolekülspektren der zwei Materialien werden im Detail in den Nebenspektren dargestellt. In dem Nebenspektrum der Abbildung 4.1(a) ist die Photolumineszenz eines MEH-PPV Moleküls, das bei 488 nm mit einem Argonlaser angeregt wird, gezeigt. Aus dem Spektrum wird das hochfrequente Rauschen mit einem Fourierfilter entfernt. Die Punkte zeigen die gemessenen Rohdaten. Das Maximum befindet sich bei 2,335 eV und hat eine Linienbreite von $\sim 2,6$ meV. In der Literatur wurden weder bei Einzelmolekülexperimenten noch bei der resonanten Fluoreszenzspektroskopie (*engl.* site-selective fluorescence, SSF) an MEH-PPV derart schmale spektrale Signaturen festgestellt.^{106,111,131,212,213} Die berichteten Breiten liegen bei 50 meV.^{184,213} Nur für PPV-artige Oligomere wurden in den SSF-Experimenten eine derart schmale Linie, die als „Null-Phonon-Linie“ (NPL) bezeichnet wird,

bestätigt.^{21,60} Diese galt bisher für das PPV als nicht meßbar.^{20,21} Gefolgt wird das Fluoreszenzmaximum bei MEH-PPV von weiteren Banden im niederenergetischen Bereich, die um 8,6 und 32 meV versetzt sind.

Eine ähnlich schmale Fluoreszenzlinie existiert auch bei dem leiterartigen Polymer MeLPPP im Nebenbild von Abbildung 4.1(b). Dieses Polymer wird breitbandig in das erste vibronische Seitenband der Absorption bei $426 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ mit einem frequenzverdoppelten Ti:Saphir-Oszillator angeregt. Das Molekül zeigt bei 2,678 eV sein Emissionsmaximum. Die Linienbreite ist mit 3,8 meV zu der des PPVs vergleichbar. Jedoch zeigt die Kurvenform des MeLPPP-Maximums eine leichte asymmetrische Verbreiterung im niederenergetischen Bereich gegenüber dem PPV. Weitere Banden die sich direkt im Anschluß befinden fehlen bei MeLPPP. Das schmale Fluoreszenzspektrum des MeLPPPs ordneten Müller et al.^{24,61,105} der Emission eines Chromophors auf dem Molekül zu. Dies gelang durch Nachweis eines linearen Polarisationsverhaltens in der Absorption und Emission des Moleküls, das dem Verhalten eines linearen Dipolübergangs entspricht. Der Dipol liegt dabei entlang der Längsrichtung des Chromophors. Daraus kann die Polarisationsorientierung des Dipolübergangs und somit die Lage des Chromophors, die parallel zur Polymerkette ist,⁴² ermittelt werden.

Das gleiche Polarisationsverhalten zeigt die schmale Fluoreszenzlinie des MEH-PPVs, wie in Abbildung 4.2 demonstriert ist. Die Abbildung stellt Fluoreszenzexperimente an einem MEH-PPV Molekül dar, bei der sowohl die Anregepolarisation als auch die Emissionspolarisation kontrolliert wird. In (a) und (b) wird die Anregepolarisationsrichtung durch Drehung eines $\lambda/2$ Plättchens in diskreten Schritten von 0° auf 90° verändert. Mit Hilfe eines Wollaston-Prismas im Detektionsstrahlengang wird die Fluoreszenz in zwei zueinander senkrecht stehende Polarisationskanäle geteilt, die in (a) und (b) dargestellt sind. Möglich wird die Teilung der Kanäle durch die Strahldivergenz des Prismas. Im Bild (a) existiert eine deutliche Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität zur eingestrahlten Polarisationsrichtung. Die Polarisationsorientierung des Detektionskanals liegt in diesem Fall parallel zur 0° Anregeorientierung. Der Detektionskanal in Bild (b) ist um 90° gedreht und steht senkrecht auf den Kanal in (a). Hier ist unter keiner Anregepolarisationsorientierung ein Fluoreszenzsignal vorhanden. Diese lineare Polarisationsabhängigkeit in der Absorption sowie in der Emission ist charakteristisch für einen Dipolübergang und entspricht dem oben vorgestellten Verhalten eines MeLPPP-Chromophors. Aus der Polarisationsabhängigkeit kann ebenso die Lage des Dipols

bestimmt werden, die hier parallel zur eingestrahlten 0° Anregepolarisation ist. Das legt nahe, daß die beobachteten schmalen Linien bei MEH-PPV ebenso der Einzelchromophoremission, wie es an MeLPPP gezeigt wurde,^{24,214} zuzuschreiben sind. Die schmalen Fluoreszenzlinien entsprechen somit bei beiden Polymersystemen der NPL des elektronischen Übergangs eines Chromophors, die dem molekularen Übergang $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$ zuzuordnen sind.

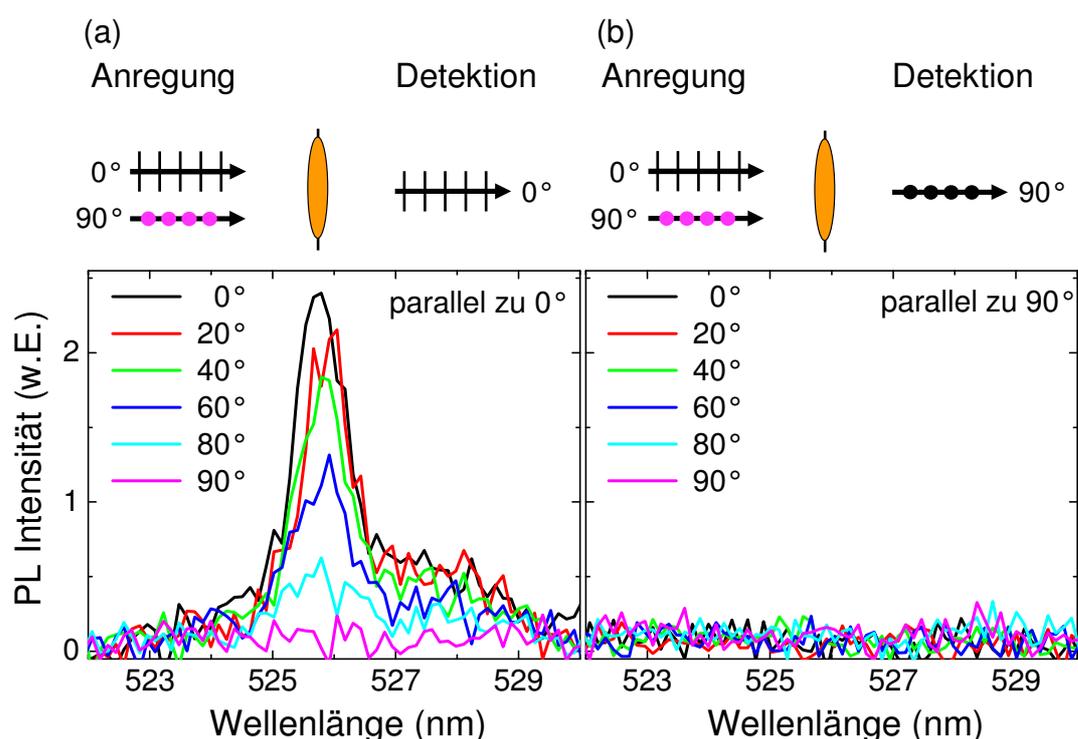


Abbildung 4.2: Polarisationsabhängigkeit der Photolumineszenz eines MEH-PPV Moleküls unter verschiedenen Anregepolarisationsorientierung bei 5 K. Der Fluoreszenzstrahl wird mit einem Wollastonprisma in zwei zueinander senkrecht stehende Polarisationsrichtungen aufgeteilt, wobei (a) parallel zur 0° Anregepolarisationsrichtung ist und der Chromophororientierung entspricht. (b) ist der darauf senkrecht stehende Detektionskanal, der parallel zur 90° Anregerichtung liegt, und senkrecht zum Chromophor orientiert ist. Die obigen Illustrationen zeigen die Chromophororientierung gegenüber den jeweiligen Polarisationsrichtungen.

Interessant ist ein direkter Vergleich der spektralen Linienbreite einzelner MeLPPP und MEH-PPV Chromophore. In Abbildung 4.3(a) sind dazu Einzelchromophorspektren des reinen elektronischen Übergangs, der NPL, der beiden Materialien spektral aufeinander vorschoben dargestellt. Es handelt sich dabei um die beiden im Nebenbild von Abbildung 4.1 eingeführten Moleküle. Um diesen Vergleich durchführen zu können, müssen zwei Effekte berücksichtigt werden.

Das ist erstens die erwähnte asymmetrische Kurvenverbreiterung des Maximums, die bei dem Leiterpolymer wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei MEH-PPV. Hervorgerufen wird die Verbreiterung in Richtung der niederenergetischen Seite des Fluoreszenzspektrums durch inelastische Streuung der erzeugten optischen Anregung an niederfrequenten, akustischen Phononen des Moleküls bzw. Phononen der Matrix, die das Phononenseitenband (PSB) darstellen. Das generelle Vorkommen der PSB bei Molekülen ist aus Lochbrennexperimenten⁸⁴ bekannt. Über die Ursache der stärkeren Ankopplung bei MeLPPP kann nur spekuliert werden. Möglich ist, daß die steifere MeLPPP Struktur eine höhere Zustandsdichte der akustischen Phononen ermöglicht, die zu einer besseren Ankopplung an die Phononen führt. Die geringere Zustandsdichte bei MEH-PPV könnte in kürzeren optisch aktiven Segmenten begründet sein. Um die stärkere asymmetrische Verbreiterung des Stokes-Phononen Armes bei MeLPPP zu kompensieren, wird durch Spiegelung der hochenergetischen Flanke des Spektrums um das Maximum, die niederenergetischen Ausläufer (grün gestrichelt) in Abbildung 4.3(a) entfernt. Daraus resultiert der grün eingezeichnete Kurvenverlauf.

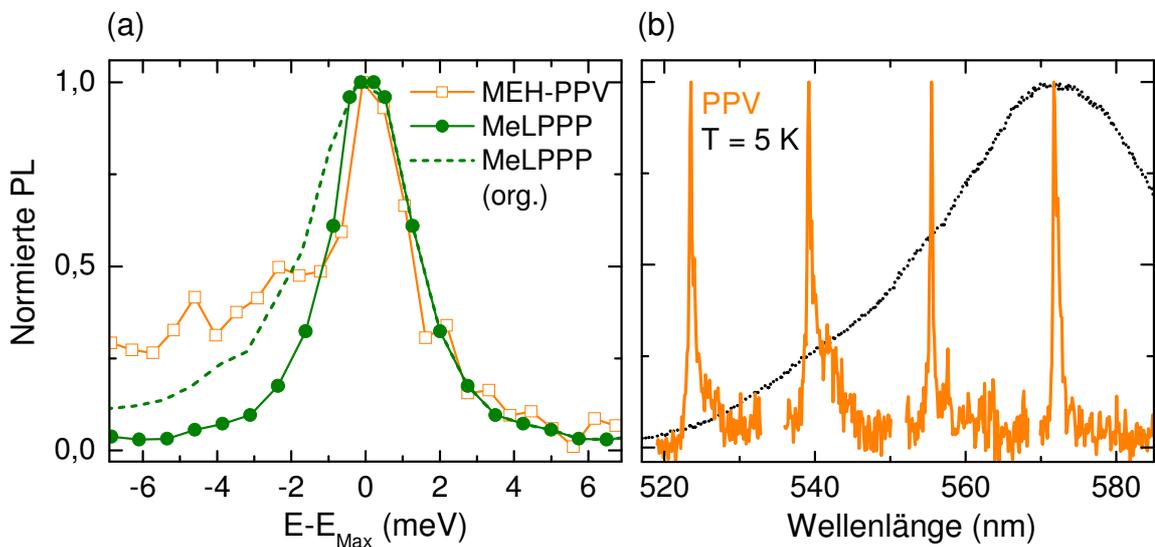


Abbildung 4.3: (a) Vergleich der Einzelmolekülspektren von MeLPPP und MEH-PPV aus Abbildung 4.1. Um den niederenergetischen Phononenarm für MeLPPP (grün gestrichelt) zu unterdrücken, wurde der hochenergetische Arm als Spiegelbild um das Maximum eingezeichnet. (b) zeigt Einzelmolekülspektren von vier verschiedenen PPV Molekülen. Im Vergleich zur Ensemblefluoreszenz, die schwarz dargestellt ist, sind die Maxima nahezu über den gesamten Spektralbereich verteilt.

Zweitens sind Effekte der spektralen Diffusion während der Meßzeit des Spektrums mit einzubeziehen. Die spektrale Diffusion ist ein Merkmal einzelner Emittter und bedeutet eine

zeitliche Änderung der spektralen Position der NPL. Die Diffusionseffekte können minimiert werden, indem nur die schmalsten und zeitlich stabilsten Spektren während einer Meßsequenz an einem Molekül zur Betrachtung der Linienbreite herangezogen werden. Unter Berücksichtigung dieser zwei Aspekte zeigt Abbildung 4.3(a) identische Linienbreiten der beiden Polymerarten von $\sim 2,6$ meV. Die gemessene Breite stellt einen oberen Grenzwert der homogenen Linienbreite Γ_{hom} dar, da eine vollständige Unterdrückung der spektralen Diffusion und der asymmetrischen Verbreiterungen durch die PSB nicht möglich ist. Somit beschreibt die Abschätzung

$$\Gamma_{\text{hom}} \leq 2,6 \text{ meV} \quad (3.8)$$

die spektrale Linienbreite von Chromophoren, unabhängig von der chemischen Struktur des Polymerrückgrats. Die Breite steht trotz dieser zusätzlichen Effekte in guter Übereinstimmung mit berichteten Dephasierungszeiten von $\tau = 0,5$ ps $\sim 2\hbar/2,6$ meV aus resonanten Rayleigh-Streuexperimenten an PPV.⁷⁴ Auch bei MeLPPP existieren Berichte ähnlicher Linienbreiten von 1 meV, die in spektralen Lochbrennexperimenten ermittelt wurden.⁸³

Neben dieser Gemeinsamkeit in der Linienbreite bei den untersuchten Polymersystemen gibt es Unterschiede in der energetischen Position der NPL und deren spektraler Verteilung. Die Verteilung erstreckt sich prinzipiell über die gesamte Breite des inhomogenen verbreiterten Ensemblespektrums. In Abbildung 4.3(b) ist diese Streuung der spektralen Position beispielhaft für vier MEH-PPV Chromophore dargestellt.

Die Einzelchromophoremmission hat jeweils eine Linienbreite von $\sim 0,55$ nm und ist über eine energetische Breite von mehr als 70 nm (250 meV) über das Ensemble verteilt. Bei MeLPPP ist aufgrund der sehr geringen inhomogenen Verbreiterung des Ensembles die Verteilung auf ~ 9 nm (60 meV) beschränkt, wie die statistische Auswertung in Abbildung 4.4 zeigt. MEH-PPV Moleküle streuen demzufolge über einen viermal größeren Bereich als MeLPPP. Durch die schmalbandige Anregung des MEH-PPVs mit dem Argonlaser bei 488 nm werden nur spezifisch Moleküle, die in Resonanz mit der Anregewellenlänge sind, herausgegriffen. Demgegenüber wird bei MeLPPP mit der breitbandigen Anregung von $\Delta\lambda \sim 8$ nm bei 426 nm eine große Vielzahl an Chromophoren auf dem Molekül adressiert. Das bedeutet, daß das aufgeführte Histogramm ein unteres Limit der statischen Unordnung von MEH-PPV darstellt. Die am Ensemble diskutierte wesentliche größere Unordnung des MEH-PPVs gegen-

über dem MeLPPP zeigt sich also auch auf dem Einzelmolekülniveau. Die Ursache kann in der chemischen Struktur des Polymerrückgrats gesehen werden. Das steife, eher stäbchenförmige MeLPPP läßt keine Faltung und Verdrehung des Rückgrats zu.¹¹⁴ Dagegen besitzt MEH-PPV eine weitaus größere Freiheit in seiner strukturellen Konformationsannahme, die zu Verbiegungen, Rückfaltungen und Verwindungen führen kann.⁸⁵ Dies wirkt sich direkt auf die Energielandschaft des Moleküls aus und kann die Exzitongröße beeinflussen.

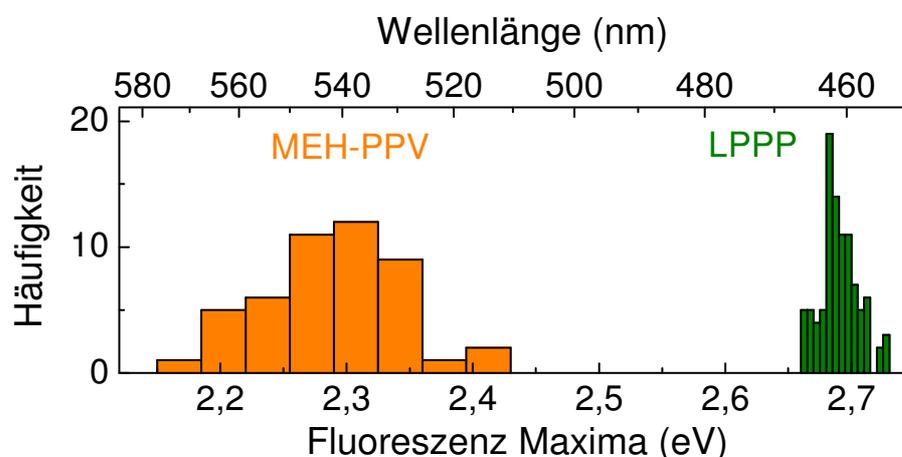


Abbildung 4.4: Das Histogramm zeigt die energetische Position der Null-Phonon-Linie für 97 MeLPPP und 47 MEH-PPV Moleküle.

Neben dem Aspekt der statischen Unordnung, stellt sich die Frage, wie es physikalisch möglich ist, durch eine schmalbandige Anregung bei PPV ein einzelnes Chromophor auf dem multichromophorischen Molekül in einem energetischen Raum von 260 meV einzeln zu adressieren. Denkbar ist, daß das zunächst breite vibronische Band des Moleküls, in das unspezifisch, nicht-resonant angeregt wird, bei tiefen Temperaturen dramatisch spektral verschmälert wird.⁸¹ Dadurch kann ähnlich wie bei resonanten Fluoreszenzexperimenten²¹ ein konjugiertes Segment, das in Resonanz zur Anregung steht, aus einer größeren Anzahl auf dem Molekül herausgegriffen werden. Das würde im Extremfall eine Stokes-Verschiebung von ~ 320 meV bei einem Chromophor bedeuten. Es ist auch vorstellbar, daß durch intramolekulare Relaxation mittels eines Energietransfers die Anregung von höherenergetischen Chromophoren zu niederenergetischen Chromophoren durchgereicht wird.^{105,111,184,215} Bei einzelnen PPV Molekülen ist ein solcher hocheffizienter Relaxationsmechanismus bei Raumtemperatur bekannt.¹¹¹ Des weiteren kann auch eine breitere Absorptionslinie im Vergleich zur Emission vorliegen oder gar in einen breiteren elektronischen Zustand, wie es ein

Aggregat darstellt, angeregt werden. Unterstützt kann die Einzelchromophoremmission durch weitere Effekte werden, die zu einer lokalen Fluoreszenzlöschung einzelner Chromophore führt, so daß nur ein Chromophor zur Emission beiträgt. Die Löschung kann durch chemische Kettendefekte auf dem Rückgrat oder gar Radikale verursacht sein. Aber ebenso kann auch ein nichtemittierendes interchromophorisches Aggregat oder ein photolumineszenzlöschendes Polaron nicht ausgeschlossen werden.^{22,216} Eine exakte Lösung der Frage, warum scheinbar nur ein Chromophor emittiert, kann hier nicht erbracht werden und muß zukünftigen Arbeiten überlassen werden.

Es bleibt jedoch hervorzuheben, daß die hier gewählten experimentellen Bedingungen es gestatten, bei 5 K die NPL bei MEH-PPV erstmalig nachzuweisen und damit die Anregung eines einzelnen Chromophors zu bestätigen. Bisher ist dieser Nachweis in der Literatur weder

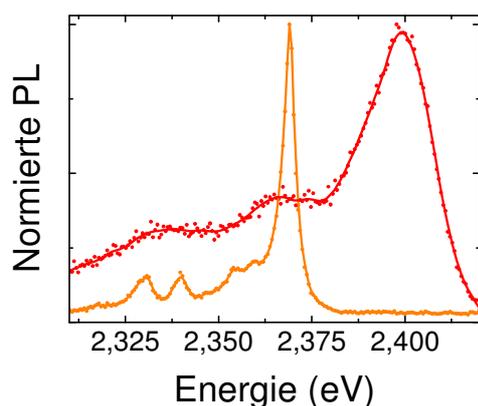


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der zwei Emissionsspezien einzelner MEH-PPV Moleküle bei 5 K. In orangefarbener Farbe ist die schmalbandige Einzelchromophoremmission dargestellt und in rot die breite Emission, die einer Aggregation von Chromophoren zugeschrieben wird.

bei Raumtemperatur noch bei 20 K erbracht.^{106,111,131,184,213} Die gemessenen spektralen Breiten liegen in diesen Berichten im Bereich des Ensembles und nur bei 20 K wird von einer Einzelchromophoremmission bei MEH-PPV ausgegangen, die um den Faktor 10 breiter ist, als in dieser Arbeit gezeigt.¹⁸⁴ Interessant ist, daß neben der bisher diskutierten schmalen Emissionsbande auch eine spektral breite Emissionsspezies bei einer kleinen Anzahl einzelner Moleküle feststellbar ist. In Abbildung 4.5 sind diese zwei Arten, die simultan gemessen wurden,

spektral aufgetragen: die orangefarbene abgebildete NPL der Einzelchromophoremmission mit einer energetischen Breite von ~ 3 meV und eine zweite Emissionsgattung (rot) mit einer Breite von ~ 25 meV. Diese größere Linienbreite ist vergleichbar mit berichteten Werten von Rønne et al.²¹³ und Yu et al.¹⁸⁴ an einzelnen MEH-PPV Molekülen bei 20 K. In Abschnitt 4.3.1 wird diese breite Emission eingehender untersucht und in Bezug zu einer aggregatähnlichen Chromophorkopplung gestellt, bei der möglicherweise das Exziton bzw. das Elektron über mehrere Kettensegmente delokalisiert ist. Erklärbar ist die intramolekulare Kopplung dadurch, daß PPV durch die Flexibilität des Polymerrückgrats die Möglichkeit einer Ketten-

rückfaltung besitzt.⁸⁵ Das könnte eine Aggregatbildung benachbarter Chromophoreinheiten begünstigen, was sich in einer vergrößerten Linienbreite gegenüber der Einzelchromophoremission äußert.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß verschiedene π -konjugierte Polymere eine variierende statische Unordnung aufweisen, was sich zum Teil in der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles niederschlägt. Unberührt von dieser Unordnung bleibt aber die Fluoreszenzlinienbreite eines Chromophors unabhängig von der chemischen Struktur des Polymers. Die Fluoreszenzlinienbreite eines Chromophors, gegeben durch die NPL, stellt sich auf der Einzelmolekül- bzw. Einzelchromophorebene als identisch heraus.

4.1.2 Universelle spektrale Diffusion von MEH-PPV und MeLPPP Molekülen

Bei der Charakterisierung einzelner nanoskaliger Emitter spielt neben der Linienbreite auch die zeitlich spektrale Entwicklung der Fluoreszenz eine wesentliche Rolle.^{81,129,147,214,217-223} Die Entwicklung zeigt sich in der spektralen Diffusion, einer Art spektralen Rauschens und Springens der NPL mit der Zeit. Die zeitliche Änderung des Fluoreszenzspektrums gibt eine Möglichkeit vor, bei multichromophorischen Systemen intrinsische Chromophor-Dynamiken und Änderungen der interchromophorischen Kopplung nachzuvollziehen.^{135,138} Die nachfolgende Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Fluoreszenz eines einzelnen Chromophors ergibt ein dynamisches Verhaltensmuster. Die spektrale Sprungstatistik gleicht einer Gaußverteilung. Das Chromophor ist somit ein nicht rein statisches Konstrukt, sondern vielmehr mit einer intrinsischen Dynamik verbunden.

4.1.2.1 Spektrale Diffusion

Für die Untersuchung der Diffusion wird mit dem Mikroskopaufbau eine Sequenz von Einzelmolekülspektren bei einer Zeitauflösung von bis zu einer Sekunde aufgenommen. Dargestellt wird eine derartige Sequenz in einer dreidimensionalen Falschfarbendarstellung, wovon die x -Achse der Zeit, die y -Achse der Wellenlänge und die Farbe der Photolumineszenzintensität entspricht. In Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 sind solche „Fluoreszenzzeitlinien“ für jeweils ein MEH-PPV und ein MeLPPP Molekül bei 5 K aufgeführt. Die gesamte Meßzeit beträgt über 500 Sekunden. Es sind folgende zwei Beobachtungen feststellbar.

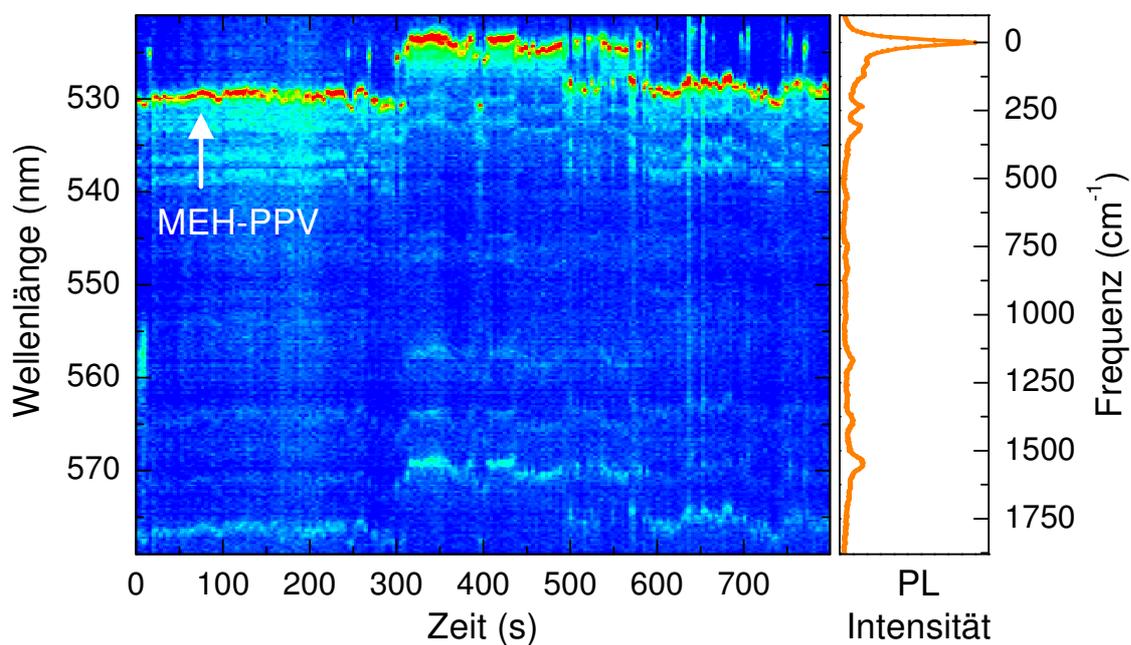


Abbildung 4.6: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum eines MEH-PPV Moleküls bei 5 K. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 2 Sekunden. Rechts dargestellt ist das aufsummierte Spektrum der Sequenz, bei dem die Null-Phonon-Linie auf den Nullpunkt verschoben ist.

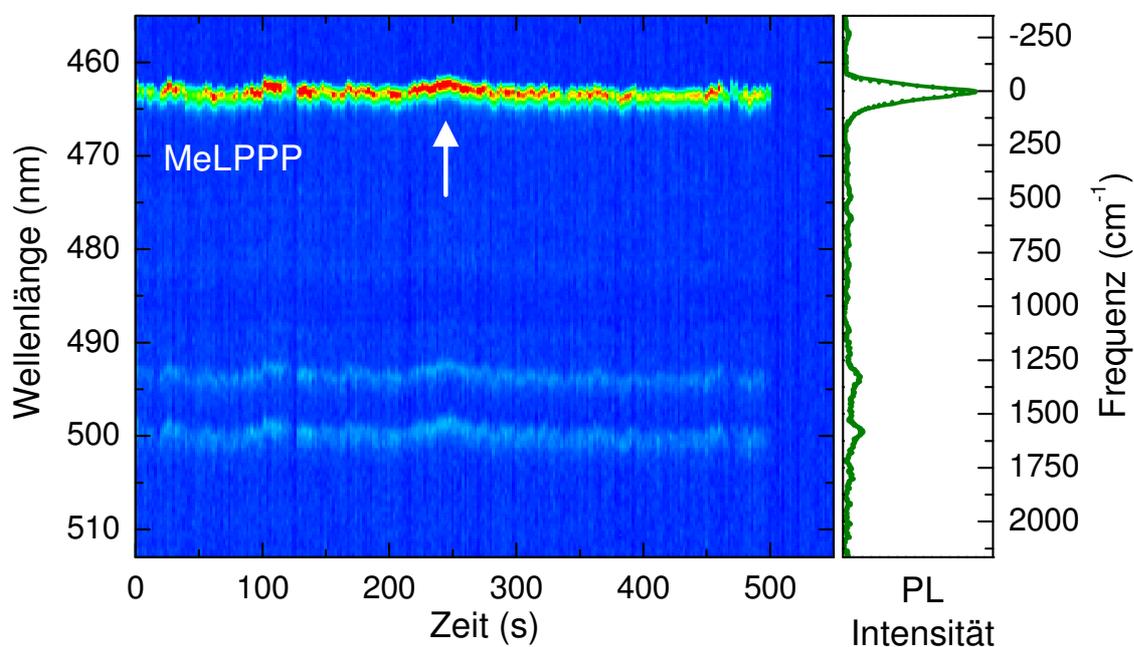


Abbildung 4.7: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum eines MeLPPP Moleküls bei 5 K. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 2 Sekunden. Rechts dargestellt ist das aufsummierte Spektrum der Sequenz, bei dem die Null-Phonon-Linie auf den Nullpunkt verschoben ist.

Erstens ist jeweils ein schmales Fluoreszenzmaximum gefolgt von einer diskreten Anzahl an vibronischen Seitenbanden zu erkennen. Die energetischen Positionen der Banden sind in zeitlich aufsummierten Spektren rechts neben den Falschfarbdarstellungen erkennbar. Bevor die Spektren summiert werden, wird jedes Spektrum mit der NPL auf den Nullpunkt verschoben, was zu einem besseren Verhältnis von Signal-zu-Rauschen führt. Die stärksten Vibrationsbanden liegen bei MeLPPP bei $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ und entsprechen zwei C=C Streckschwingungen der Inter- und Intraring-Mode.^{21,61} Bei MEH-PPV sind im selben Bereich bei 1389 cm^{-1} und bei 1542 cm^{-1} Banden erkennbar und können ähnlichen Schwingungen zugeschrieben werden.²²⁴ Neben diesen Moden existieren bei MEH-PPV noch weitere Moden bei niedrigeren Frequenzen, wie etwa bei 1183 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 235 cm^{-1} und 74 cm^{-1} . Auf diese Moden wird im Speziellen in Kapitel 4.1.3 eingegangen. Die spektrale Linienbreite der NPL ist bei beiden Molekülen über die Meßdauer konstant bei $\sim 3,5 \text{ meV}$, was einer typischen Breite einer Einzelchromophoremmission entspricht. Die Fluoreszenzintensität bleibt nahezu konstant. Bei 510 Sekunden erlischt das MeLPPP Molekül schlagartig.

Die zweite Beobachtung bezieht sich auf die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz. Neben leichten Intensitätsschwankungen ist ein kontinuierliches spektrales Springen der NPL von Spektrum zu Spektrum identifizierbar, das im Rahmen der Meßgenauigkeit von den vibronischen Nebenmaxima mit identischer Magnitude nachvollzogen wird. Teilweise gibt es länger anhaltende, gerichtete Verschiebungen, wie sie bei MeLPPP bei 240 Sekunden und bei MEH-PPV bei 90 Sekunden auftreten (gekennzeichnet mit weißen Pfeilen). Bei MEH-PPV in Abbildung 4.6 sind zusätzlich noch große, spektral reversible Sprünge der NPL feststellbar, wie etwa bei 300, 520 und 580 Sekunden.

Generell sind spektrale Diffusionseffekte bei kleinen Farbstoffmolekülen sowohl bei tiefen^{81,129,192} als auch bei hohen Temperaturen bekannt.²²⁰ Jedoch existieren kaum Berichte über die spektrale Diffusion einzelner Emittoren in der Emission bei tiefen Temperaturen.⁸¹ Es stellt sich bei π -konjugierten Makromolekülen die Frage, inwieweit die spektrale Diffusion bei kleinen Farbstoffmolekülen vergleichbar mit der des Polymers ist. Der Unterschied zwischen Polymer und Farbstoffmolekül liegt in der wesentlich größeren Exzitongröße und der damit größeren Konjugationslänge eines Chromophors auf dem Polymerrückgrat.^{19,21} Bei dem größeren Chromophor auf dem Polymer sollte über lokale Effekte, wie die eines lokalen elektrischen Feldes, gemittelt werden. Bisher existieren bei halbleitenden Polymeren nur

wenige Berichte über spektrale Fluktuationen bei Raumtemperatur.^{111,198} Erst seit 2005, angestoßen durch diese experimentellen Arbeiten,^{225,226} nimmt das Interesse an Diffusionseffekten bei Polymeren zu.^{184,195,213} Bis dato werden die langfristigen spektralen Verschiebungen aber hauptsächlich einer Unterdrückung des intramolekularen Energietransfers, also dem Transfer zwischen Chromophoren auf einem Molekül, zugeschrieben. Dabei werden die energetisch niedrigsten Zustände nicht mehr erreicht, da photochemische Vorgänge diese oder den Relaxationspfad zerstören. Somit wird ein allmähliches spektrales Blauschieben, also eine energetische Verschiebung zu höheren Emissionszuständen, hervorgerufen.¹⁰⁶ Diese Situation wird hier ausgeschlossen, da nur die spektrale Diffusion eines einzelnen Chromophors, erkennbar durch die spektrale Linienbreite, untersucht wird und Sprünge gleichberechtigt sowohl zu kleineren als auch größeren Energien vorliegen.

Die größte Konsequenz des dynamischen Verhaltens eines Chromophors ist, daß es dem Bild eines rein statischen Chromophors widerspricht. In diesem Bild sind die Chromophore konjugierte Kettensegmente, die durch permanente chemische Defekte auf dem Polymerrückgrat eingegrenzt werden, weshalb für jedes Chromophor eine individuelle Fluoreszenzwellenlänge hat.^{20-22,114} Für die elektronischen Zustände des π -konjugierten Polymers würde daraus folgen, daß sie starr fixiert sind, da die chemischen Defekte statisch vorhanden sind. Die spektralen Fluktuationen zu höheren und niedrigeren Energien zeigen aber, daß nicht nur die Unterbrechungen in der Delokalisierung des π -Systems und die daraus entstehende Beschränkung der Exzitonwellenfunktion die Emissionswellenlänge definieren.⁸⁶ In Kapitel 4.2.2 wird dazu gezeigt, daß die Chromophorlänge, die mit der Konjugationslänge in Absorption gleichzusetzen ist, um ein Vielfaches größer sein kann als die Exzitongröße. Das Exziton ist innerhalb der Konjugationslänge in die Energielandschaft des Chromophors eingebunden und kann sich innerhalb dieser Länge bewegen. Die Schwerpunktslage des Exzitons innerhalb des Chromophors beeinflusst die Übergansenergie, was zu dynamischen Effekten führt. Ein weiterer Beitrag zur beobachteten Dynamik ist in Fluktuationen des dielektrischen Umfelds des Moleküls zu suchen, die eine Änderung der elektronischen Struktur des Chromophors und der Energielandschaft des Moleküls, ähnlich zu biologischen multichromophorischen Lichtsammelkomplexen,^{202,227} bewirken. Mögliche Fluktuationen können begründet sein in einem photoinduzierten Elektronentransfer in die Molekülumgebung²²⁰ oder photo-

thermisch herbeigeführten Konformationsänderungen.²²⁷ Inwieweit diese Interpretationen detaillierter bestätigt werden können, muß Gegenstand zukünftiger Forschung bleiben.

Interessant ist auch die Beobachtung der langanhaltenden Verschiebungstrends (weiße Pfeile in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7). Diese Verschiebungen können in Zusammenhang mit sich ändernden lokalen elektrischen Feldern stehen, wie dies in Kapitel 5.7 bei Stark-Experimenten an einzelnen Chromophoren gezeigt wird. Die Ursache für die großen reversiblen spektralen Sprünge bei MEH-PPV von 524 nm auf 530 nm ist bisher noch unklar. Eindeutig ist aus der Antikorrelation der zwei emissiven Zustände abzulesen, daß immer nur ein Zustand zur Fluoreszenz beiträgt. Ob dies auf die Emission eines Chromophores oder auf die Emission von zwei sich abwechselnden Chromophoren zurückzuführen ist, muß noch abschließend geklärt werden. Im Falle eines Chromophors müßten reversible Konformationsänderungen, wie sie auch bei Farbstoffmolekülen beobachtet werden,^{81,228} die elektronische Struktur modifizieren. Im zweiten Fall der zwei beteiligten Chromophore muß eine intramolekulare energetische Relaxation der Anregung, die wahlweise die Energie auf eines der beiden Chromophore überträgt, stattfinden. Beide Chromophore müssen dabei eine vergleichbare elektronische Struktur besitzen, da auch die vibronische Progression identisch bleibt. Das emittierende Chromophor agiert in diesem Bild als Exzitonfalle. Durch Änderungen der Energielandschaft des gesamten konjugierten Moleküls, die etwa durch Änderungen in der Molekülumgebung oder Konformationsänderungen des konjugierten Moleküls selbst hervorgerufen werden, wird der Relaxationspfad verändert.²⁰² Das Exziton wird darauf zu einem der beiden Chromophore geleitet. In beiden diskutierten Möglichkeiten ist jedoch die Fluoreszenz auf die Emission eines einzelnen Chromophores zurückzuführen.

Bei MeLPPP findet man bei diesen Experimenten Verschiebungen von bis zu 15 meV bei 5 K, was einem Viertel der inhomogenen Verbreiterung des Ensemblespektrums entspricht. Größere spektrale Sprünge, die nahezu über die Hälfte des inhomogen verbreiterten Ensemblespektrums reichen, können durch ein kurzfristiges Heizen der Einzelmolekülprobe mit einem dünnen Heizdraht erreicht werden. Der 1 µm dicke Draht, der durch Lithographie auf das Substrat aufgebracht wurde, ruft hierbei Temperaturänderungen von bis zu 80 K in seiner Umgebung hervor. In dem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die durchschnittliche spektrale Position eines einzelnen Chromophors unabhängig von der Temperatur ist,²⁴ wobei im Ensemble ein Thermochromismus durch Unterdrückung eines intermolekularen Energie-

transfers bei tiefen Temperaturen existiert. Diese Zusammenhänge illustrieren weiter, daß Chromophore nicht statische Gebilde sind. Das elektronische Verhalten wird nicht nur von der Konjugationslänge des π -konjugierten Segments bestimmt, sondern ebenfalls von intrinsischen dynamischen Eigenschaften des Chromophors geprägt. Die spektralen Fluktuationen stellen dynamische Unordnungseffekte des einzelnen Chromophors dar.

4.1.2.2 Statistische Auswertung der spektralen Diffusion

Im folgenden wird dargestellt, wie die Sprünge der NPL von Spektrum zu Spektrum statistisch analysiert werden können. Die Analysemethode ermöglicht einen quantitativen Vergleich der dynamischen Unordnungseffekte von Chromophoren.

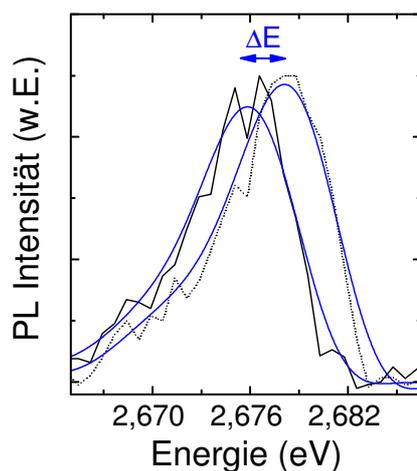


Abbildung 4.8: Zwei zeitlich aufeinander folgende Spektren der Null-Phonon-Linie mit jeweils blau eingezeichnete r geglätteter Kurve. Durch ein Annähern einer Lorentz-Funktion wird das Kurvenmaximum bestimmt. Aus dem Abstand der zwei Maxima ergibt sich ΔE , die spektrale Sprungweite aufeinanderfolgender Spektren.

Es wird, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, die spektrale Sprungweite ΔE von zwei zeitlich aufeinander folgenden Spektren ausgemessen. Für jedes Spektrum einer Sequenz wird in die NPL eine Lorentz-Kurve eingepaßt. Daraus läßt sich die Zentralwellenlänge mit einer hohen Genauigkeit ermitteln und so die Sprungweite ΔE zwischen aufeinanderfolgenden Spektren bestimmen. Die ΔE -Werte werden in einem Histogramm zusammengefaßt (Abbildung 4.9). Da es sowohl Sprünge zu größeren als auch niedrigeren Energien gibt, existieren positive und negative Sprungweiten. Die Kurvenform der Sprungverteilung gleicht einer Gaußglocke. Dieses Verfahren wurde von Neuhauser et al.¹²⁹ zur Untersuchung der spektralen Diffusion bei der Emission einzelner Halbleiternanokristallen angewendet und zeigte auch bei diesen Systemen eine gaußförmige Sprungverteilung. Die Breiten der eingezeichneten Gauß-Funktionen für die in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 vorgestellten Moleküle sind mit 2,4 meV

bei MEH-PPV und mit 2,0 meV bei MeLPPP vergleichbar. Im Nebenbild ist die gesamte Sprungverteilung des MEH-PPV Moleküls in halblogarithmischer Darstellung gezeigt, so daß auch die Seitenflanken mit den großen spektralen Sprüngen von ± 22 meV erfaßt sind.

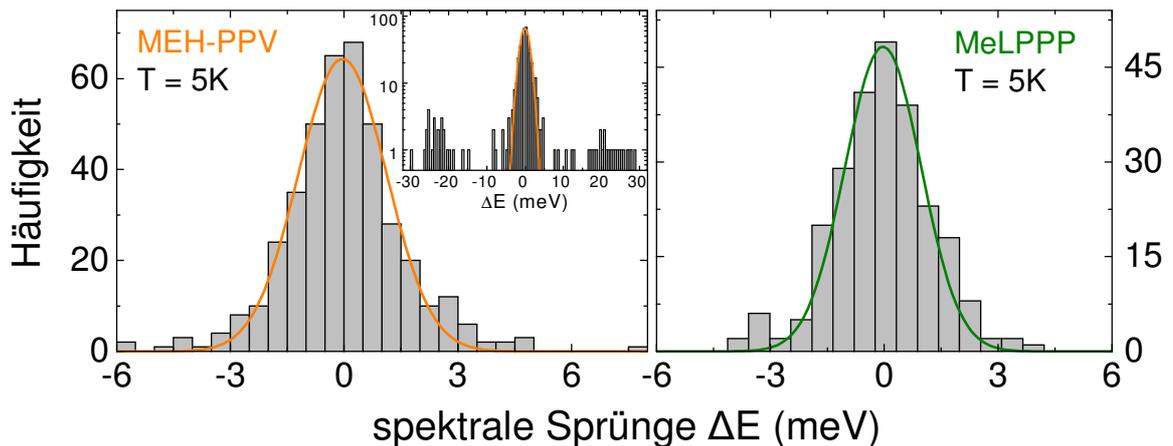


Abbildung 4.9: Histogramme der spektralen Sprungweite ΔE der zwei Chromophore aus Abbildung 4.6 für MEH-PPV und aus Abbildung 4.7 für MeLPPP bei 5 K. Farblich eingezeichnet ist eine Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von $\sim 2,2$ meV. Das Nebenbild zeigt im Detail in halblogarithmischer Darstellung die Sprungweiten des MEH-PPV Moleküls mit den höherenergetischen Sprüngen um ± 22 meV, die den großen spektralen Änderungen von 524 nm auf 530 nm entsprechen.

Um ein höheres statistisches Gewicht zu erhalten, kann, wie dies exemplarisch in Abbildung 4.10 für MeLPPP gezeigt ist, die Summe aus fünf Einzelchromophor-Histogrammen gebildet werden. Die Addition ist gerechtfertigt, da die spektralen Sprünge verschiedener einzelner Chromophore vergleichbar sind, was somit auch zur Vergleichbarkeit der Histogramme führt.

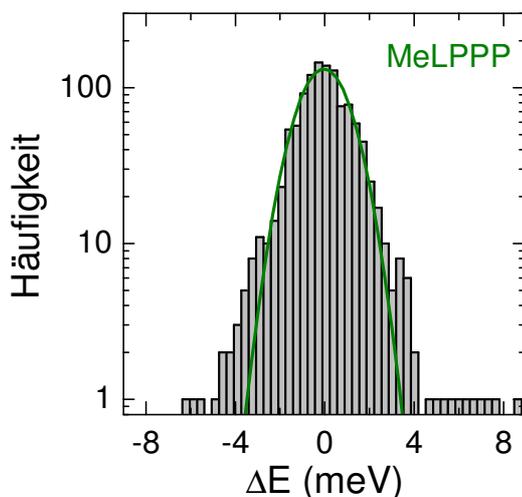


Abbildung 4.10: Summe aus fünf MeLPPP Sprung-Histogrammen bei 5 K in halblogarithmischer Darstellung. Die grüne Linie zeigt eine eingepaßte Gaußglocke mit 2,2 meV Halbwertsbreite.

Auch hier folgt die Verteilung über zwei Größenordnungen einer Gaußverteilung, wie es ebenfalls bei MEH-PPV in Abbildung 4.9 im Nebenbild der Fall ist. Es ist wieder eine Gauß-Funktion mit einer Breite von 2,2 meV feststellbar. Die Gauß-Funktion kann zur quantitativen Beschreibung der dynamischen Unordnung in unterschiedlichen π -konjugierten Polymeren genutzt werden. Die Ähnlichkeit in der Sprungstatistik von einzelnen Chromophoren liefert ein weiteres Merkmal der Einzelchromophoremmission. Inwieweit dieses intrinsische Merkmal auf der dielektrischen Wechselwirkung zwischen Polystyrol-Matrix und dem jeweiligen Chromophor beruht, kann durch folgenden Versuch geklärt werden. Dazu wird auf das Quarzsubstrat direkt eine hoch verdünnte MeLPPP Lösung ohne Polystyrol aufgebracht. Die Fluoreszenzbilder dieser Probe zeigen das typische Verhalten einer Einzelmolekülprobe, wie etwa einzelne blinkende Moleküle. In Abbildung 4.11 ist für ein derart präpariertes Molekül die NPL, die mit einer Breite von $\sim 0,7$ nm (4 meV) der typischen Einzelchromophorlinie entspricht, gezeigt.

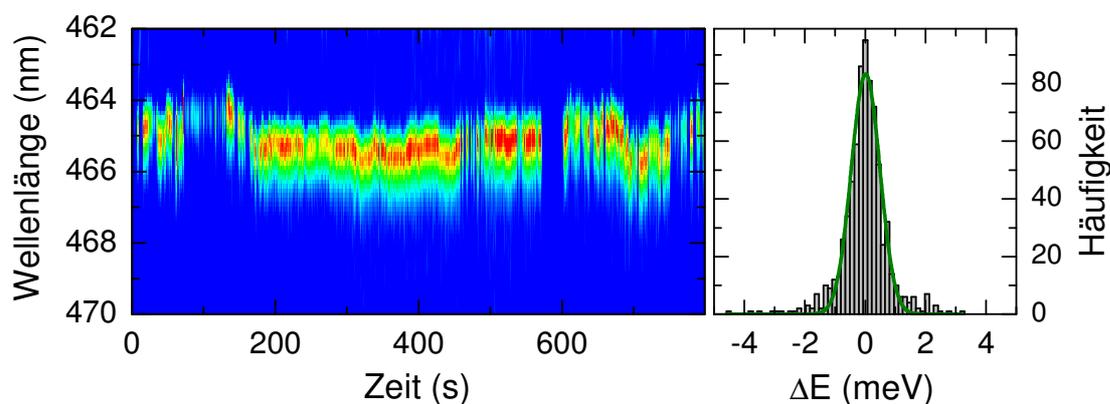


Abbildung 4.11: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum der Null-Phonon-Linie eines MeLPPP Moleküls bei 5 K, das ohne Polystyrol-Matrix direkt auf das Substrat aufgebracht ist. Die Integrationszeit pro Spektrum beträgt 1 Sekunde. Rechts dargestellt ist das Sprunghistogramm mit eingepaßter Gauß-Funktion mit einer Breite von $\sim 1,0$ meV.

Die NPL offenbart wieder eine spektrale Diffusion zu größeren und kleineren Wellenlängen. Zusätzlich sind auch starke Schwankungen in der Fluoreszenzintensität, die bis zum Erlöschen der Fluoreszenz bei 585 Sekunden führen können, beobachtbar. Das stark blinkende Verhalten ist bei Molekülen ohne Matrix im Rahmen dieser Experimente oft feststellbar. Rechts neben dem zeitlichen Fluoreszenzverlauf ist das Sprunghistogramm für dieses Molekül aufgetragen. Auch hier kann die Verteilung mit einer Gaußkurve angenähert werden. Die Breite dieser ist mit $\sim 1,0$ meV typischerweise etwas kleiner als bei Molekülen, die in einer

Matrix eingebettet sind. Trotz des wesentlich stärkeren Fluoreszenz-Blinkens zeigt sich, daß die Polystyrol-Matrix einen geringen Einfluß auf die spektrale Diffusion hat.

Aus der chemischen Struktur des Moleküls kann geschlossen werden, daß das konjugierte Polymerrückgrat durch die angebondenen Seitengruppen von der weiteren Molekülumgebung abgeschirmt wird. Das Chromophor nimmt als direktes Umfeld nur die Seitengruppen wahr, die in diesem Bild als moleküleigene Matrix angesehen werden können. Die moleküleigene Matrix ist somit der eigentliche Umgebungsparameter des Chromophors und erklärt den vernachlässigbaren Einfluß einer globalen Matrix auf die spektrale Diffusion. Jedoch scheinen durch Polystyrol Fluoreszenzunterbrechungen des Moleküls vermindert aufzutreten, was experimentell von Vorteil ist. Ob die Polystyrol-Matrix hilft, Ladungstransfervorgänge oder lokale Radikalbildung zu vermeiden, die beide jeweils die Fluoreszenz löschen können, kann zu diesem Zeitpunkt der Studien nicht bestimmt werden. Jedoch bleibt festzuhalten, daß auch ohne globale Matrix die spektrale Dynamik eines Chromophors erhalten bleibt.

4.1.3 Vibronische Kopplung

Neben den bisher diskutierten spektralen und dynamischen Eigenschaften der Einzelchromophoremission, die von der NPL dominiert wird, ist die im niederfrequenten Bereich des Spektrums vorhandene vibronische Progression ebenfalls von Interesse. Im Fall der nicht-resonanten Anregung in das vibronische Seitenband erfolgt innerhalb des Moleküls eine ultraschnelle interne Konversion in den Grundzustand des ersten elektronischen Zustands $S_{1,v'=0}$.⁸⁷ Dieser Zustand zerfällt bei geeigneter Kopplungsstärke strahlend gemäß den Franck-Condon Faktoren in das elektronische Grundzustandsniveau $S_{0,v=0}$ oder damit verbundenen höher energetischen Vibrationsniveaus $S_{0,v=n}$, wobei die Huang-Rhys Faktoren die phononische Kopplung beschreiben. Diese höheren Vibrationsniveaus führen zur vibronischen Progression und können in Einzelmolekülexperimenten durch die Überwindung der inhomogenen Ensembleverbreiterung in der Fluoreszenz identifiziert werden. Die Progression liefert einen Fingerabdruck der molekularen, optisch aktiven Schwingungsmoden, die auf dem Polymerrückgrat oder mit den Seitengruppen möglich sind.²²⁹ Außerdem beschreibt die Progression die Elektron-Phonon-Kopplung im π -konjugierten System. Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie erlaubt die hochaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie die Identifizie-

rung der optisch emissiven Moden, die zum Verständnis der spektralen Verbreiterung im Festkörper mitunter nötig sind. Die nicht-resonante Anregung in das vibronische Seitenband der Absorption des einzelnen Moleküls gestattet es zusätzlich, niederfrequente Vibrationsmoden im Phononenseitenband zu identifizieren. Bei Raman-Experimenten an π -konjugierten Polymeren bleiben diese Moden normalerweise durch die Rayleigh-Streuung des Anregelasers im Medium verborgen.²³⁰ Der Vergleich von Moden, die in Raman- und Einzelmolekülfluoreszenzexperimenten bestimmt werden, erlaubt die Zuordnung zu Schwingungsmoden auf molekularer Ebene und ermöglicht einen Rückschluß auf Beiträge zur inhomogenen Verbreiterung im Ensemble.

Für eine derartige Studie ist es nötig, ein rauscharmes Fluoreszenzspektrum eines Moleküls zu betrachten, um auch schwache Moden identifizierbar zu machen. Jedoch kann die detektierte Signalstärke aufgrund der geringen Photonenemission eines Moleküls im Vergleich zum Hintergrund- und Detektionsrauschen nicht beliebig optimiert werden. Das Rauschen kann aber dadurch vermindert werden, indem alle Spektren einer Sequenz summiert und von der spektralen Diffusion bestmöglich bereinigt werden. Die Reinigung von der spektralen Diffusion gelingt dadurch, indem von jedem Spektrum vor der Summation das Energiemaximum abgezogen wird. Mit dieser Methode sind Verhältnisse von Signal-zu-Rauschen von 100:1 erreichbar. Die Schärfe der vibronischen Progression nimmt in den Summenspektren zu und verbessert sich zunehmend mit der Anzahl der berücksichtigten Spektren. Eine leistungsfähigere Methode der Rauschentfernung, vorgestellt von Hofmann et al.,²⁰³ teilt die Spektren eines Moleküls zusätzlich in Klassen beruhend auf spektralen Ähnlichkeiten ein. Dies setzt jedoch eine große Anzahl an Spektren (> 5000) voraus. Innerhalb einer Klasse wird ebenso das Summenspektrum gebildet, wodurch eine Rauschminderung erreicht wird.

In Abbildung 4.12 ist das Tieftemperatur-Ensemblespektrum eines verdünnten MeLPPP-Films in Polystyrol und von drei einzelnen MeLPPP Chromophoren im Bereich der vibronischen Progression gezeigt. Für diese Spektren wurde das beschriebene Verfahren angewandt. Die NPL ist für jedes Spektrum auf den energetischen Nullpunkt gesetzt. Das erlaubt einen direkten Vergleich der Moden der verschiedenen Moleküle. Diesen Spektren gegenübergestellt ist das in halblogarithmischer Auftragung dargestellte Raman-Spektrum des MeLPPP-Films, das bei Raumtemperatur aufgenommen wurde und den tabellierten Literaturwerten entspricht.¹⁸⁰ Bei den Einzelmolekülspektren treten die Vibrationsmoden bei $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ und

bei $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ am stärksten hervor. Diese entsprechen den zwei C=C Streckschwingungen der Inter- und Intraring-Mode.^{21,61} Im inhomogen verbreiterten Fluoreszenzspektrum des Ensembles sind Entsprechungen davon erkennbar.

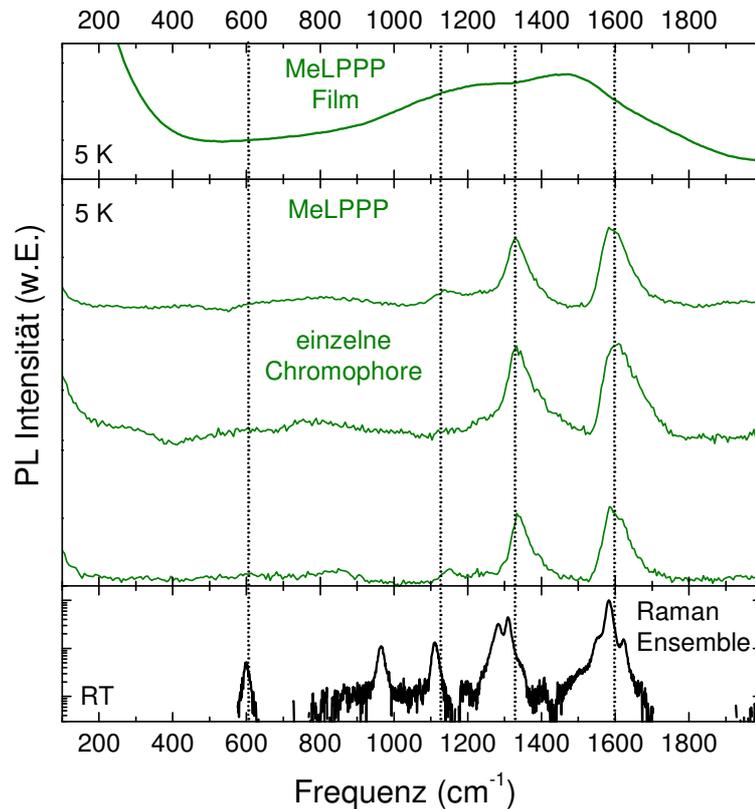


Abbildung 4.12: Gegenüberstellung von MeLPPP Fluoreszenzspektren eines verdünnten Ensemblefilms (1:1000) in Polystyrol und von drei Einzelmolekülspektren jeweils bei 5 K mit dem Raman-Filmspektrum bei Raumtemperatur zur Untersuchung optisch aktiver Vibrationsmoden. Die Null-Phonon-Linie (nicht gezeigt) ist auf den Ursprung der x-Achse gesetzt. Die Raman-Spektren wurden in Kooperation mit Dr. D. Lidzey, Dr. A. Cadby und R. Dean an der Universität Sheffield, UK, aufgenommen.

Neben diesen zwei ausgeprägten Moden existiert bei 1110 cm^{-1} noch eine schwache Mode, die nicht in allen Einzelmolekülspektren hervortritt. Im Raman-Spektrum des MeLPPP Ensembles können ähnliche Moden identifiziert werden. Die Moden bei 600 und 962 cm^{-1} finden hier keine Übereinstimmungen im Einzelmolekülspektrum. Müller et al.⁶¹ zeigten, daß bei schmalbandiger Anregung bei $457,8 \text{ nm}$ nahe des Absorptionsmaximums von MeLPPP auch die Mode bei 600 cm^{-1} identifiziert werden kann. Dies gelingt wegen der deutlichen Steigerung der Fluoreszenzintensität durch die nahezu resonante Anregung, was auch optisch gering ankoppelnde Schwingungsmoden in der Fluoreszenz sichtbar macht. Im Bereich der

Phononenseitenbande der NPL sind ferner keine niederfrequenten Moden identifizierbar (Daten nicht gezeigt), was auch Müller et al.^{23,61} bestätigten. Die gute Übereinstimmung des Raman-Spektrums mit den Einzelmolekülspektren zeigt, daß die Ankopplung der einzelnen Schwingungsmoden vergleichbar bis auf kleine Schwankungen in der Ankopplungsstärke ist. Aus wenigen Einzelmolekülspektren kann das Ensemblespektrum unter Berücksichtigung der statischen und dynamischen Unordnung rekonstruiert werden.²³

Ein ähnlicher Vergleich der optisch emissiven Schwingungsmoden mit den Raman-Moden ist auch für MEH-PPV möglich. Dazu ist in Abbildung 4.13 ein breites Einzelmolekülspektrum eines MEH-PPVs, das der Emission eines Aggregats entspricht, vier Einzelmolekülspektren bei 5 K gegenübergestellt.

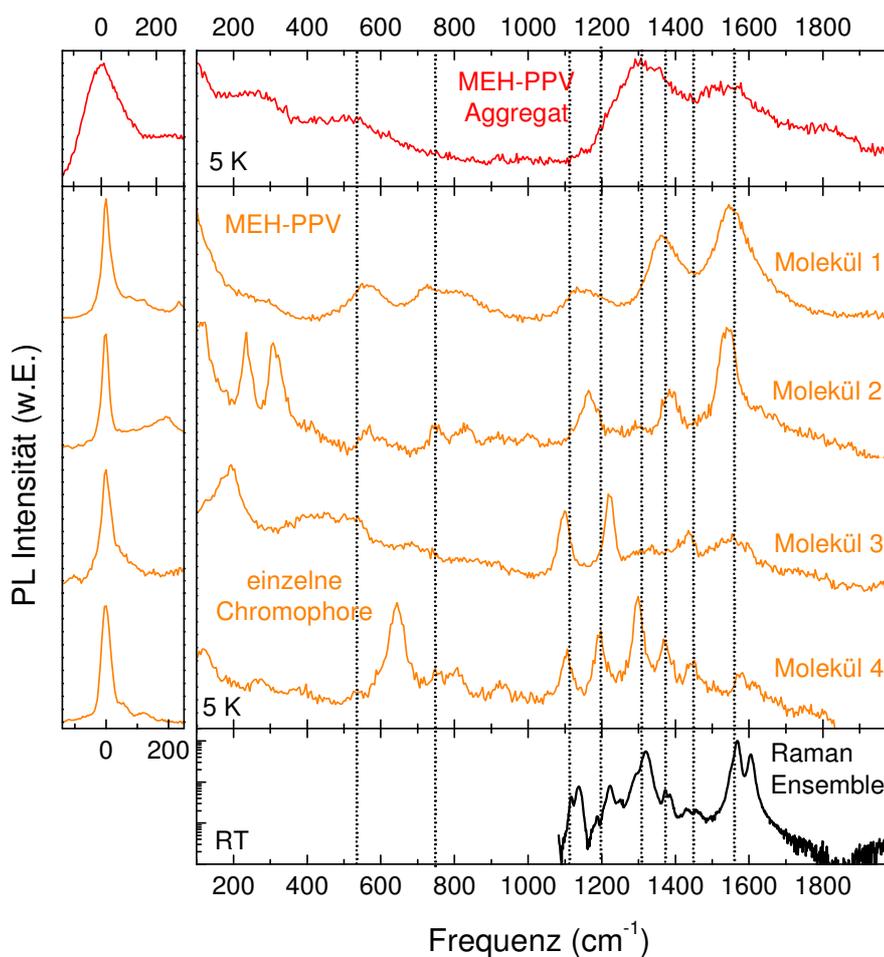


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung von MEH-PPV Fluoreszenzspektren eines Aggregats bei 5 K und dreier Einzelmolekülspektren bei 5 K mit dem Raman-Filmspektrum bei Raumtemperatur zur Untersuchung von Vibrationsmoden. Die Null-Phonon-Linie ist auf den energetischen Nullpunkt verschoben. Die Raman-Spektren wurden in einer Kooperation an der Universität Sheffield, UK, aufgenommen.

Das zugehörige Raumtemperatur Raman-Spektrum eines MEH-PPV Films ist in halblogarithmischer Darstellung abgebildet. Das Raman-Spektrum zeigt im Vergleich zum MeLPPP Spektrum eine weit größere Anzahl an optisch aktiver Moden. Die Spektren sind so aufeinander verschoben, daß die NPLen auf dem energetischen Nullpunkt liegen. Die Einzelchromophorspektren haben eine unterschiedliche Anzahl an Moden, die in spektraler Position, Linienbreite und Intensität variieren. Gemeinsam ist allen Spektren eine Häufung der Moden im Bereich von 1150 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} . Vor allem bei 1560 , 1310 , 1200 und 1100 cm^{-1} sind vergleichbare Moden, angedeutet durch die gestrichelte Linie, feststellbar. Besonders Molekül 4 zeigt große Parallelen zum Raman-Spektrum. Beim Aggregat gibt es eine geringere Anzahl an Moden, die in einem breiten Spektrum verschwimmen. Auch beim Vergleich mit den Raman-Moden des Ensembles gibt es Übereinstimmungen.

Generell ist feststellbar, daß nicht jede Raman-Mode in der Einzelmolekülfluoreszenz eines Moleküls repräsentiert ist. Diese Feststellung wird auch in Ensemblemessungen beschrieben.²³¹ Aber auch innerhalb der Moden, die in der Einzelmolekülfluoreszenz registriert werden, ändern sich Ausprägung, spektrale Position und auch Anzahl. Das zeigt, daß bei MEH-PPV die Ankopplung der Moden von Molekül zu Molekül unterschiedlich ist. Das führt zu einer merklichen statischen Unordnung der vibronischen Progression, die erheblich stärker bei MEH-PPV ausgeprägt ist als bei MeLPPP. Bei MeLPPP ist die Unordnung hauptsächlich gegeben durch leicht unterschiedliche energetische Positionen der Moden relativ zur NPL. Bei MEH-PPV existiert ein weiterer Beitrag, der auf der stark schwankenden Kopplung der einzelnen Moden beruht. In der Summe äußert sich das in einer größeren statischen Unordnung der vibronischen Progression bei MEH-PPV, die sich in einer größeren inhomogenen Verbreiterung des MEH-PPV Ensembles im Vergleich zu MeLPPP niederschlägt.

In Tabelle 4.1 sind die gemessenen spektralen Maxima von MEH-PPV aus den Einzelmolekülexperimenten und dem Raman-Experiment zusammengefaßt. Die Maxima werden mit bekannten PPV-Schwingungsmoden aus der Literatur in Zusammenhang gesetzt. Das erlaubt vor allem die Identifikation der Hauptmoden, wobei sich die Gegenüberstellung in dieser Tabelle nur auf einen Vergleich der Modenenergien bezieht. Aufgrund der energetischen Streuung der weiteren Moden ist eine weitere Zuordnung schwierig und spekulativ.

Tabelle 4.1: Identifizierte Vibrationsmoden einzelner MEH-PPV Moleküle und gemessene Raman-Moden aus Abbildung 4.13 mit Zuordnung und Bestimmung der Moden anhand von Literaturwerten.

Aggregat (cm ⁻¹)	Molekül 1 (cm ⁻¹)	Molekül 2 (cm ⁻¹)	Molekül 3 (cm ⁻¹)	Molekül 4 (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Literaturwerte und Beschreibung der Mode (cm ⁻¹)
		74		62		
		119		118		
258		235	192			
		307		267		
505	558	566	522			555 C-H und C-C Ring Verbiegung aus der Ebene ²³²
				643		
	725	741	683	752		
	804	832		804		
		1001		928		
	1146		1097	1104	1116 1136	1108 C-H Vinyl Biegung in der Ebene ²³²
		1183	1221	1192	1187 1221	1174 C-C Streckschw. und C-H Biegung des Phenyls ²²⁴
					1251	
1300		1292	1333	1298	1320	1330 C=C Streckschw. und C-H Biegung des Vinyls ²²⁴
1346	1359	1389		1371	1373 1384	
			1432	1484	1432 1455	
1505						
1565	1547	1542	1557	1577	1568	1550 C=C Streckschw. des Phenylrings ²²⁴ 1586 C-C Streckschw. des Phenylrings ²²⁴
1804					1604	

Auffallend ist bei genauer Betrachtung des niederenergetischen Ausläufers der NPL des MEH-PPVs, daß auch in diesem Bereich diskrete Moden bei manchen Molekülen auftreten. Diese befinden sich bei $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ und 120 cm^{-1} . Solch niederfrequente Moden stehen eventuell mit Torsionsmoden in Zusammenhang,¹⁸² die im planarisierten MeLPPP fehlen. Bei MeLPPP liegen unterhalb von 600 cm^{-1} keine Moden vor. Ursächlich hierfür wird wiederum die unterschiedliche Flexibilität der Polymerrückgrate sein, die wahrscheinlich bei MEH-PPV auch optisch aktive Torsionsmoden erlaubt. Welche Torsionen zu diesen Moden führen, ist unklar. Bisher gibt es für Moden unterhalb von 150 cm^{-1} keine Entsprechungen bei Polymeren in der Literatur. Am wahrscheinlichsten sind Moden der Phyleneinheit, die diese aus der Ebene des Rückgrats drehen.¹⁸²

Neben der Bestimmung der optisch aktiven Moden, können auch Rückschlüsse auf die Lebensdauer der vibronischen Zustände des Grundzustands gezogen werden. In der Einzelmolekülfluoreszenz wird die Emission von $S_{1,v=0}$ in ein vibronisches Niveau von $S_{0,v=n}$ betrachtet. Aus der Linienbreite, die wie bei der NPL im schmalsten Fall bei 20 cm^{-1} ($\sim 2,6 \text{ meV}$) liegt (vergleiche Molekül 4), kann eine untere Abschätzung der vibronischen Lebensdauer von $\tau \sim 2\hbar/2,6 \text{ meV} \sim 500 \text{ fs}$ getroffen werden. Auch hier ist dies nur eine Abschätzung, da die vibronische Progression durch die spektrale Diffusion und die PSB verbreitert ist. Die Abschätzung steht in Übereinstimmung mit direkten Messungen der vibronischen Lebensdauer des Grundzustandes durch Anregung der infrarot-aktiven Moden.²³³ Wells et al.²³³ schlossen in diesen Experimenten an π -konjugierten Polymeren auf Lebensdauern von bis zu 8 ps. Auch Lanzani et al.²³⁴ berichteten von Dauern im Bereich von 1 ps. Aus dem spiegelbildlichen Verhalten von Absorptions- und Emissionsspektrum der konjugierten Systeme (vgl. Abbildung 2.5) kann vermutet werden, daß die vibronische Relaxation innerhalb der verschiedenen elektronischen Niveaus vergleichbar sein sollte. Bisher wurde im angeregten Zustand die Relaxation als ein sehr schneller Vorgang auf einer Zeitskala unterhalb von 100 fs beschrieben.⁸⁷ Mit dieser kurzen Zeitspanne wurde erklärt, warum keine Emission von höheren vibronischen Zuständen möglich ist. Jedoch wird seit kurzem auch von Relaxationszeiten in π -konjugierten Systemen im angeregten Zustand von bis zu 1 ps berichtet,^{234,235} die ein derartiges globales Bild in Frage stellen. Setzt man die jüngsten Ergebnisse in Zusammenhang mit den hier vorliegenden Linienbreiten, so wird eine längere Lebensdauer bestätigt, falls die Schwingungskopplung im Grundzustand und angeregtem Zustand gleich ist. Wahrscheinlich ist diese Annahme für MeLPPP gerechtfertigt. MEH-PPV zeigt aber eine große strukturelle Relaxation, die zu einem Unterschied in der Schwingungskopplung führen kann. In weiteren Untersuchungen muß geklärt werden, ob das vibronische Relaxationsverhalten in den verschiedenen elektronischen Zustände gleich schnell ist und inwieweit Materialeigenschaften berücksichtigt werden müssen.

4.2 Abzählen einzelner Chromophore auf einem Molekül

Bisher wurden in dieser Arbeit einzelne Chromophore auf Polymermolekülen diskutiert. Dafür wurden speziell Moleküle ausgewählt, die nur eine Hauptemissionsbande zeigen. Jedoch sind in diesen Makromolekülen, wie Müller et al.¹⁰⁵ an MeLPPP zeigen konnten, auch mehrere Emissionsbanden im Bereich der NPL identifizierbar, die einer multichromophorischen Emission zugeschrieben wurden. Die Chromophore resultieren aus Unterbrechungen der π -Konjugation durch strukturelle oder chemische Defekte entlang des Polymerrückgrats.²⁰ Die Anzahl der Chromophore ist abhängig von der Länge des konjugierten Moleküls, was in dieser Arbeit durch Verwendung unterschiedlicher Molekulargewichte erstmalig gezeigt wird. Neben der daraus ableitbaren Chromophorlänge, die als Konjugationslänge beschrieben wird, zeigt sich bei dem Vergleich der Einzelchromophoremmission mit der Fluoreszenz eines in der Monomerstruktur identischen Oligomers, daß die Exzitongröße auf dem Chromophor wesentlich kleiner ausfällt als die Konjugationslänge.

4.2.1 Konjugationslänge eines Chromophors bei LPPP

In diesem Abschnitt wird an multichromophorischen MeLPPP-Molekülen die Chromophorlänge, die so genannte Konjugationslänge bestimmt. Dazu werden unterschiedlich lange π -konjugierte MeLPPP-Moleküle breitbandig bei 426 nm angeregt und deren Einzel-molekülfluoreszenz vermessen. Die Länge der konjugierten Polymermoleküle ist durch das Molekulargewicht M_N abschätzbar. Bei M_N handelt es sich um einen gemittelten Wert, dessen Streuung über die Polydispersität PD gegeben ist (Kapitel 3.1). Anhand des Molekulargewichts kann bei dem wohldefinierten leiterartigen Polymer die Anzahl der Wiederholeinheiten n nach Gleichung (3.1) bestimmt werden. n ist ein Maß der Moleküllänge. Die relativ kleine PD führt zu einer geringen Streuung, so daß auch die Moleküllänge keine große Verteilung zeigt. Es sei hier angemerkt, daß die unterschiedlich langen MeLPPP Moleküle in der Fluoreszenzlebensdauer des Ensembles, der Ensemblefluoreszenz und -absorption kaum voneinander abweichen (siehe Kapitel 3.1). In Tabelle 4.2 sind die Gewichtsdaten M_N der verwendeten π -konjugierten Materialien mit den dazugehörigen PD en, den Monomergewichten M_{Mono} und der errechneten durchschnittlichen Anzahl an Wiederholeinheiten n aufgeführt.

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung des durchschnittlichen Molekulargewichts M_N , der Polydispersität PD , des Monomergewichts M_{Mono} und der daraus nach Gleichung (3.1) errechneten durchschnittlichen Monomeranzahl der leiterartigen Polymere und des Undekamers.

Molekül	M_N (Da)	PD	M_{Mono} (Da)	Wiederholeinheiten n
MeLPPP	25000	1,82	804	31
MeLPPP	42200	4,70	804	52
PhLPPP	65700	3,50	952	69
MeLPPP	66500	3,70	804	83
Undekamer	4116	1,00	749	5,5

Die Abbildung 4.14 zeigt drei typische Fluoreszenzspektren unterschiedlich langer MeLPPP Moleküle bei 5 K im Bereich der NPL bei 460 nm. Das kurzkettige Molekül mit ~ 31 Wiederholeinheiten hat ein deutliches Fluoreszenzmaximum, was der Fluoreszenz eines Chromophors, wie es in Kapitel 4.1.1 diskutiert ist, entspricht. Mit Zunahme der Wiederholeinheiten auf ~ 52 erhöht sich die Anzahl der Fluoreszenzmaxima auf zwei. Bei ~ 83 Wiederholeinheiten wird das aufgezeichnete Spektrum zunehmend komplex und zeigt vier bis fünf Maxima. Die Linienbreite der Maxima ist mit der Breite der Einzelchromophoremmission des kurzkettigen Polymers vergleichbar. Die eingepaßte gestrichelte schwarze Linie, die dem Spektrum des kurzkettigen MeLPPPs entspricht, deutet dies an.

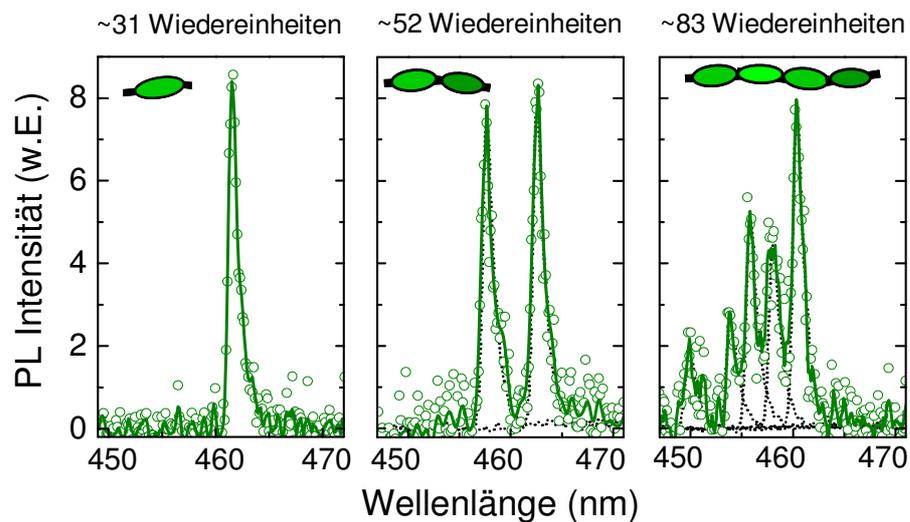


Abbildung 4.14: Typische MeLPPP Spektren einzelner unterschiedlich langer Moleküle bei 5 K. Die Länge ist über die Anzahl der Wiederholeinheiten des zugrunde liegenden Monomers gegeben. Mit Zunahme der Zahl der Wiederholeinheiten (von links nach rechts) nimmt die Komplexität, das heißt die Anzahl der Maxima zu. Das Spektrum des kurzkettigen Polymers ist jeweils gestrichelt in die Maxima der anderen Spektren durch Anpassen der Intensität eingezeichnet.

Müller et al.¹⁰⁵ zeigten in polarisationsabhängigen Messungen, daß es Unterschiede in der Polarisations Ebene solcher Fluoreszenzmaxima gibt. Zugeschrieben werden die damit verbundenen unterschiedlichen Dipolorientierungen der Existenz individueller Chromophore auf dem π -konjugierten Molekül. Die Maxima können auch hier einzelnen emittierenden Chromophoren zugeschrieben werden. Dieses Bild ist auch konsistent mit der Beobachtung, daß bei MeLPPP keine Sprungweiten der spektralen Diffusion in der Größe des energetischen Abstands der zwei Maxima in Abbildung 4.14 im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurden.

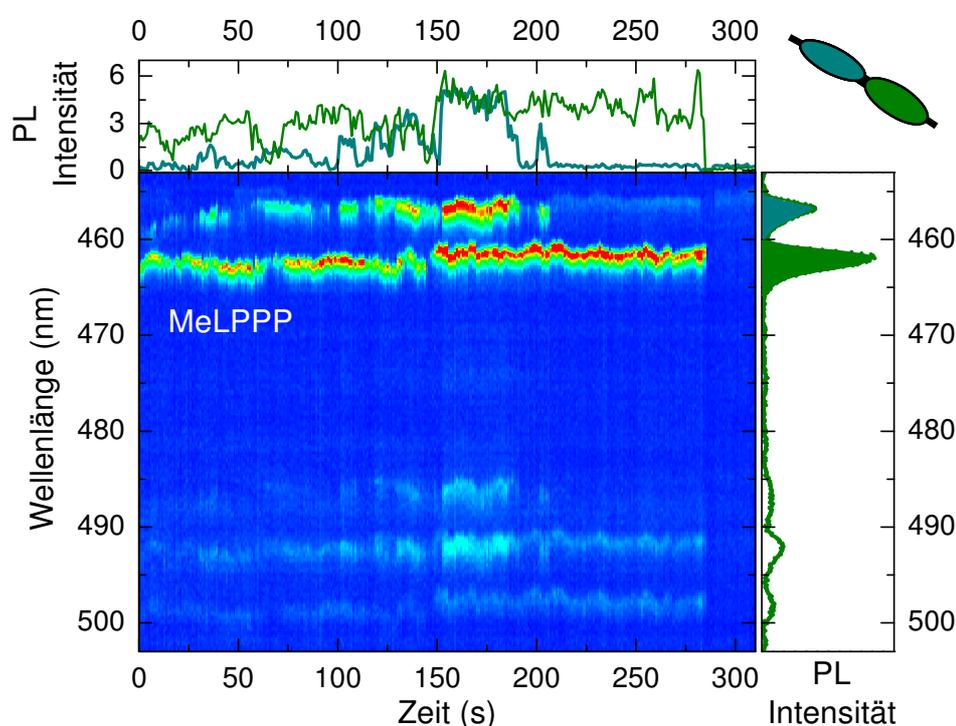


Abbildung 4.15: Zeitabhängiges, multichromophorisches Spektrum eines MeLPPP Moleküls bei 5 K mit zwei Chromophoren. Rechts ist das zeitlich integrierte Spektrum abgebildet. Farblich gefüllt sind die zwei spektralen Bereiche der Chromophore, die einzeln in ihrer zeitabhängigen Fluoreszenzintensität oben aufgeführt sind.

Abbildung 4.15 illustriert dies am Beispiel eines zwei-chromophorischen MeLPPP-Moleküls mit ~ 52 Wiederholeinheiten. Das Spektrum bei 5 K zeigt zwei Hauptemissionsbanden bei 452 nm und 462 nm. Bei ~ 490 nm ist die vibronische Progression erkennbar, die sich ebenso aufteilt. Die Fluoreszenzintensität der zwei Maxima fluktuiert, ohne aber eine Korrelation zu zeigen. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten erlischt die Fluoreszenz nahezu vollständig. Das Band bei 452 nm liefert noch ein schwaches Fluoreszenzsignal nach 180 Sekunden. Jedes der Maxima zeigt jeweils eine unabhängige spektrale Diffusion zu größeren und kleineren Wel-

lenlängen, die der in Kapitel 4.1.2.1 dargestellten Diffusion einzelner Chromophore gleicht. Auch hier weisen alle aufgeführten Merkmale auf die parallele Emission zweier unabhängiger Chromophore hin, was in zukünftigen Photonenkoinzidenzexperimenten in Detail bewiesen werden kann. Vor allem die unterschiedlichen Zeitpunkte des Chromophorbleichens zeigen, daß es sich um zwei einzelne, unabhängige Emittter handelt.

Durch das Studium von Molekülen aus verschiedenen Längenverteilungen kann die Abhängigkeit der durchschnittlichen Chromophoranzahl von der mittleren Moleküllänge bestimmt werden. Das ist in Abbildung 4.16 für vier Moleküllängen gezeigt. Mit zunehmender Länge nimmt linear die durchschnittliche Anzahl der Chromophore, die durch die Zahl der Fluoreszenzmaxima gegeben ist, zu. Für die Ermittlung dieser Abhängigkeit wurden 141 Einzelmolekülspektren herangezogen. Dabei wurde jeweils die größte registrierte Anzahl an Maxima während einer Meßsequenz an einem Molekül zur Bestimmung der Chromophoranzahl herangezogen. Der Datenpunkt der Polymere mit durchschnittlich 69 Wiederholeinheiten stammt von phenyl-substituiertem PhLPPP,⁶² dessen Polymerrückgrat identisch zu MeLPPP ist und in der Fluoreszenz auf Einzelmolekülebene keine Unterschiede zu MeLPPP aufweist.

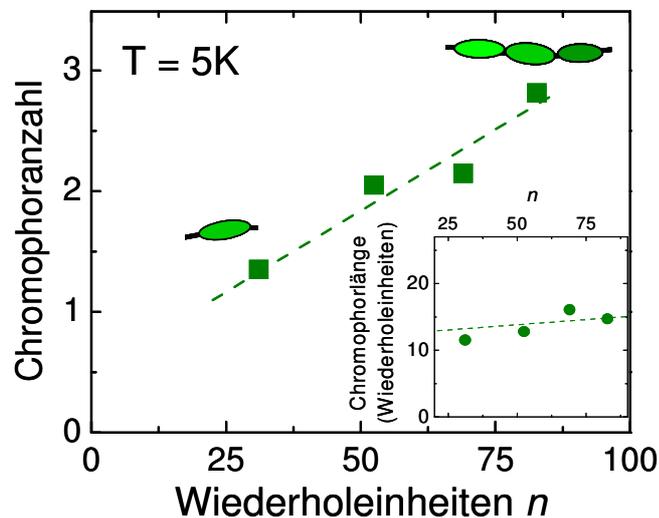


Abbildung 4.16: Variation der durchschnittlichen Fluoreszenzmaxima (Chromophoranzahl) von einzelnen MeLPPP Molekülen mit der mittleren Anzahl der Wiederholeinheiten n . Die eingezeichnete gestrichelte Linie dient zur Illustration der nahezu linearen Abhängigkeit. Das Nebenbild zeigt die errechnete Länge eines Chromophors in Wiederholeinheiten unter Berücksichtigung, daß nur die Hälfte der Chromophore angeregt wurden.

Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von isolierten, konjugierten Segmenten auf dem Molekül durch Unterbrechungen des π -Elektronensystem steigt mit zunehmender Anzahl der

Wiederholeinheiten n . Aus dieser linearen Abhängigkeit kann folgendes empirisches Verhältnis zur Berechnung der Chromophoranzahl N_{Chromo} abgeleitet werden:

$$N_{\text{Chromo}} \approx 0,65 + 0,028 \cdot n \approx \left(4 \times 10^{-5} \pm 1,5 \times 10^{-5}\right) \frac{M_N}{[Da]} \quad (3.9)$$

n muß dabei größer als 12 sein. Die Ursache für die Unterbrechungen sind chemische Defekte, die in Zusammenhang mit kovalenten Kettenverzweigungen einzelner querverbundener konjugierter Segmente stehen, die während der Polymer-Synthese gebildet werden.^{105,i} Neben diesen können auch strukturelle Defekte auf der Polymerkette oder starke Verbiegung des Polymerrückgrats zu Brüchen der π -Konjugation führen. Aus den zugrundeliegenden Datenwerten von Abbildung 4.16 ist die durchschnittliche Länge eines Chromophors auf dem Polymerrückgrat abschätzbar. Das Ergebnis ist im Kleinbild dargestellt. Bei einer Länge von beispielsweise 31 Wiederholeinheiten ergeben sich im Schnitt 1,4 Chromophore, was 23 Wiederholeinheiten pro Chromophor entspricht. Diese Chromophorlänge beschreibt die Konjugationslänge, über die das π -Elektronensystem delokalisiert ist. Jedoch ist in der Berechnung noch nicht berücksichtigt, daß durch den linear polarisierten Anregelaser nicht notwendigerweise alle vorhandenen Chromophore angeregt werden, falls Chromophore zur Anregepolarisationsrichtung senkrecht stehen.¹⁰⁵ Um diesem Sachverhalt gerecht zu werden, wird veranschlagt, daß im schlechtesten Fall nur die Hälfte der tatsächlich vorhandenen Chromophore zur Fluoreszenz beitragen. Aus dieser vorsichtigen Überlegung kann eine minimale Chromophorlänge von ~ 12 Wiederholeinheiten abgeschätzt werden. Analog gilt die Abschätzung für die weiteren Polymerlängen, wie es die Ergebnisse im Nebenbild der Abbildung 4.16 zeigen.

4.2.2 Abmessen der Exzitongröße bei LPPP

Neben der abgeschätzten Konjugationslänge von mindestens 12 Wiederholeinheiten läßt sich mit Hilfe eines Modelloligomers, dessen chemische Rückgratstruktur der des Leiterpolymers entspricht, die Exzitongröße auf der Polymerkette ermitteln. Interessant ist diese Betrachtung, da die Exzitongröße im Vergleich zur Konjugationslänge sehr unterschiedlich sein kann, wie

ⁱ nach Angaben von Prof. Dr. Ullrich Scherf

es im Fall des defekt-freien Polydiazetylen gezeigt wurde.¹²⁴⁻¹²⁶ Für einen derartigen Vergleich ist ein Anpassen der Oligomerlänge an die Exzitongröße des π -konjugierten Polymers entscheidend. Im Fall des Oligomers ist die Exzitongröße bzw. Delokalisierung durch die Länge des Moleküls selbst gegeben, was mit der Beschränkung (*engl.* confinement) eines Ladungsträgers in einem Potentialtopf vergleichbar ist. Im Fall des konjugierten Polymers sind die Ladungsträger nicht beschränkt. Jedoch existiert eine endliche Exzitongröße durch coulombische Kräfte, sowie durch eine Phonon-unterstützte Selbstlokalisierung.¹²² Experimentell wird dieses Anpassen der Oligomerlänge an die polymerische Exzitongröße durch chemische Synthese eines Oligomers ausreichender Länge gewährleistet, dessen spektrales Absorptions- und Emissionsverhalten mit dem des Polymers vergleichbar ist. In der Gruppe von Prof. Klaus Müllen am MPI Mainz gelang es, ein derart langes Oligomer mit identischer Rückgratstruktur im Vergleich zum Polymer zu synthetisieren. Die Länge des Oligomers ist mit 11 Phenylringen gegeben, was 5,5 Wiederholeinheiten des MeLPPP Polymers entspricht.

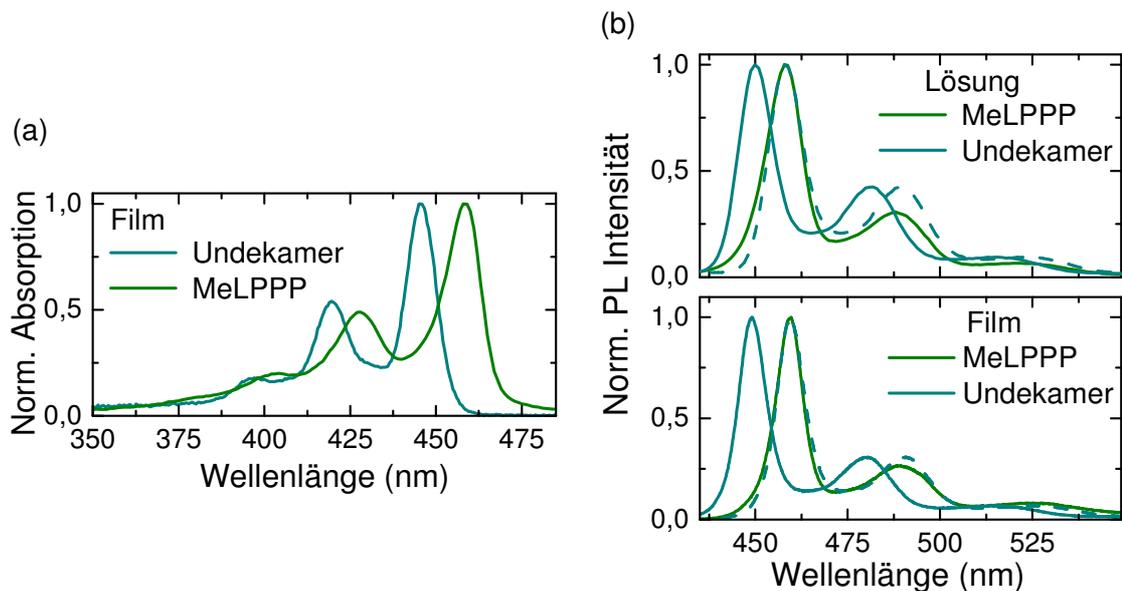


Abbildung 4.17: (a) Absorptionsspektrum eines MeLPPP-Films ($M_N = 25$ kDa) und eines Undekamer-Films bei Raumtemperatur. (b) Fluoreszenzspektrum von Undekamer und MeLPPP im Festkörper und gelöst in Toluol bei Raumtemperatur. Gestrichelt eingezeichnet ist das Undekamerspektrum, das dem Polymerspektrum überlagert ist.

In Abbildung 4.17 sind sowohl die Ensemble-Absorptionsspektren der Filme dieser zwei Systeme als auch die Ensemble-Fluoreszenzspektren in Toluol-Lösung und im Festkörper bei Raumtemperatur gezeigt. Das Undekamerspektrum ist in der Absorption um ~ 10 nm bzw. in der Fluoreszenz um ~ 8 nm blauverschoben. Verschiebt man das Fluoreszenzspektrum des

monodispersen Undekamers auf das Polymerspektrum des kurzkettigen MeLPPPs ($M_N \sim 25$ kDa), wie es mit den gestrichelten Linien angedeutet ist, so ist eine nahezu identische Kurvenform beschrieben. Generell kann festgestellt werden, daß eine große Ähnlichkeit zwischen den Undekamerspektren und den Polymerspektren besteht. Das ist zunächst überraschend, da das Undekamer monodispers ist und somit nicht in unterschiedlichen Konjugationslängen vorliegt. Bisher ist die inhomogene Breite des Polymerspektrums im Ensemble auf unterschiedliche Konjugationslängen bzw. Exzitongrößen zurückgeführt worden.¹⁹ Diese Annahme scheint nicht pauschal gültig zu sein. Auch wenn die spektrale Position des Undekamers nicht vollständig mit dem Polymer übereinstimmt, so besteht dennoch ein spektraler Überlapp. Vor allem wenn in Betracht gezogen wird, daß bei MeLPPP-Filmen durch Exzitonmigration besonders niederenergetische Zustände emittieren, was zu einer Rotverschiebung des Spektrums führt. Dieser Vorgang sollte beim Polymerfilm wesentlich ausgeprägter sein.

Um den *intermolekularen* Energietransfer auszuschließen und den *intramolekularen* Transfer teilweise zu unterdrücken,²⁴ kann in Tieftemperatur-Einzelmolekülexperimenten die Ähnlichkeit in der Fluoreszenz der zwei Systeme näher dargelegt werden. Dazu ist in Abbildung 4.18 ein Vergleich zweier typischer Einzelmolekülspektren des monodispersen Undekamers und des kurzkettigen Polymers ($M_N \approx 25$ kDa) bei 5 K gezeigt. Die Moleküle wurden jeweils in Polystyrol eingebettet. Die gepunkteten Linien zeigen Tieftemperatur-Spektren der Ensemblefilme, die jeweils in Polystyrol auf 10^{-4} g/g verdünnt sind. Das spektrale Maximum des Undekamer-Ensembles ist um ~ 10 nm gegenüber dem MeLPPP blauverschoben. Bei MeLPPP hat das Ensemblespektrum eine lange hochenergetische Schulter unterhalb 460 nm, die spektral Überlapp mit dem Undekamer findet. Diese Schulter tritt erst bei tiefen Temperaturen hervor und resultiert aus einer Unterbrechung des intramolekularen Energietransfers durch einen reduzierten spektralen Überlapp der Emission bzw. Absorption benachbarter Einheiten.²⁴ Die Einzelmolekülspektren zeigen schmale Fluoreszenzlinien mit Halbwertsbreiten von $\sim 1 - 2$ nm und je einem klaren Maximum, das der NPL entspricht. Das Undekamer besitzt ebenso wie das Polymer eine diskrete vibronische Progression, die bei 485 nm in zwei Moden geteilt ist. Es existieren Einzelmolekülspektren beider Molekülarten, deren NPL nicht unterscheidbar sind, wie Abbildung 4.18(b) zeigt. Ein Undekamer-molekül kann also die

Emission eines Polymermoleküls beschreiben, obwohl das Undekamer wesentlich kürzer als das Polymer ist.

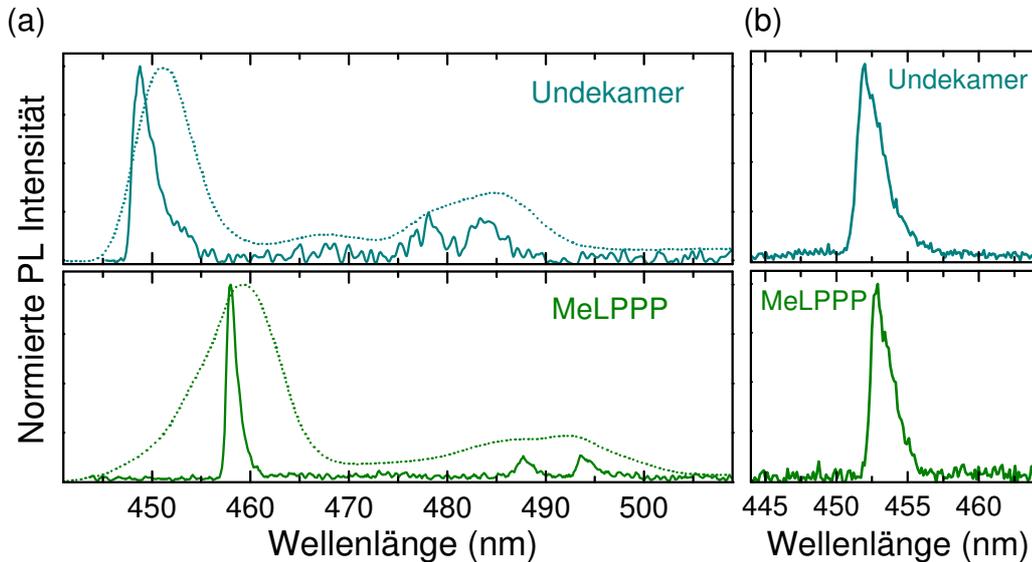


Abbildung 4.18: Vergleich von Einzelmolekülspektren des kurzkettingen MeLPPPs ($M_N \approx 25$ kDa) mit dem Undekamer bei 5 K. **(a)** Die gestrichelten Spektren entsprechen der Ensemblefluoreszenz der untersuchten Systeme, die in Polystyrol auf 10^{-4} g/g verdünnt sind. **(b)** zeigt zwei kaum unterscheidbare Einzelmolekülspektren der zwei Systeme.

Mit Hilfe einer statistischen Auswertung der spektralen Fluoreszenzpositionen und der Halbwertsbreiten von insgesamt 161 Polymer- und Undekamermolekülen in Abbildung 4.19 wird die Ähnlichkeit in der Emission weiter darlegt. Die Histogramme der Fluoreszenzmaxima entsprechen jeweils den Tieftemperaturspektren der verdünnten Ensemblefilme, die durch die eingezeichnete Linie abgebildet sind. Die Linienbreite des Undekamer-Einzelmolekülspektrums ist im Schnitt doppelt so groß wie die des Polymer-Einzelmolekülspektrums. Jedoch existiert ein Überlapp zwischen Polymer- und Undekamerhistogramm, was auch in Abbildung 4.18(b) an den nahezu ununterscheidbaren Spektren gezeigt wird. Das veranschaulicht weiter, daß die emittierende Einheit für beide Molekülarten identisch sein kann. Es sei darauf hingewiesen, daß trotz der größeren durchschnittlichen Linienbreite der Undekameremission im Vergleich zum kurzkettingen Polymer die Verteilung der Maximapositionen deutlich schmaler ist. Das ist eine direkte Konsequenz der Monodispersität des Oligomers. Hingegen lassen die identischen Linienbreiten der Ensemblespektren bei Raumtemperatur, wie in Abbildung 4.17 ersichtlich, keinen Rückschluß auf die Unordnung des Polymersystems zu.

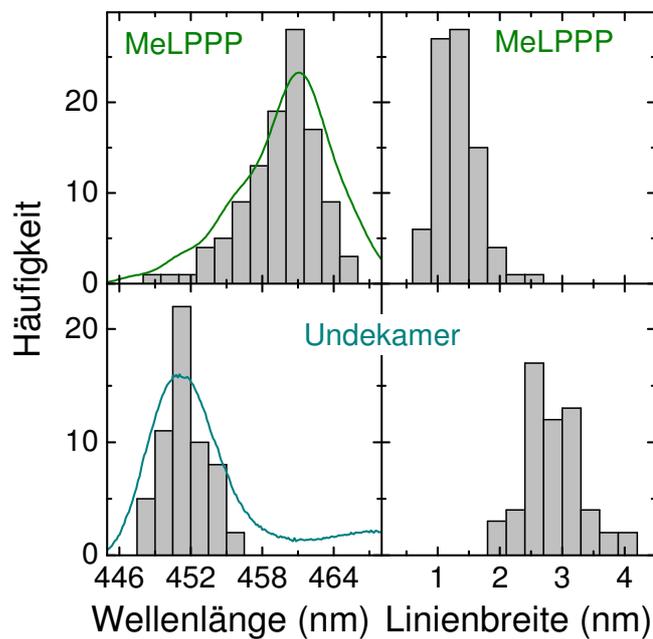


Abbildung 4.19: Verteilung der Fluoreszenzmaxima und Linienbreiten des kurzketigen Polymers ($M_N \approx 25$ kDa) und des Undekamers. In der Verteilung der Energien ist jeweils das Tieftemperaturspektrum eines in Polystyrol auf 10^{-4} g/g verdünnten Ensemblefilms eingezeichnet.

Offensichtlich genügen Kettensegmente mit 11 Phenylringen, das sind 5,5 Wiederholeinheiten, um die emittierende Einheit des Chromophors darstellen zu können. Tatsächlich liegt die experimentell abgeschätzte durchschnittliche Chromophorlänge bei mindestens 12 Wiederholeinheiten (siehe Kapitel 4.2.1). Wie zuvor dargestellt, zeigen längere Kettensegmente des MeLPPPs eine multichromophorische Emission. Dabei ist die Kettenlänge gegeben durch das Polymergewicht, das wiederum die Anzahl der Chromophore angibt. Das ist in Abbildung 4.20 nochmals dargestellt, jedoch ergänzt um die Daten für das Undekamer aus den Einzelmolekülmessungen (türkise Datenpunkte). Das Undekamer zeigt immer eine Emission mit nur einem Maximum, also einer NPL. Ferner ist die durchschnittliche Fluoreszenzintensität pro Chromophor bzw. pro Undekamer gezeigt (offene Kreise). Die Fluoreszenzintensität pro Chromophor ist unabhängig von der Gesamtkettenlänge des Polymers, liegt jedoch um mehr als das Zehnfache über der des Undekamers. Diese Fluoreszenzintensität ist sowohl ein Maß für die Absorptionsstärke als auch für die Emissionseffizienz. Aufgrund der Ähnlichkeit des Materials in der chemischen Rückgratstruktur kann von einer vergleichbaren Fluoreszenzausbeute der beiden Materialien ausgegangen werden. Deshalb ist die Differenz in der Fluoreszenzintensität nur mit einem Unterschied in der Absorption

erklärbarⁱ. Die emittierende Einheit beim Polymer ist mit der Undekamergröße vergleichbar, aber der verbleibende Rest des konjugierten Segments führt offensichtlich zu einer Zunahme der Absorptionseffizienz pro Chromophor.

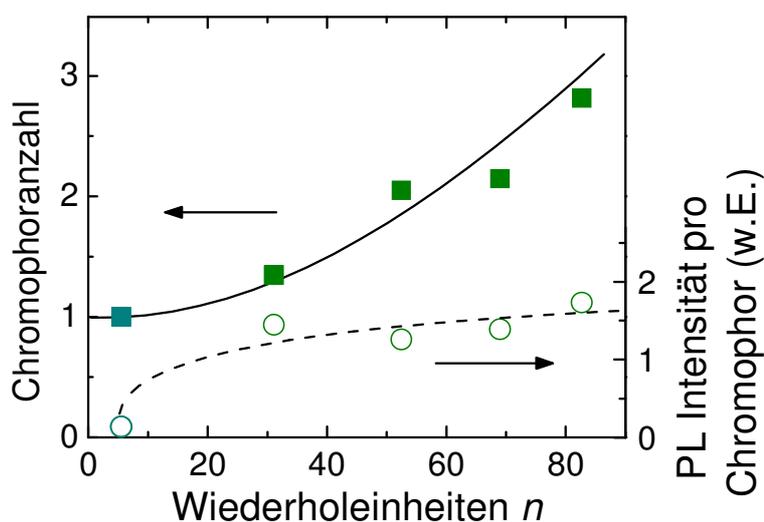


Abbildung 4.20: Variation der Zahl der durchschnittlich beobachteten Fluoreszenzmaxima mit der Kettenlänge (geschlossene Vierecke) für insgesamt 161 Moleküle. Türkis eingezeichnet ist das Undekamer mit 5,5 Wiederholeinheiten. Die offenen Kreise zeigen die durchschnittliche Intensität pro Maximum (Chromophor). Die Linie soll das Auge führen.

In zeitaufgelösten Experimenten am Ensemble kann ein derartiger Zusammenhang, der auch mit einer Zunahme der Oszillatorstärke in Verbindung steht, weiter verdeutlicht werden. In Abbildung 4.21 sind die zeitaufgelösten Photolumineszenzzerfälle von dem Undekamer und zwei verschiedenen schweren, also unterschiedlich langen Polymeren, die jeweils in Toluol gelöst sind, gezeigt (für dieses Experiment wird ein Standard Streak-Kamera Experiment zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern verwendet, das in der Promotionsarbeit von Dr. Eric Dulkeith²³⁶ näher beschrieben wird.). Das Oligomer hat eine Lebensdauer von 490 ps, wogegen beim kurz-kettigen Polymer diese Dauer auf 360 ps reduziert ist. Eine weitere Längenzunahme des Polymers auf das Zweieinhalbfache führt zu einer zusätzlichen, geringen Verkürzung der Lebensdauer um 10% auf 330 ps. Obwohl die Exzitongröße kleiner als das konjugierte Segment des Polymers ist, beeinflusst der restliche Teil des Segments die spontane Emission. Das bedeutet, daß eine Verlängerung des π -konjugierten Rückgrats zu einer

ⁱ Die Anregung erfolgt bei beiden Molekülarten jeweils nahe am Maximum des ersten vibronischen Seitenbandes, das heißt beim Polymer bei 426 nm und beim Undekamer bei 421 nm.

Zunahme der Konjugationslänge der Absorption führt, wobei die effektive Konjugationslänge der emittierenden Einheit, die Exzitongröße, unbeeinflusst bleibt. Teilweise kann dieses

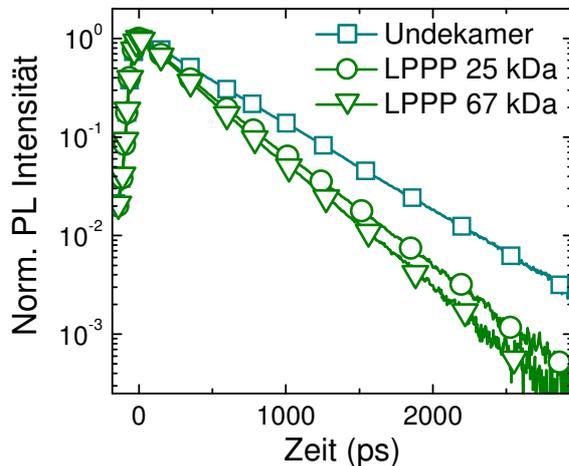


Abbildung 4.21: Die Ensemble-Fluoreszenzzerfälle des Undekamers und zwei verschieden schwerer Polymere gemessen in Toluol-Lösung mit einer Streak-Kamera.

zum Polymer. Somit spielen diese intramolekularen Energietransfereffekte eine untergeordnete Rolle. Die Konjugationslänge des Polymers muß also deutlich die Undekamerlänge überschreiten. Dagegen ist die Undekamerlänge vielmehr als Maß für die Größe der Anregung

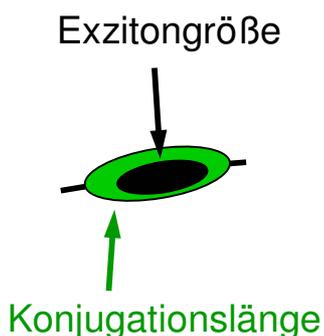


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung eines Chromophors entlang des Polymerrückgrats mit Exzitongröße und Konjugationslänge der Absorption.

im Detail gezeigt. Die Berechnungen belegen, daß sich die Exzitongröße und somit die Übergangsenergie ab einer bestimmten Kettenlänge unabhängig zur Zahl der Mo-

Verhalten mit einer effizienten Lichtsammmlung basierend auf einem ultraschnellen Energietransfer zwischen aneinandergrenzenden Chromophoren, wie Müller et al.¹⁰⁵ zeigten, erklärt werden. Ebenso ist die Anwesenheit von Singulettlöschenden Defekten zu berücksichtigen, die zu einer kettenlängenabhängigen Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer führt, wie es an Polyfluoren gezeigt wurde.¹⁰¹

Die Änderung der Lebensdauer ist bei den unterschiedlich langen Polymeren aber wesentlich geringer als vom Undekamer

zum Polymer. Somit spielen diese intramolekularen Energietransfereffekte eine untergeordnete Rolle. Die Konjugationslänge des Polymers muß also deutlich die Undekamerlänge überschreiten. Dagegen ist die Undekamerlänge vielmehr als Maß für die Größe der Anregung (also die Exzitongröße) als für die Konjugationslänge zu sehen. Bildlich wird die Situation beim Polymer in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Konjugationslänge der Absorption (grün gekennzeichnet) – die Länge innerhalb der sich das Exziton bewegen kann – muß größer sein als die jeweilige Exzitongröße (schwarz), also die räumliche Ausdehnung des Elektron-Loch Paares. Diese Möglichkeit wurde in quantenchemischen Berechnungen von Muka-

nomere verhält. Für die hier vorliegenden Resultate bedeutet dies, daß ab einer Länge von ~ 6 Wiederholeinheiten (12 Phenylringe) Coulombeffekte und eine Phonon-unterstützte Selbstlokalisierung des Exzitons so signifikant werden, daß die Exzitongröße unabhängig von der Länge des konjugierten Segments wird. Die Exzitongröße ist somit ein intrinsisches Merkmal des Polymers. Die Konjugationslänge $l_{\text{Konjugation}}$ kann die Exzitongröße l_{Exziton} deutlich überschreiten. In Kapitel 4.2.1 wurde die Konjugationslänge mit ~ 12 Wiederholeinheiten (~ 24 Phenylringen) abgeschätzt, was in etwa der doppelten Exzitongröße entspricht. Somit ist folgende vorsichtige Abschätzung für MeLPPP mit

$$l_{\text{Konjugation}} \geq 2 \cdot l_{\text{Exziton}} \quad (3.10)$$

möglich. Experimentell waren diese Größen bisher schwer zugänglich.

Betrachtet man den angeregten Zustand des Undekamers, so zeigt dieser die Natur einer molekularen Anregung, wogegen die Emission des Polymers einen exzitonischen Charakter besitzt.²² Dieser Charakter entstammt aus den kohärent gekoppelten konjugierten Monomereinheiten. Diese effektive Kopplung ist weiter ausgedehnt als die effektive örtliche Delokalisierung des angeregten Zustands. Aus der Delokalisierung resultiert eine schwächere vibronische Kopplung im Polymer als beim Undekamer, die auch in den Ensemblespektren mit einer reduzierten Intensität des Übergangs $S_{1,v'=0} \rightarrow S_{0,v=1}$ identifiziert werden kann. Molekulare Anregungen zeigen generell eine starke vibronische Kopplung. In kohärent delokalisierten Systemen, wie sie *J*-Aggregate oder hoch konjugierte Polydiazetylene darstellen, führen Anregungen zu einer schwächeren Ankopplung an die Schwingungsmoden.¹²⁴⁻¹²⁶ Des Weiteren führt eine Verlängerung des π -Elektronensystems ebenso zu einem Anstieg der Oszillatorstärke, der sich konsequenterweise auch in einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer wie bei der Superradianz zeigt. Das ist in Übereinstimmung mit den obigen experimentellen Befunden am Polymer. Die Ähnlichkeit des Undekamers mit dem Polymer erlaubt den Schluß von vergleichbaren Quanteneffizienzen, woraus resultiert, daß es kaum Unterschiede in den nicht-strahlenden Kanälen gibt. Die Beobachtungen am Ensemble sind somit konsistent mit den Ergebnissen aus den Einzelmolekülexperimenten, die das Undekamer mit unterschiedlich langen Polymeren vergleicht.

4.2.3 Auswirkung des Unterschieds in Konjugationslänge und Exzitongröße

Die Beobachtung einer größeren Konjugationslänge im Vergleich zur Exzitongröße deckt sich mit Berichten über das hochgeordnete, nahezu defektfreie Polydiazetylen.¹²⁴⁻¹²⁶ Bei Polydiazetylen liegt eine große Nichtlinearität vor, die durch ein raumfüllendes, eindimensionales Modell im Phasenraum¹²⁶ und durch ultraschnelle intramolekulare Wanderung der Anregungsenergie beschrieben wurde.¹²⁵ Die Nichtlinearität gilt als Signatur einer ausgedehnten π -Konjugation, die einhergeht mit einer begrenzten Exzitongröße.²³⁷ Ein weiteres Beispiel konjugierter Einheiten, die größer in Absorption als in der Emission sind, wird in stärker ungeordneten Materialien wie etwa dem π -konjugierten Polymer Polyfluoren beschrieben. Mit zunehmender Kettenlänge sättigt die Rotverschiebung der Emission deutlich schneller als die Rotverschiebung der Absorption.¹²⁷ Dieser Effekt, der auch teilweise auf eine strukturelle Relaxation des Polymerrückgrats zurückzuführen ist (diese ist für LPPP relativ gering⁶¹), wird auch theoretisch nachvollzogen.^{120,128}

Die Schlußfolgerung einer ausgedehnteren Konjugationslänge, die nicht mehr direkt die Emissionscharakteristik des Chromophors beeinflusst, wirft die Frage nach dem Ursprung der statischen Unordnung im Polymersystem auf. Die Unordnung ist beschrieben durch eine Verteilung von Chromophorenergien, die zu einer inhomogenen Verbreiterung des Ensembles, wie in Abbildung 4.19 dargestellt, führt. Die gängige Lehrmeinung ist, daß topologische und strukturelle Defekte zu einer Lokalisierung der Anregung führen und ähnlich zu der Beschränkung der Elektron-Wellenfunktion eines Teilchens in einem Potentialtopf die Übergangsenergie definieren. Dieses Bild ist solange richtig, wie die Länge des π -konjugierten Kettensegments gleich bzw. kleiner als die freie Exzitongröße ist. Oberhalb dieser Größe zeigen die hier vorgestellten Resultate, daß eine intrinsische Exzitongröße vorliegt, wie sie auch bei anorganischen Halbleitern bekannt ist. Der Ursprung der inhomogenen Verbreiterung des Polymerensembles ist somit etwas subtiler. Der wesentliche Beitrag, der zu unterschiedlichen Übergangsenergien führt, resultiert bei MeLPPP aus der Wechselwirkung des polymerischen Exzitons mit seinem dielektrischen Umfeld. Das Umfeld stellt die umgebende Matrix und die restliche Polymerkette mit den Seitengruppen dar. Diese Umgebung bestimmt eine effektive Energielandschaft, die von Chromophor zu Chromophor variiert und so leicht unterschiedliche Übergangsenergien bestimmt. Das Bild ist vergleichbar mit der konzeptio-

nellen Situation bei der Beschreibung der energetischen Unordnung kleiner Farbstoffmoleküle. Auch bei diesen Molekülen liegt eine vergleichsweise ähnlich große Energieverteilung vor, obwohl die Konjugationslänge durch die Molekülgröße fixiert ist.^{192,238}

Weiter wird das Bild der kleineren Exzitongröße im Vergleich zur Chromophorlänge unterstützt durch den Sachverhalt, daß die Linienbreiten des Fluoreszenzspektrums einzelner Undekameroleküle im Durchschnitt doppelt so breit sind wie die einzelner Chromophore auf dem konjugierten Polymer. In dem vorliegenden Fall des Undekamers wird die Exzitongröße bereits leicht durch die Länge des Undekamers beschnitten. Eine Konsequenz daraus ist das um 8 nm blauverschobene Ensemblespektrum des Undekamers gegenüber dem Polymer. Die Einschnürung der Wellenfunktion des Exzitons führt also beim Undekamer zu einer Vergrößerung der Einzelmoleküllinienbreite und zu einer Abschwächung der Oszillatorstärke, ähnlich zu *J*-Aggregaten.²² Daraus ergibt sich unter anderem, daß im Ensemble die Linienbreite des Undekamers mit der des Polymers vergleichbar ist. Übertragen auf das konjugierte Polymer bedeutet dies, daß eine Beschränkung der Exzitongröße durch Unterbrechungen der π -Konjugation und einer damit verbundenen Verteilung der Emissionswellenlängen nicht den einzigen Beitrag zur inhomogenen Verbreiterung liefern. Zusätzlich müssen Komponenten, die der Linienbreitenzunahme durch eine Variation der Exzitongröße zuzuschreiben ist und auch Energietransferprozesse mit einbezogen werden. Erst bei tiefen Temperaturen auf der Einzelmolekülebene können diese Prozesse voneinander getrennt werden, wie die kleinere Verteilung der Fluoreszenzwellenlängen des Undekamers gegenüber dem Polymer zeigt (Abbildung 4.19).

4.3 Interchromophorische Wechselwirkungen

Bisher wurden die einzelnen Chromophore isoliert betrachtet. Jedoch ist es den einzelnen Chromophoren möglich, durch energetische Kopplung in Wechselwirkung zu treten. Bei Raumtemperatur wird in verschiedenen multichromophorischen Systemen von einem effizienten intramolekularen Energietransfer ausgegangen.^{24,131} Auch bei tiefen Temperaturen existieren Berichte eines effizienten Energietransfers innerhalb eines Moleküles.^{24,105} Prinzipiell unterscheiden sich die beschriebenen Kopplungen, die entweder eine Förster-

ähnliche Wechselwirkung^{24,137,144,239} oder eine elektronische Delokalisierung der Exziton- bzw. π -Elektronen-Wellenfunktion über mehrere Kettensegmente als Aggregat beschreiben.^{136,138,142,143} Das Försterbild beruht auf einer Dipol-Dipol Kopplung von Donator und Akzeptor, bei der ein spektraler Überlapp zwischen Emission des Donators und Absorption des Akzeptors herrschen muß. Das Aggregat beschreibt eine intramolekulare Kopplung, die zu einer Veränderung der spektralen Fluoreszenzlinienbreite führt (vergleiche Kapitel 2.1.2.4). Dabei kann die Wellenfunktion des Exzitons bzw. des Elektrons über mehrere π -konjugierte Segmente verteilt sein.

Aus den zwei verschiedenen Kopplungsarten ist ableitbar, daß spezielle Geometrien bzw. Lagen der Chromophore zueinander vorliegen müssen. Die Morphologie der jeweiligen Polymerrückgrate und deren Seitengruppen spielen hierbei eine besondere Rolle. Im folgenden wird gezeigt, daß MEH-PPV aufgrund der Flexibilität des Rückgrats⁸⁵ auch bei tiefen Temperaturen Hinweise einer Aggregatbildung von Chromophoren liefert. Bei MeLPPP wird vielmehr ein inkohärentes Kopplungsmuster der Chromophore in Betracht gezogen.

4.3.1 Indizien des Energietransfers bei MEH-PPV

Neben einer Linienbreite des MEH-PPVs von $\sim 0,55$ nm ($\sim 2,6$ meV) bei 5 K, die vergleichbar mit der von MeLPPP ist, zeigen einige Moleküle eine wesentlich breitere spektrale Charakteristik mit 10 - 25 nm (40 - 105 meV). In Abbildung 4.5 und in Abbildung 4.13 ist ein derart breites Emissionsspektrum als Aggregat vorgestellt. Etwa 15% der gemessenen PPV-Moleküle weisen dieses breite und vibronisch nicht mehr scharf aufgelöste Spektrum auf. Der direkte Vergleich der vibronischen Banden, der in Tabelle 4.1 aufgeführt ist, veranschaulicht, daß die Anzahl der Moden des breiten Spektrums gegenüber der schmalen Einzelchromophoremmission reduziert ist. Im Frequenzbereich von 1100 bis 1200 cm^{-1} des breiten Spektrums fehlen einige Moden bzw. sind durch die Breite nicht mehr identifizierbar. Das weist darauf hin, daß das breite Spektrum nicht aus einer Vielzahl von Einzelchromophorspektren zusammengesetzt ist. Vielmehr liefert das Fehlen einiger Moden den Hinweis auf einen elektronisch andersartigen, emissiven Zustand als beim Einzelchromophor. Aufgrund der Linienbreitenzunahme wird dieser als Aggregat bezeichnet, ähnlich zu Beobachtungen an gelösten PPV-Ensembles, bei denen die Polarität des Lösungsmittels die

Stärke der Aggregation bestimmt.^{19,91,212} Auch aus Einzelmolekülstudien gibt es Hinweise eines intramolekularen Aggregates, das rückführbar auf das Zusammenbrechen der ausgerichteten Polymerkette in eine Nanopartikel-ähnliche Struktur ist.^{85,106,195,240} Argumentativ wurde in diesen Arbeiten die Aggregation zum einen bewiesen durch einen gerichteten Energietransfer zu niederenergetischen Emissionszuständen, so daß das multichromophorische System ein Fluoreszenzblinken zeigte.^{111,197} Zum anderen durch den Nachweis der Einzelphotonen-Emission, die nur in einem stark gekoppelten System möglich ist.¹³³

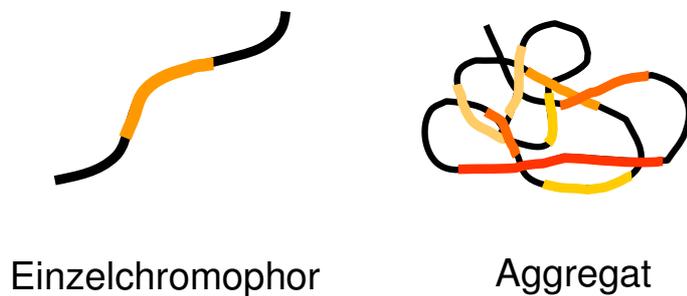


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung eines gestreckten und eines geknäulten, nanopartikel-ähnlichen MEH-PPV Moleküls. Farblich illustriert sind Beispiele π -konjugierter Segmente.

Abbildung 4.23 zeigt den Unterschied eines geknäulten Polymermoleküls gegenüber einem nahezu gestreckten. Im Aggregat wird vermutet, daß die konjugierten Kettensegmente deutlich dichter gepackt liegen, so daß eine Delokalisation der Wellenfunktion über diese Segmente als plausibel erscheint. Vor allem ist der räumliche Abstand zwischen den benachbarten Kettensegmenten bei MEH-PPV durch die kurzen Seitengruppen klein.

Eine interessante Eigenschaft von MEH-PPV, das dieses Aggregat-Bild weiter untermauern kann, wird in der nachfolgenden Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen identifiziert. Ein Molekül kann sowohl eine schmalbandige Einzelchromophoremission als auch eine breitbandige, aggregierte Emission unterstützen. Dies zeigt das zeitabhängige Fluoreszenzspektrum eines Moleküls bei ~ 15 K in Abbildung 4.24. Die Temperatur ist gegenüber den bisherigen Messungen leicht erhöht, was zu einer Zunahme der spektralen Linienbreite führt. Jedoch kann dasselbe spektrale Verhalten an MEH-PPV bei 5 K dargelegt werden (vergleiche Schindler et al.²²⁶). Jedes einzelne Spektrum wurde mit einer Integrationszeit von 1,5 Sekunden aufgenommen. Die integrierte Intensität, abgebildet in (a), zeigt ein diskretes Schalten zwischen drei Intensitätsniveaus, die auch im Histogramm erkennbar sind. Die Intensität eines Niveaus ist schwankungsarm. Ebenso sind nur leichte spektrale Fluktuationen

innerhalb eines Niveaus feststellbar (Abbildung 4.24(b)). Jeder Intensitätssprung erfolgt parallel zu einer Änderung des Spektrums. Zu Beginn des Zeitverlaufs liegt die relativ schmalbandige Emission bei 517 nm und ist von einer diskreten vibronischen Progression begleitet. Am auffälligsten sind die Moden um 557 nm, die den C=C Schwingungen entsprechen. Bei 150 Sekunden ändert sich die Emission zu einem breiten, nahezu strukturlosen Spektrum mit doppelter PL Intensität und verschobener spektraler Position bei 526 nm. Im weiteren zeitlichen Verlauf springt das Spektrum auf 532 nm und 521 nm.

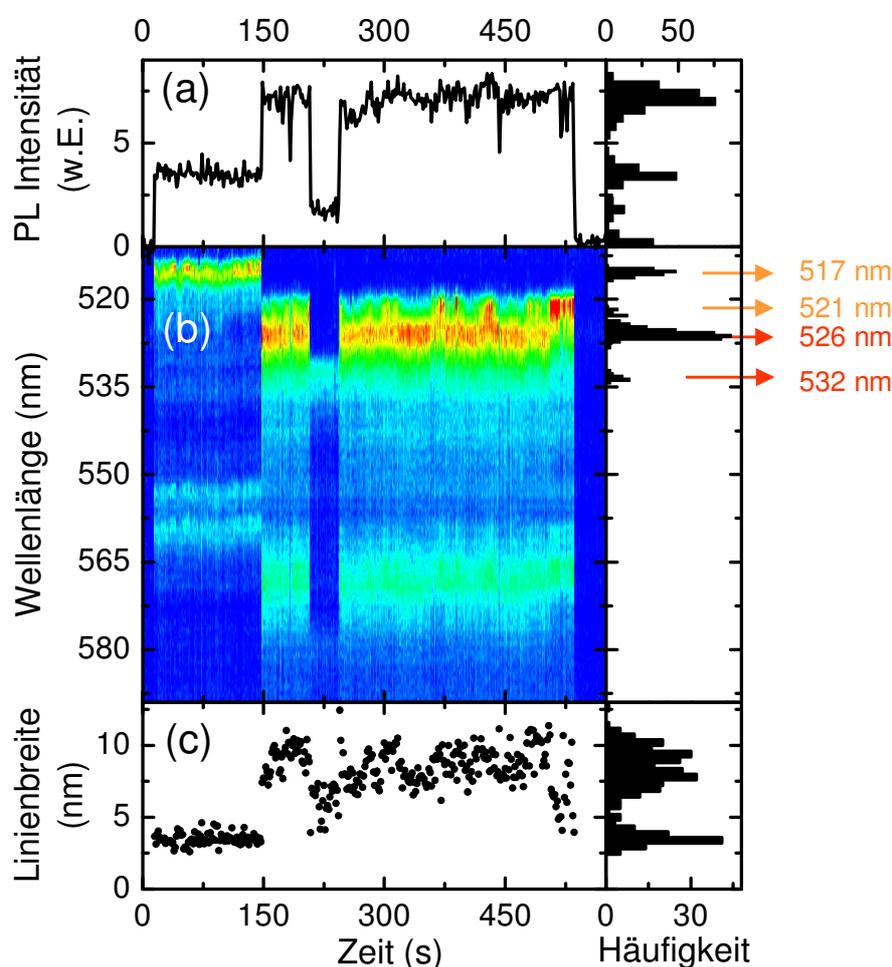


Abbildung 4.24: Die Einzelmolekülfluoreszenz eines MEH-PPV Moleküls bei ~15 K schaltet zwischen verschiedenen, emissiven Zuständen. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 1,5 Sekunden. (a) zeigt die zeitaufgelöste Fluoreszenzintensität; in (b) ist das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum dargestellt. In (c) ist die Linienbreite abgebildet. Die Histogramme rechts zeigen die Häufigkeit bestimmter Fluoreszenzintensitäten, spektraler Maximapositionen und Linienbreiten.

In Abbildung 4.25 sind für die vier Maximapositionen die Summenspektren abgebildet. Je weiter im Roten das Maximum liegt, desto weniger ausgeprägt sind die vibronischen Banden. Einzig das relativ verrauschte Spektrum bei 532 nm zeigt eine kleinere Linienbreite als das Spektrum bei 526 nm, das mit 45 meV (~ 10 nm; 350 cm^{-1}) das breiteste ist. Die kleinste Linienbreite bei 517 nm entspricht 19 meV (~ 4 nm; 150 cm^{-1}). Die statistische Betrachtung der Breite in Abbildung 4.24(c) bestätigt dieses Verhalten. Dieses Histogramm zeigt einzelne Niveaus, die prinzipiell in zwei Hauptverteilungen bei 3 nm und bei 7,5 nm aufspalten. Eine genauere Studie der Verteilung bei 7,5 nm offenbart drei Untergruppen, die den drei Maximapositionen bei 521, 526 und 532 nm zugeordnet werden können.

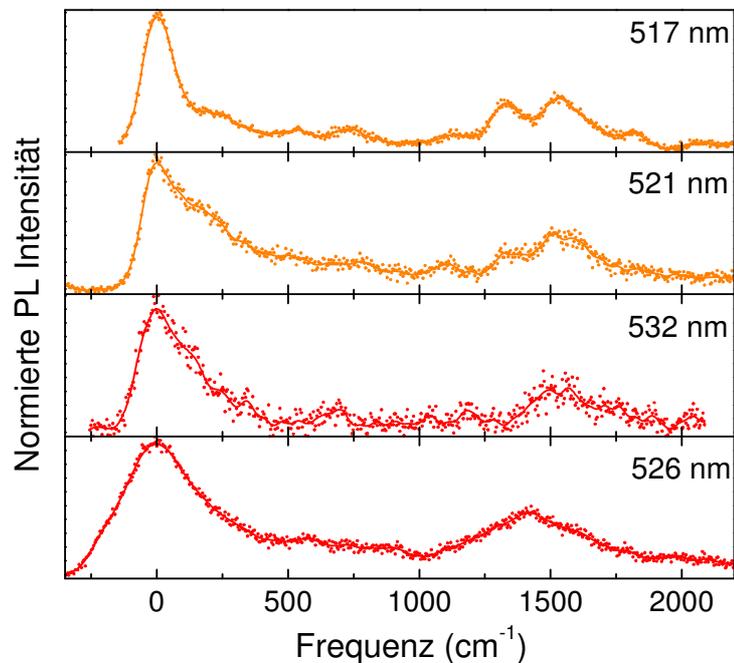


Abbildung 4.25: Summierte Spektren des Moleküls aus Abbildung 4.24 bei den vier Maximapositionen bei 517 nm, 521 nm, 532 nm und 526 nm (diffusionsbereinigte Summenspektren). Die spektrale Linienbreite und die vibronische Progression ändern sich für jedes Spektrum. Die Punkte zeigen die Rohdaten.

Aus den Änderungen der Linienbreite und der spektralen Position kann geschlossen werden, daß das vorliegende Molekül in vier verschiedenen elektronischen Zuständen emittieren kann. Die Zustände stehen in Verbindung mit unterschiedlichen intramolekularen, interchromophorischen Kopplungen, da zum einen die vibronische Progression für jeden Zustand unterschiedlich ausfällt und zum anderen verschiedene spektrale Breiten vorliegen. Dieses Verhalten weist in Richtung einer Aggregatbildung von Chromophoren. Warum ein Molekül zwischen den Zuständen schalten kann, ist bis jetzt nicht vollständig geklärt. Am wahr-

scheinlichsten ist, daß photothermisch induzierte Konformationsänderungen die Energielandschaft des Moleküls verändern.^{25,202} Der Energietransfer innerhalb des Moleküls wird dadurch beeinflußt. Somit kann das Exziton auf unterschiedlichen, aber jeweils energetisch am tiefsten liegenden Segmenten gefangen werden. Die Natur des Aggregats ist ebenfalls bisher unklar. Eine Vergrößerung der Halbwertsbreite kann entweder aus der Aggregation im Grundzustand oder einer Exzimer-ähnlichen Wechselwirkung der angeregten Zustände resultieren.^{22,241} Die Erkenntnis, daß ein einzelnes, π -konjugiertes Polymermolekül sowohl eine molekulare als auch eine bandstruktur-ähnliche (delokalisierte) Emission zeigt, die abhängig von der Stärke der interchromophorischen Kopplung ist, bleibt von der Art des Aggregats unberührt. Eventuell spielen bei der Änderung der Linienbreite auch Planarisierungseffekte, die bei einzelnen Polyfluorenmolekülen, das entweder in einer β - oder g -Phase vorliegen kann, eine Rolle.¹⁰⁹

Auch auf Einzelmolekülebene ist ein derartiges Verhalten für chemisch und elektronisch gekoppelte Farbstoffmoleküle beobachtet worden. Dabei wurde ein spektrales Schalten zwischen isolierter Chromophoremmission und gekoppelter, multichromophorischer Emission aufgrund eines kohärenten Zustands beschrieben.^{136,138,141} Interessant ist die Frage, ob eine Superradianz beim Aggregat vorliegt, wie diese an multichromophorischen Systemen aus einzelnen Farbstoffmolekülen, die kovalent miteinander gebunden sind, gezeigt wurde.¹³⁸ Zeitaufgelöste Studien der Fluoreszenzlebensdauer sind in diesem Zusammenhang an einzelnen MEH-PPV Molekülen nötig, um eine vorhandene Superradianz oder eine Exzimerbildung zu bestätigen. Bei diesen Experimenten erwartet man eine beschleunigte (bei Superradianz) bzw. eine reduzierte Fluoreszenzrate (bei Exzimeren). Unabhängig von diesen Aspekten ist die spektrale Verbreiterung und Änderung in der vibronischen Progression ein Indiz für eine starke, kohärente Kopplung von unterschiedlichen, π -konjugierten Kettensegmenten.

4.3.2 Inkohärenter Energietransfer bei MeLPPP

Bei dem steifen, konjugierten Polymer MeLPPP unterscheidet sich der interchromophorische Kopplungsmechanismus zu MEH-PPV. Eine Aggregation von Chromophoren ist nicht möglich, wie in einer kontroversen Diskussion in Ensemblefilmen endgültig nachgewiesen

wurde.^{112,242} Ebenso sind im Rahmen dieser Arbeit, aber auch vorausgegangener Arbeiten von Müller et al.^{23,24,61,105} keine Merkmale einer Aggregatbildung, wie bei MEH-PPV, aufgetreten, da bei den einzelnen LPPP-Molekülen immer eine vergleichbare Linienbreite beobachtet wurde. Wie Kapitel 4.2 zeigt, können einzelne Chromophore unabhängig voneinander bei optischer Anregung emittieren. Müller et al.^{23,24,61,105} legten dar, daß diese einzelnen Chromophore in Wechselwirkung zueinander treten können. Ein Förster-ähnlicher Energietransfer, der durch den Überlapp des Emissionsspektrum eines Donator-Chromophors zum Absorptionsspektrum eines Akzeptor-Chromophors gegeben ist, beschreibt diesen Kopplungsmechanismus.²⁴

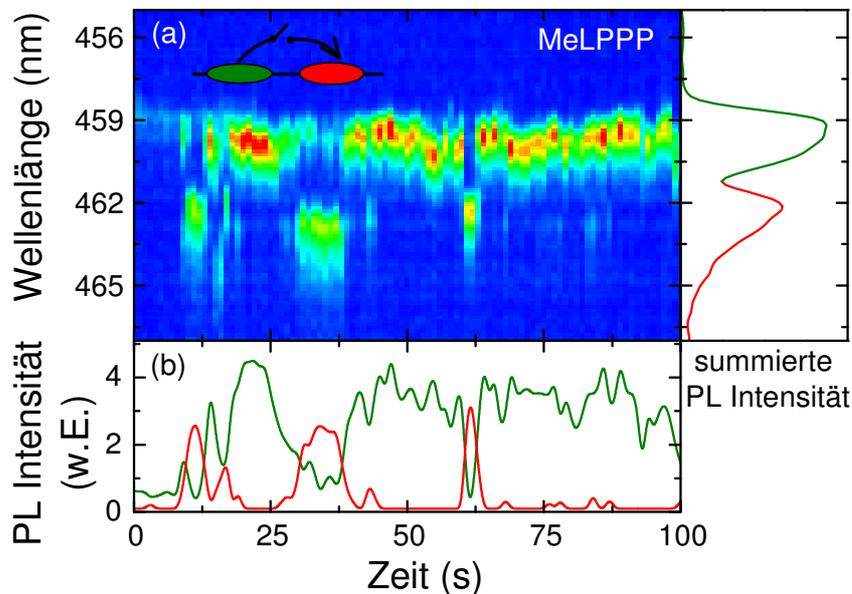


Abbildung 4.26: Schaltbarer interchromophorischer Energietransfer bei 5 K zwischen zwei Chromophoren bei 459,5 nm und 462 nm. In (a) ist das zeitlich aufgelöste Fluoreszenzverhalten eines MeLPPP Moleküls mit einer Zeitauflösung von 1 Sekunde dargestellt. Die zwei Emissionsbanden zeigen eine antikorrelierte Emission. Die dazugehörige spektral einhüllende Kurve ist rechts abgebildet. (b) illustriert die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensitäten der beiden Chromophore.

In Abbildung 4.26(a) ist ein weiteres Erscheinungsbild dieses Energietransfers bei tiefen Temperaturen am Leiterpolymer MeLPPP gezeigt. Auf einem Molekül beobachtet man hier bei 462 nm und 459,5 nm eine Emissionsbande, die antikorrelierte Fluoreszenz zeigen. Die Linienbreite des Maximums der einzelnen Spektren liegt bei $\sim 0,6$ nm, was der typischen Einzelchromophoremission entspricht. Die Maxima sind 15 meV voneinander getrennt. Bei Messungen der spektralen Diffusion einzelner Chromophore an über 150 MeLPPP Molekü-

len wurden keine Sprünge von über 6 meV beobachtet. Dies legt nahe, daß die zwei Fluoreszenzmerkmale auf zwei Emissionszustände, das heißt auf zwei Chromophore, zurückzuführen sind. Die Situation ist ähnlich zu der multichromophorischen Emission in Abbildung 4.15, bei der zwei einzelne Chromophore auf einem Molekül vorliegen. Die spektral einhüllende Kurve in Abbildung 4.26(a) zeigt auch hier zwei getrennte Maxima.

In Abbildung 4.26(b) ist die Fluoreszenzintensität der zwei emittierenden Zustände dargestellt. Die Emission des höherenergetischen Chromophors überwiegt in der Fluoreszenz. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität des Chromophors bei 459,5 nm ist immer mit einer Zunahme der Intensität des niederenergetischen Chromophors verbunden. Das beobachtete Schalten zwischen den zwei Einheiten ist nicht diskret, sondern graduell, wie es bei 35 Sekunden erkennbar ist. Eine mögliche Erklärung dieses anti-korrelierten Verhaltens ist, daß nur das energetisch höher liegende Chromophor absorbiert, wie es Müller et al.¹⁰⁵ in polarisationsabhängigen Studien der Einzelmolekülfluoreszenz bewiesen. Unter gewissen Umständen kann in dem vorliegenden Fall das absorbierende Chromophor Anregungsenergie auf das zweite Chromophor transferieren, was zu einer nahezu vollständigen Fluoreszenzlöschung des höherenergetischen Chromophors führt. Warum eine zeitliche Änderung der Transferrate vorliegt, ist nicht klar. Ein Grund kann sein, daß die spektrale Diffusion der beiden Einheiten den spektralen Überlapp zwischen der Emission des Donatorchromophors und der Absorption des Akzeptorchromophors beeinflusst und so die Transfereffizienz bestimmt. Jedoch können auch leichte Änderungen in der Kettenkonformation oder reversible chemische Kettendefekte,^{111,192,198} die zwischen den beiden Chromophoren wirken, den Transfermechanismus unterbrechen.

Generell ist für das beobachtete Szenario in Abbildung 4.26 auch folgender Mechanismus vorstellbar. Aufgrund einer molekularen Konformationsänderungen oder auch lokalen reversiblen Defekten wird der intramolekulare Relaxationspfad der Anregung geändert. Dadurch kann je nach Konfiguration nur ein Chromophor mit absorbierter Anregungsenergie gefüttert werden. Warum ein derartiger Prozeß jedoch graduell auftreten sollte, ist hiermit nicht erklärbar, was dieses Bild unwahrscheinlich macht. Somit ist vor allem auch in Bezug auf den von Müller et al. beschriebenen Förster-ähnlichen Transfer²⁴ die inkohärente Chromophorkopplung am naheliegendsten. Auch dieser intramolekulare Energietransfer illustriert, daß die zugrundeliegende photophysikalische chromophorische Emissionseinheit bei MeLPPP

stets gleich ist. Das Chromophor hat dabei immer eine typische Linienbreite von 0,55 – 2 nm (3 - 6 meV) bei 5 K und entspricht einem isolierten π -konjugierten Segment auf dem Polymer.

4.3.3 Zusammenfassung der Kopplungsmuster

Obwohl jedes Molekül sich in Linienbreite, in Übergangsenergie und in der spektralen Diffusion der Fluoreszenz leicht unterscheidet, repräsentieren die aufgeführten Fälle eine Vielzahl an möglichen Verhaltensmustern. Das einzelne Chromophor ist ein zunächst isoliertes π -konjugiertes Segment entlang des Polymerrückgrats. Bei MeLPPP definieren die Konjugationsbrüche das Chromophor. Durch die langen Seitengruppen und die planarisierte Struktur ist ein Rückfalten der Polymerkette nicht möglich. Daraus resultiert, daß die beschriebene Förster-ähnliche, inkohärente Kopplung von Chromophoren auftreten kann. Eine Aggregatbildung von Chromophoren ist nicht möglich. In künstlichen, multichromophorischen Dendrimer-artigen Systemen, die eine gewisse Parallele zu dem multichromophorischen MeLPPP darstellen, konnten aufgrund der definierten Struktur der einzelnen Farbstoffchromophore von Métevier et al.^{144,243} die Energietransferraten bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu besitzt MEH-PPV durch seine flexiblere Rückgratstruktur eine reichere Morphologie, die zu unterschiedlichen energetischen Kopplungen führt. Die Einzelchromophoremmission, die in Bezug auf Linienbreite und spektraler Diffusion der von MeLPPP gleicht, ist eindeutig identifizierbar. Auch hier bestimmt wieder das Chromophor mit seinen universellen Eigenschaften zunächst das Fluoreszenzverhalten. Jedoch existiert mit der Möglichkeit eines Zurückfaltens und Knäuelns der MEH-PPV Polymerkette eine weitere Kettenkonformation, die eine Aggregatbildung von Kettensegmenten plausibel macht. Aus der Möglichkeit einer Einzelchromophoremmission und einer Aggregatmission resultiert, daß unterschiedliche Linienbreiten, die von 2,6 meV bis zu 50 meV reichen, bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können. Vor allem die relativ breiten spektralen Muster wurde auch bei Tieftemperaturmessungen bei ca. 15 K in der Literatur demonstriert.^{184,213} Natürlicherweise sind in diesen Breiten auch Beiträge der spektralen Diffusion,¹⁹⁵ der schnellen elektronischen Dephasierung⁹⁸ und einer starken phononischen Kopplung mit zu berücksichtigen.

4.4 Technologische Relevanz der Ergebnisse

Verschiedenartige π -konjugierte Polymere zeigen auf der Einzelmolekülebene gemeinsame Eigenschaften in der Fluoreszenz. Die emittierende Einheit ist dabei jeweils ein Chromophor, das eine identische Linienbreite und eine vergleichbare spektrale Diffusion zeigt. Mit dem angewendeten Verfahren der Einzelmolekülspektroskopie wird die inhomogene Verbreiterung des Ensembles überwunden und ermöglicht den Einblick in die optischen Übergänge eines Moleküls. In der vibronischen Progression, die bei den untersuchten Molekülarten diskrete Moden zeigt, illustrieren niederfrequente Moden im Fall des PPVs die Flexibilität des Rückgrats. Diese Flexibilität spielt eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der Aggregatbildung von Chromophoren. Strukturelle Defekte auf dem Polymerrückgrat, wie sie beispielsweise querverbundene Molekülketten bei MeLPPP darstellen, führen zur verstärkten Ausprägung isolierter π -konjugierter Segmente. Diese chromophorischen Segmente sind von ihrem photophysikalischen Verhalten auf Einzelmolekülebene identisch. Das Verhalten des Festkörpers wird nicht alleine von diesen Segmenten, sondern der Unordnung bzw. der Überstruktur des Polymermoleküls definiert. Somit ist ein entscheidender Punkt, der zum besseren Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften führt, die Klärung der Beziehung von chemischer Struktur zu photophysikalischer Eigenschaft. In zukünftigen Modellierungen und Theorien π -konjugierter Makromoleküle müssen diese chemischen Strukturen in Verbindung zur physikalischen Eigenschaft gesetzt werden, so daß verbesserte Voraussagen möglich werden. Zusätzlich zeigt die spektrale Diffusion eines Chromophors, daß auch dynamische Elemente mit eingeführt werden müssen.

Auf Anwendungen bezogen, muß die Struktur-Eigenschaftsbeziehung als wesentlicher Parameter angesehen werden. Diese beschreibt die Ausbildung isolierter und gekoppelter Chromophore und ist im Zusammenspiel mit den Seitengruppen zu sehen. Für Lichtsammelwendungen, wie in Solarzellen, sind effiziente Exzitonmigrationsprozesse zu Sites, die die Bindungsenergie herabsetzen und dadurch zur Ladungsträger-Dissoziation beitragen können, wichtig. Somit könnten Aggregate vorteilhaft sein, da sie einen effizienten intramolekularen Energietransport ermöglichen.²¹² Parallelen hierzu gibt es in der Natur bei LH1 bzw. LH2 Komplexen.^{227,244} Die Erkenntnis, daß die absorbierende Einheit eines Chromophors größer ist als die Emittierende, illustriert das Potential der π -konjugierten Polymere als Lichtsam-

melsystem. Jedoch kann eine große Delokalisierung der Anregung, wie sie in Aggregaten vorliegt, zur Fluoreszenzlöschung führen, indem verstärkt auch Fallenzustände und andere nicht-emissive Anregespezies die Energie absorbieren und durch interne Konversion vernichten. Im Gegensatz dazu ist der lokalisierte, molekulare Zustand, wie er in der Emission bei einem einzelnen Chromophor vorliegt, für Elektrolumineszenzanwendungen in Polymerleuchtdioden wünschenswert. Dieser definierte Emissionszustand eines Chromophors wird in Kapitel 5 unter Bauelement-ähnlichen Bedingungen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes näher charakterisiert.

Kapitel 5:

Stark-Effekt an einzelnen π -konjugierten Polymermolekülen

In Kapitel 4 wurden die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften einzelner Chromophore π -konjugierter Polymere anhand ihres Fluoreszenzverhaltens untersucht. In diesem Kapitel wird aufbauend darauf mit Hilfe elektrischer Felder in der sogenannten Stark-Spektroskopie die Fluoreszenz eines einzelnen Chromophors auf einem Molekül charakterisiert und manipuliert. Das erlaubt Rückschlüsse auf die Funktionsweise organischer Materialien unter bauteilähnlichen Bedingungen, wie sie zum Beispiel in Leuchtdioden vorliegen. Dabei ist ein linearer Stark-Effekt, der auf die Präsenz eines effektiven Dipols auf molekularer Ebene hinweist, identifizierbar. Der effektive Dipol ist beschreibbar als Symmetriebruch der Ladungskonjugation des π -Elektronensystems auf dem Polymerrückgrat, das nominell unipolar ist. Die Ursache des Symmetriebruchs ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch zeigt sich ein Zusammenhang mit den polaren Seitengruppen bei PPV bzw. Defekten auf der Polymerkette bei LPPP. Das Verhalten ist vergleichbar mit einer quasi permanenten Ladung auf dem Molekül, was einer Dotierung des jeweiligen Moleküls gleichkommt. Neben der technologischen Bedeutung dieses Ergebnisses zeigt das verwendete experimentelle Verfahren, daß eine Kontrolle und Manipulation des Emissionszustands von konjugierten Polymeren auf der Nanometerskala möglich ist. Neben der Anwendung der steuerbaren Emissionswellenlänge als elektro-optischer Modulator auf Einzelmolekülbasis eröffnet sich auch die Möglichkeit neuartiger elektro-optischer Speicherelemente auf der Nanometerebene, die den ferroelektrischen Effekt eines einzelnen Moleküls ausnutzen. Dies ist möglich, da die Ausprägung des Symmetriebruchs mit einer Hysterese in der Stark-Verschiebung einhergehen kann.

5.1 Lineare Stark-Verschiebung durch permanente Dipole

In der vorliegenden Studie wird erstmalig an einzelnen π -konjugierten Polymermolekülen in der Emission eine lineare Stark-Verschiebung festgestellt. In Ensemblemessungen bleibt die Stark-Verschiebung meist verborgen, da über den vektoriellen Charakter des Dipols, der für den linearen Stark-Effekt nötig ist, aufgrund der Isotropie der Moleküle im Raum gemittelt wird. Die individuellen Stark-Verschiebungen der einzelnen Moleküle heben sich somit ge-

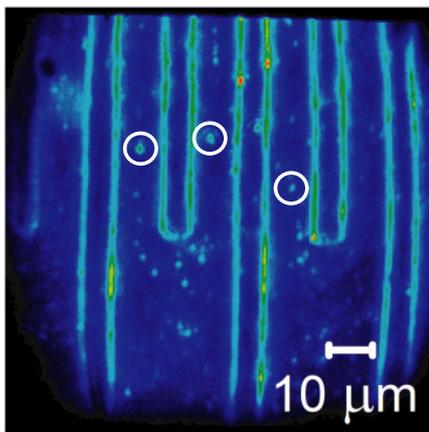


Abbildung 5.1: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Fingerelektrodenstruktur mit einzelnen Molekülen zwischen den Elektroden.

genseitig auf. Zur Untersuchung des Stark-Effekts an einzelnen π -konjugierten Polymermolekülen wird der in Kapitel 3 beschriebene Fluoreszenzmikroskopaufbau verwendet. Die vorgestellten Messungen erfolgen bei 5 K. Das Fluoreszenzmikroskopbild in Abbildung 5.1 zeigt die verwendete Probengeometrie der ineinandergreifenden Fingerelektroden, die eine laterale Feldstärke von bis zu ± 300 kV/cm bei einem Fingerabstand von $8 \mu\text{m}$ erlauben. Zwischen den Elektroden sind helle Punkte erkennbar (weiß eingekreist), die der Fluoreszenz einzelner Moleküle entstammen. Durch räumliche Selektion können die einzelnen Moleküle

identifiziert und spektroskopisch vermessen werden. Die dielektrische Abschwächung des elektrischen Feldes durch die Polystyrol-Matrix, in der die halbleitenden Moleküle eingebettet sind, wird hier nicht explizit berücksichtigt. Jedoch stellt die oben angegebene Feldstärke, die als direkt proportional zur angelegten Spannung V anzusehen ist, eine obere Abschätzung des Feldes dar. Wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben, wird MEH-PPV bei 488 nm und MeLPPP bei 426 nm angeregt.

Die Abbildung 5.2 zeigt die feldabhängige Fluoreszenzcharakteristik eines einzelnen MEH-PPV Chromophors, das sich zwischen den Elektrodenfingern befindet. Die angelegte Spannung wird in 50 V Schritten von -250 V auf +250 V moduliert. Das Spektrum besteht aus einer Hauptemissionsbande, der NPL, bei 525 nm und einer Reihe von vibronischen Nebenmaxima (vergleiche Kapitel 4.1.3). Die NPL verschiebt mitsamt der vibronischen Progression zu längeren und kürzeren Wellenlängen, abhängig vom Vorzeichen der angelegten

Spannung. Zu bestimmten Zeiten springt die NPL auf 533 nm, wobei auch bei dieser Wellenlänge die Reaktion auf die angelegte externe Spannung anhält. Die spektrale Position der NPL wechselt in Phase mit der angelegten Modulationsfrequenz des elektrischen Feldes. Das bedeutet eine lineare Verschiebung der Emissionsenergie mit der angelegten Spannung. Im Falle einer quadratischen Reaktion müßte eine Modulation der Emissionswellenlänge mit doppelter Frequenz der Spannung auftreten (vergleiche Kapitel 2.2.1). Hierbei sollten sich die zentrale Emissionswellenlänge und das Spektrum bei -250 V und bei 250 V entsprechen. Das ist offenkundig nicht der Fall, wie die Beispielspektren rechts neben der Falschfarbendarstellung von Abbildung 5.2 zeigen.

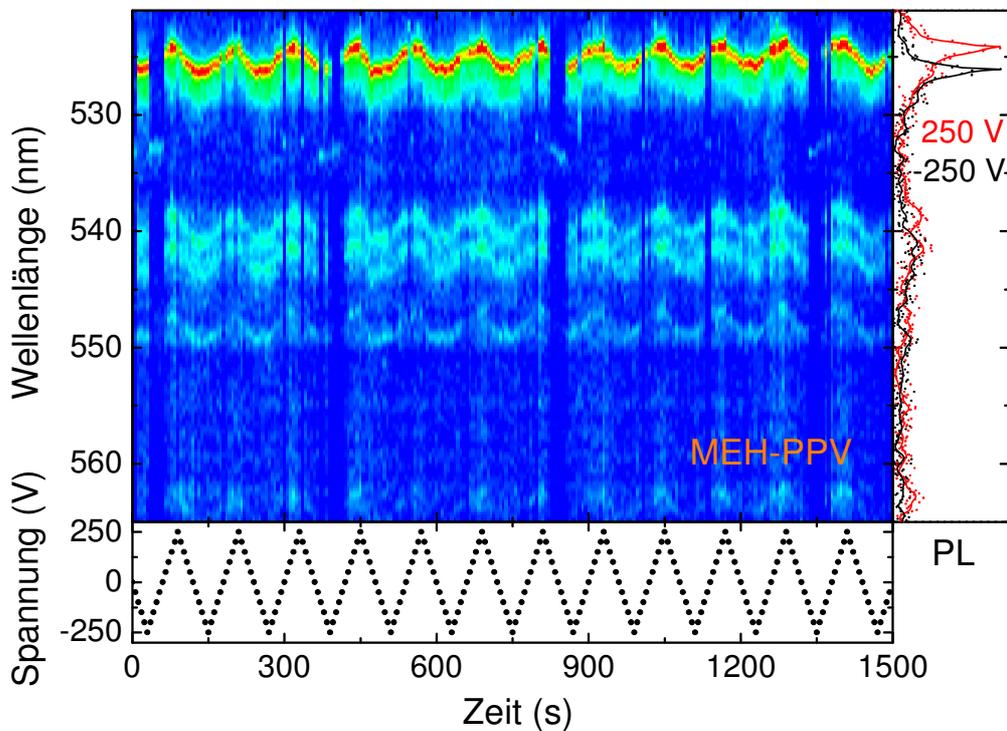


Abbildung 5.2: Modulation des Fluoreszenzspektrums eines Chromophors auf einem MEH-PPV Molekül bei 5 K mit der angelegten Spannung V . Das manipulierte Chromophor zeigt auf das resultierende elektrische Feld eine lineare Stark-Verschiebung. Rechts sind für die Spannungswerte von 250 V und -250 V zwei Beispielspektren gezeigt.

Zudem fällt rechnerisch eine Abschätzung der reinen quadratischen Stark-Verschiebung bei den hier angelegten maximalen Feldstärken von ~ 300 kV/cm nach Gleichung (2.11) bei einer Polarisierbarkeit des MEH-PPV von $\Delta\alpha_{\text{PPV}} = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ (aus Gelnick et al.¹⁶²) mit ≤ 1 meV gering aus. Derart kleine Verschiebungsterme sind wegen der spektralen Diffusion

des einzelnen Chromophors innerhalb der Integrationszeit und der Begrenzung der spektralen Auflösung experimentell nicht auflösbar. Die Fluoreszenzintensität des Chromophors bleibt vom angelegten Feld unberührt, was auch für die meisten Moleküle ($> 90\%$) gilt. Es gibt somit keine systematische Intensitätsmodulation bzw. keine Fluoreszenzunterdrückung, im Gegensatz zum feldabhängigen Emissionsverhalten einzelner Halbleiternanokristalle.²⁴⁵ Das angelegte Feld ist bei Polymeren nicht in der Lage, das Exziton auf der Kette zu ionisieren, was auch die große Exzitonbindungsenergie^{33-35,37,163} von $\sim 0,5$ eV vermuten läßt. Auch Ensemblemessungen belegen, daß die photophysikalisch erzeugte Anregung nicht direkt in freie Ladungsträger auftrennbar ist.^{51,53} Bei Ensemblemessungen, wie etwa bei Elektroabsorptionsexperimenten, wird eine lineare Stark-Verschiebung im allgemeinen nicht beobachtet, da über den linearen Effekt aufgrund der vektoriellen Natur des zugrundeliegenden effektiven Dipols im isotropen Festkörper gemittelt wird.^{39,43,116,160-164,246} Zusätzlich wird bei Elektroabsorptionsexperimenten hauptsächlich die Polarisierbarkeit und damit die quadratische Feldabhängigkeit untersucht.^{39,41-43,116,160-163,246,247}

Die lineare Reaktion auf das externe Feld ist auf den ersten Blick überraschend, da dies die Existenz eines permanenten Dipols impliziert, der auf den optischen Übergang wirkt.^{147,149,152,153,155-158,206} Der effektive Dipol kann entweder durch eine Differenz $\Delta\mu$ eines permanenten Dipols zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand oder durch ein internes, effektives Feld F_{int} auftreten. Das interne Feld polarisiert das π -Elektronensystem und induziert einen Dipol $\mu_{\text{ind}} = 2\Delta\alpha F_{\text{int}}$, wie Gleichung 2.9 beschreibt.¹⁴⁷ Es wird im folgenden von einem effektiven Dipol $\Delta\mu_{\text{eff}}$ mit vektorieller Orientierung gesprochen, der die beiden Hauptkomponente des linearen Stark-Effekts beinhaltet (Gleichung 2.10). In Kapitel 5.3 wird auf mögliche Ursachen dieses Dipols im Detail eingegangen. Aus der gemessenen Feldabhängigkeit ist es möglich, die Stärke des effektiven Dipols, der auf ein Chromophor mit 8 Debyeⁱ wirkt, abzuschätzen.

Bei der elektrischen Feldmodulation einzelner Moleküle sollte der lineare Stark-Effekt je nach räumlicher Orientierung des effektiven Dipols zu einer in- oder gegenphasigen Frequenzverschiebung der Moleküle führen. In Abbildung 5.3 werden diese zwei Situation an zwei simultan vermessenen Molekülen nachgewiesen. Das angelegte Feld (c) bewirkt bei

ⁱ 1 Debye = $3,33 \times 10^{-30}$ Cm

beiden Molekülen eine lineare Stark-Verschiebung. Die NPL des Moleküls in (a) verschiebt um 3,5 nm (14,7 meV) in Phase mit dem angelegten Feld. Dagegen zeigt das Molekül in (b) mit einer maximalen Verschiebung von 1,3 nm (5,9 meV) eine gegenphasige Reaktion auf das Feld. Die zwei effektiven Dipole, die jeweils auf die Moleküle wirken, haben somit entgegengesetzte Richtungen. Das untermauert weiter das Bild eines Dipols, der auf das einzelne Chromophor wirkt.

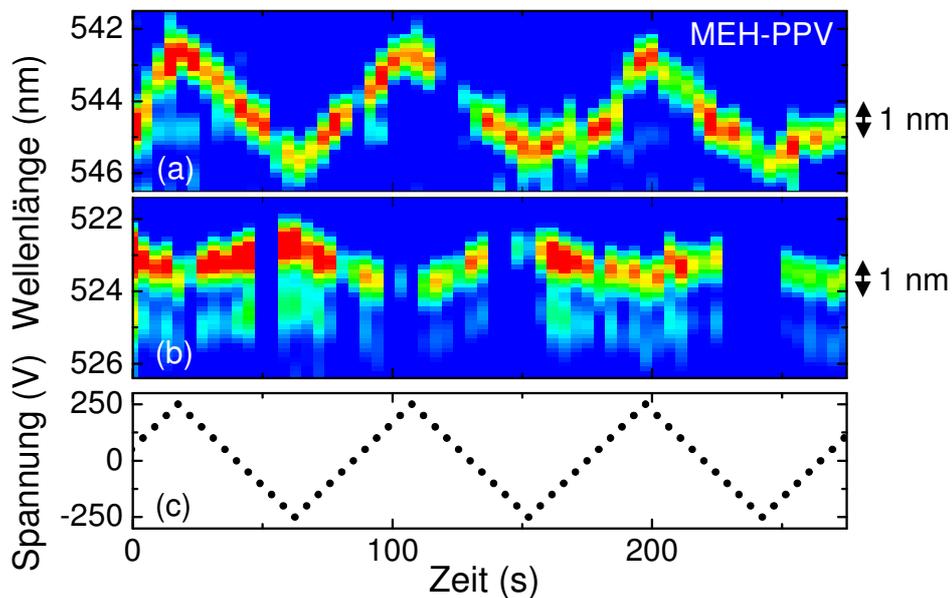


Abbildung 5.3: Elektrische Feldmanipulation zweier simultan gemessener MEH-PPV Moleküle (a) und (b). Die Reaktion auf das angelegte elektrische Feld mit der Spannung V erfolgt bei diesen zwei Einzelchromophoremissionen gegenphasig. Dies deutet die Existenz zweier effektiver Dipole mit antiparalleler Orientierung an. (c) zeigt die angelegte Spannung.

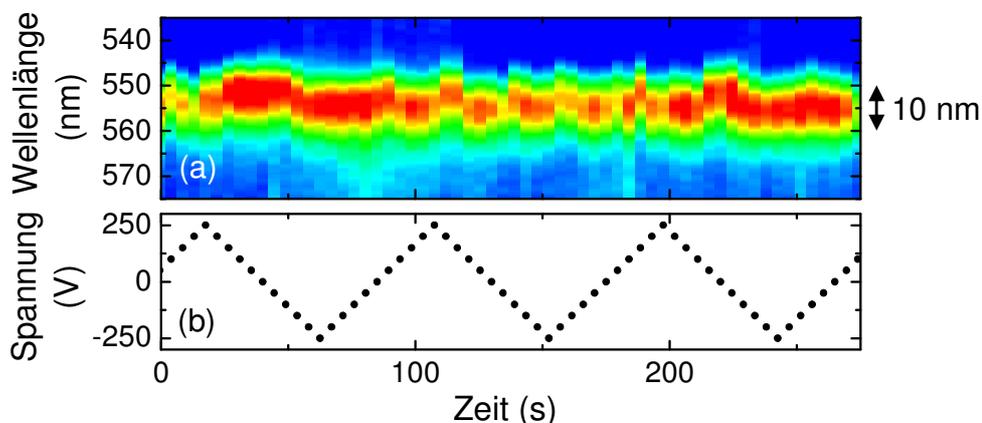


Abbildung 5.4: Elektrische Feldmanipulation an einem PPV Aggregat mit einer Linienbreite von 12 nm.

Aus Kapitel 4.3.1 ist bekannt, daß MEH-PPV neben der Einzelchromophoremmission auch eine Aggregat-artige Emission, die mit der Faltung der Polymerkette und dem Zusammenwirken einzelner Chromophore assoziiert wird, unterstützt. Ein Fluoreszenzmerkmal des Aggregats sind größere Linienbreiten gegenüber der Einzelchromophoremmission. In Abbildung 5.4 ist die Reaktion eines solchen MEH-PPV Aggregats auf ein externes Feld gezeigt. Die Linienbreite beträgt ~ 12 nm. Die Fluoreszenzintensität und die spektrale Position des Maximums verändern sich in keiner korrelierten Weise zum angelegten Feld. Die Aggregate beschreiben unter den in dieser Arbeit angelegten Spannungen generell keine Reaktion auf externe Felder. Zwei mögliche Situationen können dieses Verhalten erklären. Zum einen ist vorstellbar, daß das elektrische Feld durch Ladungsträgerdissoziation abgeschirmt wird.²⁴⁸ Zum anderen ist es möglich, daß über einzelne Dipole, die im Aggregat auf die einzelnen Chromophore wirken, gemittelt wird. Dadurch wird der Dipoleffekt aufgehoben. Von Festkörperfilmen π -konjugierter Polymere ist eine deutliche Fluoreszenzlöschung durch feldinduzierte Konversion eines optisch generierten Exzitons in ein gebundenes, aber örtlich getrenntes Elektron-Loch-Paar bekannt.^{53,55} Das Elektron-Loch-Paar, das als Polaron beschrieben wird, ist nicht emissiv. Mögliche Abschirmungen des elektrischen Feldes, wie sie bei anorganischen Halbleitern²⁴⁸ beobachtet werden, führen zu Intensitätsmodulationen der Fluoreszenz und werden hier nicht festgestellt. Daraus kann gefolgert werden, daß sich die effektiven Dipole in einem Aggregat gegenseitig auslöschen.

5.2 Orientierung des effektiven Dipols

Das Kapitel 4.1 zeigt eine große Polarisationsanisotropie der Emission und der Absorption einzelner Chromophore gegenüber der Kettenorientierung. Die π -Elektronen sind entlang des Polymerrückgrats innerhalb eines Chromophors delokalisiert. Die Polarisierbarkeit ist entlang dieser Achse am größten.⁴² Aus der Kenntnis der Polarisationsrichtung in Absorption und in Emission wird die Orientierung des Chromophors bestimmbar.¹⁰⁵ Durch die Fingerelektrodenstruktur ist ebenso die elektrische Feldorientierung gegenüber der Chromophorlage in der Probenebene ermittelbar. Daraus kann die Richtung des effektiven Dipols zur Chromophorausrichtung hergeleitet werden. Abbildung 5.5 vergleicht die feldabhängige

Fluoreszenzverschiebung von zwei Chromophoren auf verschiedenen MEH-PPV Molekülen, die entweder parallel oder senkrecht zum angelegten Feld orientiert sind.

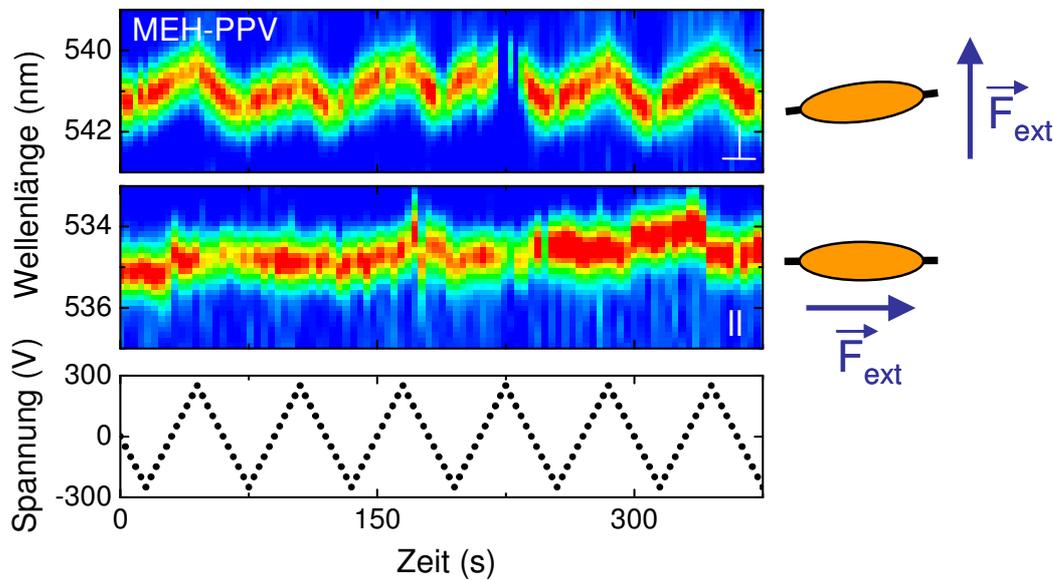


Abbildung 5.5: Darstellung der Richtungsabhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes zur Polarisationsorientierung der Absorption und Emission eines Chromophors des MEH-PPV Moleküls bei 5 K. Der lineare Stark-Effekt tritt nur bei einem senkrecht zum angelegten Feld stehenden MEH-PPV Chromophor auf.

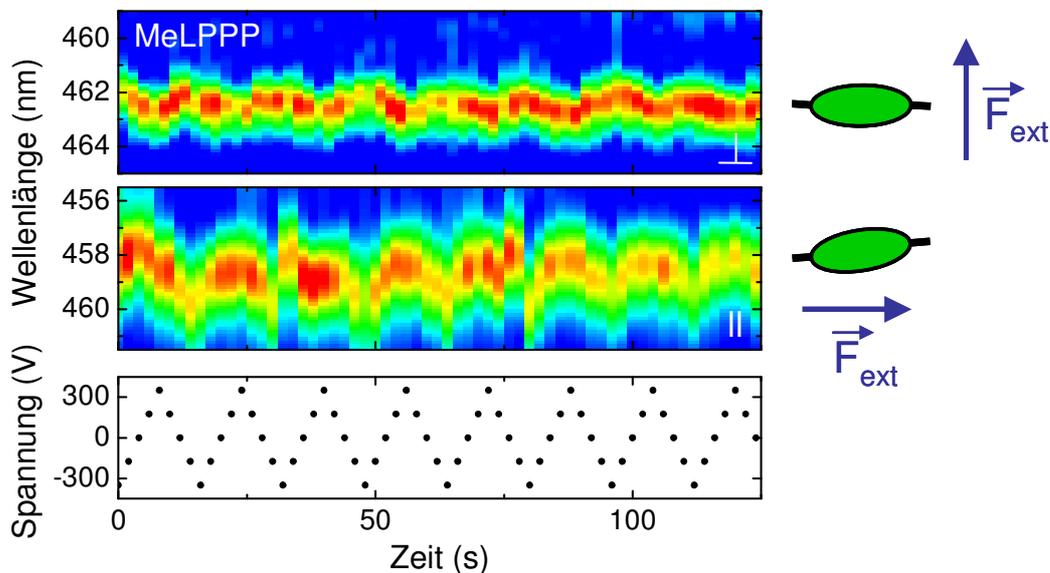


Abbildung 5.6: Darstellung der Richtungsabhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes zur Polarisationsorientierung der Absorption und Emission eines Chromophors des MeLPPP Moleküls. Im Gegensatz zu MEH-PPV zeigt die Fluoreszenz der MeLPPP Chromophore bei 5 K keine Richtungsabhängigkeit.

Nur das Chromophor, dessen Absorption und Emission senkrecht zum Feld steht, zeigt eine spektrale Verschiebung von ~ 1 nm ($\sim 4,2$ meV).ⁱ Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wird die Anregepolarisation durch ein $\lambda/2$ Plättchen senkrecht bzw. parallel zu den Fingerstrukturen eingestellt. Daraus ergibt sich eine parallele bzw. senkrechte Orientierung zum elektrischen Feld. Ebenso wird die Fluoreszenzpolarisation kontrolliert. Die aufgeführte Beobachtung zeigt, daß der effektive Dipol, der den linearen Stark-Effekt verursacht, quer und nicht parallel zum Polymerrückgrat ausgerichtet ist. Die polaren Alkoxy-Seitengruppen sind eine wahrscheinliche Quelle dieses Dipols. Die transversale Verzerrung des π -Elektronensystems bezüglich dem σ -gebundenen Kohlenstoffgrundgerüst des Polymerrückgrats kann als örtlicher Symmetriebruch der Ladungskonjugation¹⁶⁹ verstanden werden. Gartstein et al.¹⁶⁹ schlägt einen derartigen Symmetriebruch der Konjugation bei PPV in der Absorption vor. Die Messung des linearen Stark-Effekts am einzelnen Molekül ermöglicht einen Einblick in diese Verzerrung der Ladungskonjugation, die nach den vorliegenden Daten auch in der Emission eine Rolle spielt.

Bisher wurden einzelne MEH-PPV Moleküle betrachtet. Jedoch zeigt auch das π -konjugierte Polymer MeLPPP eine lineare Stark-Verschiebung (Abbildung 5.6). Diese fällt aber nicht mit derselben Polarisationsabhängigkeit, wie sie das MEH-PPV besitzt, aus. In Abbildung 5.6 ist das feldabhängige Verhalten von zwei einzelnen MeLPPP Chromophoren dargestellt. Sowohl das Feld senkrecht zur Chromophorpolarisation verschiebt die Emission um $\sim 0,6$ nm ($\sim 3,5$ meV) als auch das Feld parallel zur Chromophorpolarisation. Im parallelen Fall fällt die Verschiebung mit $\sim 1,4$ nm ($\sim 8,2$ meV) größer aus, was aber nicht generell bei weiteren MeLPPP-Molekülen festgestellt werden kann. Für beide Feldrichtungen gegenüber der Chromophororientierung verläuft die spektrale Verschiebung in Phase. Obwohl die Linienbreite eines MeLPPP Chromophors mit der des MEH-PPV vergleichbar ist (siehe Kapitel 4.1.1), erscheint der quantitative Feldeffekt etwas schwächer ausgeprägt zu sein.

Die Beobachtung eines linearen Stark-Effekts mit derselben Modulationsfrequenz wie das elektrische Feld parallel zur Chromophorrichtung kann eine Konsequenz der in Kapitel 4.2 beschriebenen strukturellen Defekte des Makromoleküls sein. Die Defekte führen zu iso-

ⁱ Bei diesem Molekül handelt es sich um das Molekül aus Abbildung 4.2, das eine hohe Polarisationsanisotropie in der Absorption und Emission zeigt.

lierten Chromophoren. Ursache hierfür sind Querverknüpfungen von Kettensegmenten, die in geringer Zahl während einer Seitenreaktion in der Synthese entstehen.^{61,105} Die Querverbindung der Kettensegmente erfolgt in einem regelmäßigen Prozeß, wie die lineare Abhängigkeit der Chromophoranzahl mit der Kettenlänge zeigt (siehe Kapitel 4.2.1). Auch bei derartigen Defekten, die die π -Konjugation entlang des Rückgrats brechen und isolierte π -konjugierte Segmente auf dem Polymerrückgrat ausbilden, ist die Ausprägung eines internen Feldes F_{int} vorstellbar. Der daraus resultierende Symmetriebruch der Ladungskonjugation kann mit einem effektiven, permanenten Dipol parallel zum planarisierten Rückgrat beschrieben werden. Bei MEH-PPV fehlen aufgrund einer andersartigen Syntheseroute derartige Defekte.

5.3 Effektive Dipolstärke

Aus den Fluoreszenzspektren und den angelegten Spannungen ist die lineare Stark-Verschiebung eines Moleküls ableitbar und in Abbildung 5.7 im Detail dargestellt. Die schwarzen Ringe geben die Rohdaten an, in roter Farbe sind die gemittelten Werte eingezeichnet. Die lineare Stark-Verschiebung gemäß $\Delta E = \Delta\mu_{\text{eff}} F_{\text{ext}}$ tritt deutlich hervor. 70% der gemessenen einzelnen MEH-PPV Moleküle zeigen diese lineare Verschiebung. Die restlichen Moleküle beschreiben eine Hystereseschleife während der Feldmodulation (siehe Kapitel 5.4).

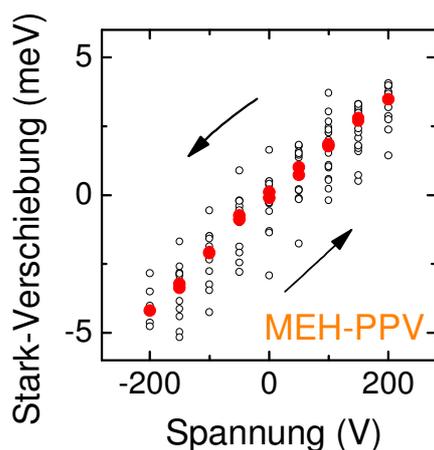


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Stark-Verschiebung von der angelegten Spannung V für ein MEH-PPV Molekül bei 5 K. Die Pfeile geben den zeitlichen Verlauf der Feldmodulation an. Die roten Kreise zeigen die durchschnittliche Verschiebung der einzelnen Null-Phonon-Linien (o) an.

Die Streuung der schwarzen Kreise resultiert aus der spektralen Diffusion des elektronischen Übergangs. Neben der elektrischen Feldmanipulation bestimmt die spektrale Diffusion die Emissionswellenlänge des Chromophors mit (siehe Kapitel 4.1.2). Aus der linearen Ver-

schiebung kann die Steigung, die ein Maß des effektiven Dipols $\Delta\mu_{\text{eff}}$ ist, abgeschätzt werden. In dieser Betrachtung findet die Abschirmung des elektrischen Feldes durch die Matrix und des Substrats keine Berücksichtigung, so daß die Feldstärke $F_{\text{ext}} = V/d$ als zu groß angenommen wird.

Die in Abbildung 5.8 abgeschätzte Größe des effektiven Dipols $\Delta\mu_{\text{eff}}$ stellt somit einen unteren Grenzwert dar (Gleichung 2.10). Das Histogramm zeigt, daß im MEH-PPV ein durchschnittlich doppelt so großer effektiver Dipol vorliegt als im MeLPPP. Das kann an der größeren Flexibilität des MEH-PPV Rückgrats liegen, wodurch strukturelle Verspannungen möglich sind und das π -Elektronensystem gestört wird. Es dürften aber vor allem die polaren Alkoxy-Seitengruppen, die beim MeLPPP nicht vorliegen, einen wesentlichen Einfluß haben. Für das Histogramm sind nur Moleküle mit einer Stark-Verschiebung berücksichtigt, weshalb die Verschiebung in der Nähe des Nullpunkts nur eine Abschätzung darstellt.

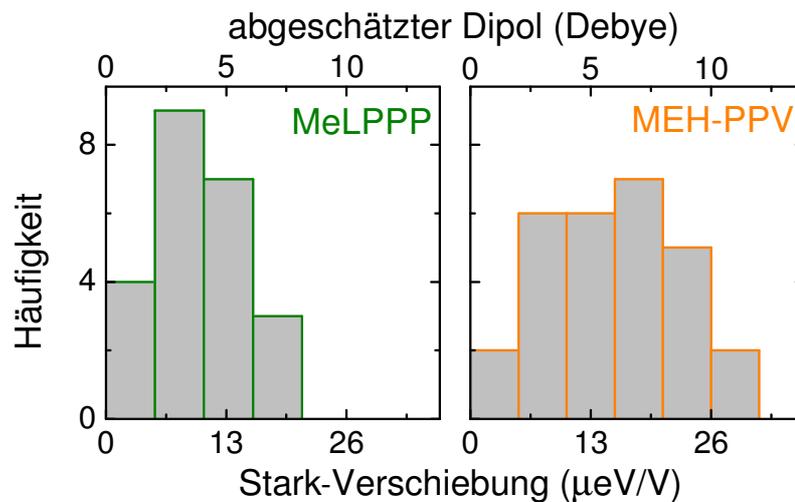


Abbildung 5.8: Histogramm des abgeschätzten Dipols für 23 MeLPPP und 28 MEH-PPV Moleküle. Der effektive Dipol errechnet sich aus der Stark-Verschiebung unter Berücksichtigung des Elektrodenabstands von $d = 8 \mu\text{m}$, der eine obere Grenze der elektrischen Feldstärke definiert.

In der Literatur wurde bei Raumtemperatur gezeigt, daß die Injektion von Ladungsträgern in eine ladungstransportierende Schicht, in deren Umgebung die einzelnen MEH-PPV Moleküle angeordnet sind, zu einer feldabhängigen Hysterese in der Fluoreszenzintensität führt.¹⁶⁶ Die Ladungsträger werden dabei abhängig von der angelegten Spannung in das Molekül injiziert oder extrahiert. Dies bewirkt nach Meinung von Park et al.¹⁶⁶ reversible Oxidationen. In der vorliegenden Arbeit sind die einzelnen Moleküle in eine isolierende Polystyrol-Matrix einge-

packt, die einen Ladungstransport nicht unterstützt. Die Unterdrückung eines Ladungstransports wird auch mit dem extrem kleinen Stromfluß von unter 1 nA über die gesamte Probenfläche belegt, der unabhängig von der Matrix ist (siehe Kapitel 3.2.3.4). Ferner kann wegen der großen Bandlücke keine kontrollierte Ladungsträgerinjektion stattfinden. Deshalb ist bei der beobachteten Stark-Verschiebung von einem intrinsischen Effekt der π -konjugierten Polymermoleküle auszugehen. Mobile Ladungen auf oder im Umfeld des Moleküls würden vielmehr eine nichtlineare oder Hysterese-ähnliche Frequenzverschiebung mit dem angelegten Feld verursachen, die keine Richtungsabhängigkeit des Feldverhaltens verursachen dürfte. Dies entspricht nicht der Beobachtung.

Bisher wurde die Diskussion über die Ursache des Stark-Effekts mit dem Bild eines effektiven Dipols geführt. Wie Gleichung (2.10) zeigt, setzt sich $\Delta\mu_{\text{eff}}$ aus zwei möglichen Termen zusammen. Entweder existiert ein festes internes Feld F_{int} oder ein endliches $\Delta\mu$. Im folgenden werden beide Möglichkeiten diskutiert. Eine exakte Zuordnung ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und muß zukünftigen Untersuchungen überlassen bleiben.

5.3.1 Interne Felder

In einem Grenzfall kann in Gleichung (2.10) $\Delta\mu = 0$, das den Unterschied zwischen dem Dipol im Grundzustand zum angeregten Zustand beschreibt, gesetzt werden. Das bedeutet, daß ein endliches internes Feld F_{int} und ein Unterschied in der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand existieren müssen. Mit Werten der Polarisierbarkeit für MeLPPP von $\Delta\alpha_{\text{MeLPPP}} = 2 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ (aus Harrison et al.¹⁶³) und für MEH-PPV von $\Delta\alpha_{\text{PPV}} = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ (aus Gelnick et al.¹⁶²), die beide die Polarisierbarkeit entlang des Polymerrückgrats beschreiben, kann die Stärke des internen Feldes F_{int} nach Gleichung (2.8) abgeschätzt werden. Bei einem angelegten Feld von $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ und einer Stark-Verschiebung $\Delta E \approx 10 \text{ meV}$ ergibt sich für das interne Feld $F_{\text{int}} \approx 10^6 \text{ V/cm}$. Diese internen Felder unterliegen nicht der strikten Bedingung $F_{\text{int}} \gg F_{\text{ext}}$. Jedoch führt eine derartige Beschreibung auch bei dem Stark-Effekt an Nanokristallen, bei dem das interne Feld eine Größenordnung kleiner ausfällt, zu einer hinreichenden Genauigkeit, so daß diese Ungleichung anscheinend nicht streng eingehalten werden muß.¹⁴⁷ In diesem Zusammenhang ist ebenso darauf hinzuweisen, daß eine gewisse Unsicherheit in den Werten der

Polarisierbarkeit bei MEH-PPV steckt. Es muß die transversale Polarisierbarkeiten zum Polymerrückgrat, die parallel zum internen Feld liegt, herangezogen werden (gleiches gilt auch für MeLPPP, falls das elektrische Feld senkrecht zum Chromophor steht). Über diese Polarisierbarkeit existieren in der Literatur keine Werte. Aus Elektroabsorptionsmessungen von Hagler et al.^{42,43} an gestreckten MEH-PPV Filmen kann geschlossen werden, daß die Polarisierbarkeit senkrecht zum Chromophor um mindestens zwei Größenordnungen kleiner ausfällt. Somit ist das tatsächliche interne Feld $F_{\text{int}} \approx 10^8$ V/cm und entspricht der Forderung $F_{\text{int}} \gg F_{\text{ext}}$.

Die Frage ist, ob es einen Zusammenhang zwischen der Stark-Verschiebung ΔE und der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha$ gibt. Daraus kann auf ein endliches $\Delta\alpha$, das den Stark-Effekt verursacht, geschlossen werden. Aus Elektroabsorptionsmessungen an π -konjugierten Polymeren von Liess et al.¹¹⁶ wurde gefolgert, daß mit zunehmender Chromophorlänge, die für die Konjugationslänge steht, $\Delta\alpha$ zunimmt. Das heißt, je größer das Volumen des Chromophors ist, um so größer wird die Polarisierbarkeit. Dies wird ebenfalls bei einzelnen Nanokristallen beobachtet.¹⁴⁷ Eine Veränderung von $\Delta\alpha$ ändert μ_{ind} , was experimentell mit Stark-Messungen nachweisbar sein sollte. Dazu zeigt Abbildung 5.9 die gemessene Stark-Verschiebung ΔE als eine Funktion der energetischen Position der NPL von MEH-PPV und MeLPPP.

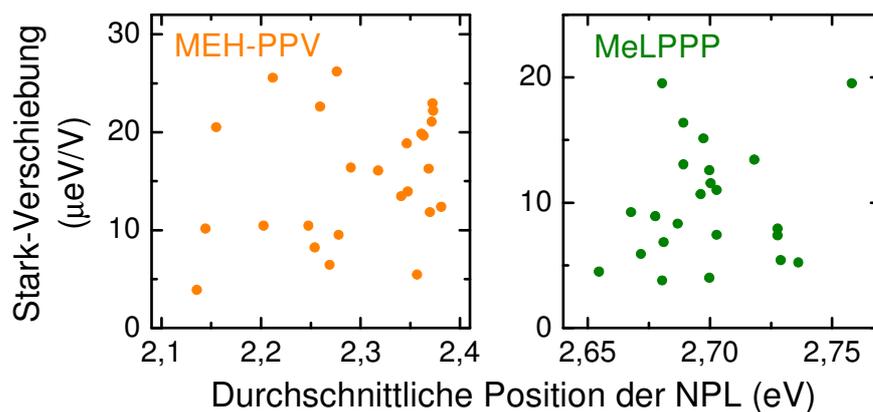


Abbildung 5.9: Die Stärke der Stark-Verschiebung für MEH-PPV und MeLPPP im Vergleich zur mittleren Position der Null-Phonon-Linie des einzelnen Chromophors.

Die Gegenüberstellung in Abbildung 5.9 belegt keinen derartigen Zusammenhang. Vielmehr legt sie nahe, daß

$$\mu_{ind} = 2 \cdot F_{int} \cdot \Delta\alpha \approx const \quad (3.11)$$

ist. Das würde demnach bedeuten, daß das interne Feld F_{int} mit der Übergangsenergie abnehmen muß, um die erwartete Zunahme der Polarisierbarkeit kompensieren zu können. Das gegenseitige Auslöschen in diesem Modell erscheint unwahrscheinlich. Im Falle von einzelnen Halbleiter-Nanokristallen wird bei Stark-Messungen genau das Gegenteil gezeigt, indem die Polarisierbarkeit sich mit dem Volumen verändert.²⁴⁵ Falls der lineare Stark-Effekt durch ein internes Feld F_{int} und somit von μ_{ind} kontrolliert wird, müßte eine derartige Korrelation auch für halbleitende Polymere nachweisbar sein.

Zwei mögliche Gründe können ein Fehlen dieser erwarteten Korrelation erklären. Zum einen ist die Übergangsenergie eines π -konjugierten Polymers nicht unbedingt ein Maß für die Konjugationslänge, wie Kapitel 4.2 zeigt. Auch die Exzitongröße, die wesentlich kleiner als die Chromophorlänge sein kann, muß berücksichtigt werden. Eine mögliche Korrelation kann somit überdeckt sein, da die Exzitongröße unverändert bleibt. Zum anderen muß außerdem die Richtungsabhängigkeit des Stark-Effekts mit einbezogen werden. Die Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Kette ist stark unterschiedlich.⁴² Das hat zur Folge, daß auch das interne Feld diese Anisotropie aufweisen muß. Um eine derartige Korrelation im konkreten Fall zu beobachten, müßte die polare Natur der Seitengruppen den Richtungsunterschied in der Polarisierbarkeit kompensieren, und auch die Polarisierbarkeit müßte senkrecht zum Polymer mit der Konjugationslänge verknüpft sein, was wenig plausibel erscheint. Somit scheint der Fall $\Delta\mu = 0$ nicht alleine geeignet den linearen Stark-Effekt zu erklären.

5.3.2 Unterschied des permanenten Dipols zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand

Der zweite Beitrag zu einem linearen Stark-Effekt kann aus $\Delta\mu \neq 0$ resultieren. Ein Solvatochromismus kann einen ersten Einblick in eine derartige Situation geben (vergleiche Kapitel 2.2.1). Obwohl die genaue Form eines Chromophors, die wiederum für eine quantitative Beschreibung der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nötig ist, nicht bekannt ist, kann eine spektrale Verschiebung des Fluoreszenzspektrums mit der Polarität des Lösungsmittels eine Indikation für $\Delta\mu \neq 0$ geben.

Die Abbildung 5.10 zeigt Photolumineszenzspektren der zwei untersuchten Polymere MEH-PPV und MeLPPP in verschiedenen Lösungsmitteln (optische Dichte $\leq 0,1$). In der Tabelle sind für die Lösungsmittel die Dipolmomente, die Brechungsindizes, die dielektrischen Konstanten und die errechnete Orientierungspolarisierbarkeit Δf nach Gleichung (2.15) angegeben. Beide Polymere zeigen eine solvatochrome Verschiebung von einer kurzwelligen Fluoreszenz zu einer langwelligeren Fluoreszenz, die größtenteils der Zunahme der Polarität des Lösungsmittels folgt. Für MEH-PPV ist der Solvatochromismus gegenüber MeLPPP wesentlich stärker ausgeprägt. Die große Verschiebung und Änderung des Spektrums bei MEH-PPV bei dem polarsten Lösungsmittel (50:50 THF:Ethanol) ist begründet in einer Phasenänderung des Polymers. Die Phasenänderung führt zu einem Zusammenbruch der Kettenkonformation und zur intramolekularer Aggregatbildung.²⁴⁹ Ein Solvatochromismus ist an MEH-PPV auch bei delokalisierten, interketten Zuständen, die bei ausgehärteten Filmen entstehen, beschrieben.²⁵⁰

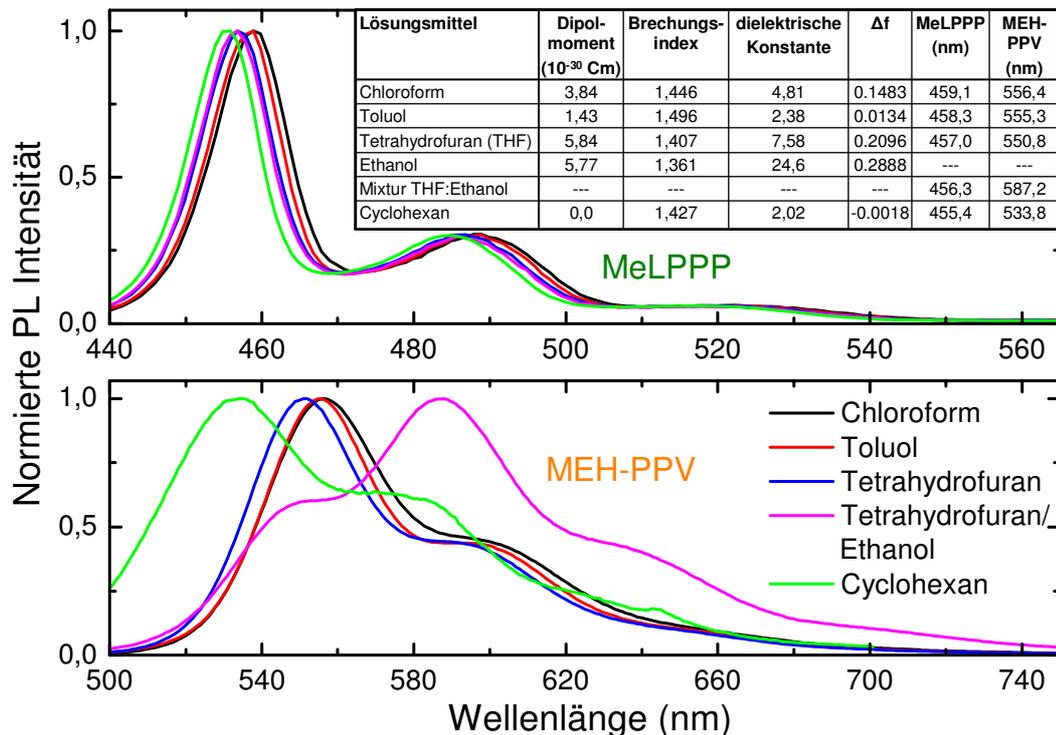


Abbildung 5.10: Photolumineszenzspektren von MeLPPP und MEH-PPV in verschiedenen Lösungsmitteln. Beide Materialien zeigen eine solvatochrome Verschiebung, die konsistent mit einem Unterschied im permanenten Dipolmoment $\Delta\mu$ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist. Δf beschreibt die Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels.

Somit zeigen beide Erklärungsmodelle – entweder ein begrenztes $\Delta\mu$ oder ein μ_{ind} , das aus einem internen Feld resultiert – Wege auf, die Ursache des effektiven Dipols zu begründen. Vor allem der Solvatochromismus, der bei beiden Systemen existiert, gibt an, daß auf der Ebene des Polymerrückgrats die Symmetrie der Ladungskonjugation des π -Elektronensystems gebrochen ist. Anhand des Unterschieds in der Orientierung des effektiven Dipols bei MEH-PPV und MeLPPP läßt sich folgern, daß die Seitengruppen bei diesen Effekten eine entscheidende Rolle spielen. Wie diese einen effektiven Dipol induzieren können, ist derzeit nicht klar. Vor allem ist nicht auszuschließen, daß auch mechanische Verspannungen des Polymerrückgrats zu einer permanenten Polarisierung des π -Elektronensystems führt. Diese Verspannungen können bei einer optischen Anregung durch die Ladungsumverteilung innerhalb der Molekülorbitale zu einem $\Delta\mu \neq 0$ beitragen. Beispielsweise zeigt das konjugierte Polymer Polyfluoren eine induzierbare Kettenplanarisierung, die auf starke mechanische Verspannungen im Molekül schließen läßt.^{109,251} Zukünftige Untersuchungen müssen darauf gerichtet werden, anhand unterschiedlich polarer Seitengruppen und chemischer Veränderungen des Polymerrückgrats, die zu einem internen Dipol führen, die Ursache des Stark-Effekts weiter nachvollziehbar zu machen.

Generell wurden lineare Stark-Verschiebungen in Farbstoffmolekülen bislang auf geometrische Verspannungen im direkten dielektrischen Umfeld des Moleküls zurückgeführt,^{152,153,252} die ihrerseits die Ladungsverteilung im π -konjugierten System verändern. Die Rolle derartiger permanenter Störungen des molekularen π -Systems ist bisher nicht an konjugierten Makromolekülen aufgedeckt worden. Der Ursprung des effektiven Dipols liegt wohl in einer Mischung aus verschiedenen Effekten. Beträchtliche Quellen einer permanenten Polarisierung können von induktiven Effekten der Seitengruppen, der Präsenz struktureller und chemischer Defekte und von mechanischen Verspannung des Polymerrückgrats stammen. Bei MEH-PPV scheint die Ursache wegen der räumlichen Anisotropie des Stark-Effekts senkrecht zur Kette mit einem größeren Gewicht auf den Seitengruppen zu liegen.

5.4 Hysterese der Stark-Verschiebung

Neben einer linearen Stark-Verschiebung zeigt ein kleiner Teil von ca. 15% der Polymermoleküle eine Hysterese in der Stark-Verschiebung. In Abbildung 5.11 ist ein Beispiel einer

Hysterese in der Stark-Verschiebung gezeigt. Die offenen, schwarzen Kreise geben die spektrale Position der NPL für jeden einzelnen Meßpunkt pro Meßdurchlauf an. Ebenso ist die Streubreite der Maximapositionen, die hauptsächlich durch die spektrale Diffusion hervorgerufen wird, ablesbar. Die roten Punkte sind die errechneten, durchschnittlichen Verschiebungen. Die Pfeile illustrieren den zeitlichen Verlauf des Experiments, das aus zwölf Durchläufen der angelegten Spannungswerte besteht. Die Stabilität der Hysterese ist durch das Fehlen an Meßpunkten im Ursprung des Koordinatensystems ersichtlich. Dadurch wird dieser Effekt auch technologisch interessant. Die Hysterese kann als ferroelektrischer Effekt an einem einzelnen Molekül angesehen werden und verdeutlicht das Potential als möglicher zukünftiger Einzelmolekülschalter. Neben der Anwendung als Schalter ist die Nutzung als Speicherelement, das elektrisch adressiert wird und optisch ausgelesen werden kann, denkbar. Die Größe des Moleküls legt die Erreichbarkeit einer hohen Integrationsdichte nahe.

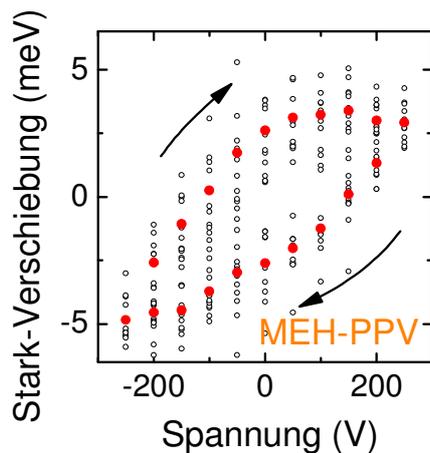


Abbildung 5.11: Hysterese der Stark-Verschiebung an einem MEH-PPV Molekül bei 5 K. Die offenen Kreise zeigen die spektralen Positionen der Fluoreszenzverschiebung für jeden einzelnen Durchlauf. In roter Farbe sind die gemittelten Werte eingezeichnet. Die Pfeile geben den zeitlichen Verlauf der Feldstärkenmodulation an.

Die Beobachtung der Hysterese führt zu dem Schluß, daß eine permanente Reorientierung des effektiven Dipols unter der Wirkung eines externen, elektrischen Felds möglich ist. Über die Ursachen hierfür kann nur spekuliert werden. Die Hysterese kann ein Hinweis auf mobile Ladungen, auf Polaronen entlang des Polymerrückgrats oder auch auf Konformationsänderungen des halbleitenden Moleküls sein. Jedoch sind mobile Ladungen auf der Kette oder in der Matrix als Ursache eher unwahrscheinlich, da der Dipol bei MEH-PPV stets senkrecht zum Polymerrückgrat steht. Mobile Ladungen würden im Gegensatz einen isotropen Effekt verursachen. Aus der linearen Stark-Verschiebung kann eine Anisotropie in der Ladungsdichteverteilung am einzelnen Chromophor abgeleitet werden. Nach Abschalten des externen

Feldes ist die Verteilung statisch. Dies ist in Abbildung 5.11 an den zwei unterschiedlichen spektralen Positionen bei 0 V zu sehen. Das externe Feld ermöglicht es bei diesem Molekül, die Anisotropie in der Ladungsdichteverteilung permanent zu ändern und so effektiv den permanenten Dipol neu zu orientieren.

5.5 Feldinduziertes Fluoreszenzlöschen eines Chromophors

Bisher ist der lineare Stark-Effekt betrachtet worden, bei dem keine Intensitätsmodulation der Fluoreszenz beobachtet wird. Dies trifft für den größten Teil der Moleküle zu, die eine Frequenzmodulation ohne Fluoreszenzlöschung oder Fluoreszenzverstärkung zeigen. Jedoch ist bei ca. 10% der MeLPPP und 5% der MEH-PPV Moleküle eine Änderung der Fluoreszenzintensität mit der angelegten Spannung zu beobachten. Eine derartige Situation ist für ein MEH-PPV und ein MeLPPP Molekül in Abbildung 5.12 dargestellt. Bei bestimmten angelegten Spannungen schaltet das resultierende Feld die Fluoreszenz ein. Auffällig ist, daß die Fluoreszenz oft bei 0 V unterdrückt ist und bei höheren Spannungswerten aktiviert wird. Das MEH-PPV Molekül wird während der Spannungsperiode von 125 V über 250 V zu 0 V in einen emittierenden Zustand übergeführt.

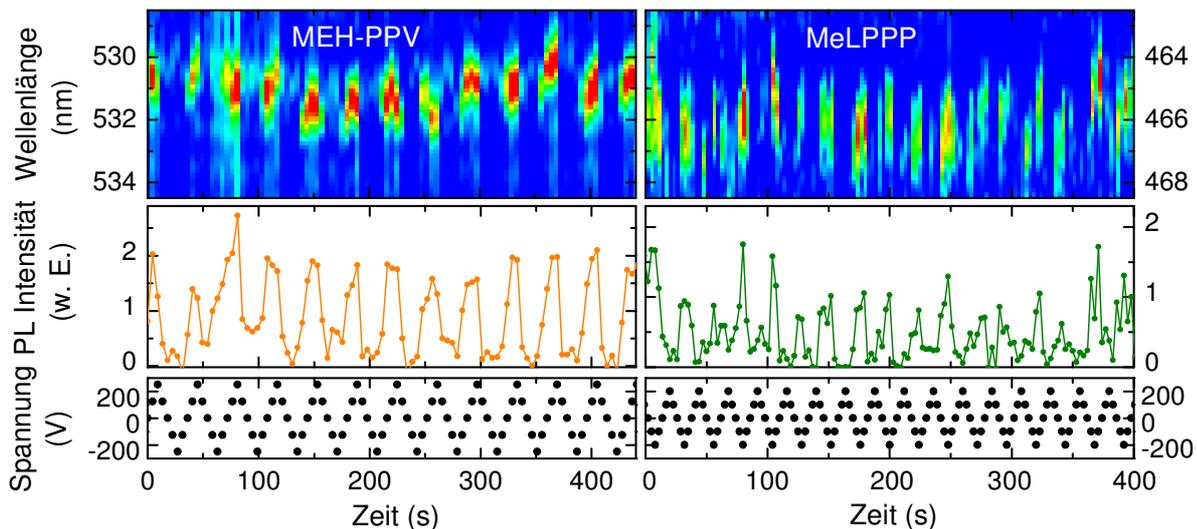


Abbildung 5.12: Feldabhängige Modulation der Einzelmolekülfluoreszenz. Diskretes, reversibles Auslöschen der Photolumineszenz eines MEH-PPV und MeLPPP Chromophors mit dem elektrischen Feld, das meist nur in einer Feldrichtung stattfindet. Farblich ist die integrierte Photolumineszenzintensität angegeben.

Das Fluoreszenzschalten erfolgt mit derselben Periode wie die Frequenz der Feldmodulation vorgibt, also ähnlich zum Fall der linearen Stark-Verschiebung. Die NPLen der zwei Spektren zeigen keine signifikante spektrale Verschiebung, die auf eine Feldabhängigkeit hinweisen kann. Einzig der Effekte der spektralen Diffusion ist erkennbar. Die Fluoreszenzlöschung in einer Richtung des angelegten Feldes gibt einen Hinweis auf einen Energietransfer von einem emittierenden Kettensegment zu einer absorbierenden, nicht-emittierenden Einheit. Die Frage ist nun, ob der Kopplungsmechanismus genauer aufgeklärt werden kann.

Statische Ladungen können die Fluoreszenz auslöschen.^{104,253} In optischen Rasternahfeldmessungen an Polymer-Filmen²⁵⁴ und in Einzelmolekülmessungen an MEH-PPV auf einer inerten²⁵⁵ bzw. ladungstransportierenden Schicht wurde das Fluoreszenzlöschen ebenso gezeigt.^{166,256} Diese aufgeführten Untersuchungen wurden immer bei Raumtemperatur ausgeführt, weswegen die nötige spektrale Auflösung, um eine Stark-Verschiebung feststellen zu können, fehlt. Der lineare Stark-Effekt kann durch einen effektiven, auf das Polymerückrat wirkenden Dipol, beschrieben werden. Obwohl der permanente Dipol als Resultat einer Störung der Ladungsverteilung im π -Elektronensystem gesehen werden kann, ist auch eine Beschreibung als Ladungstransferzustand oder als Polaronenpaar möglich. Dadurch ist eine Löschung des Singlett-Exzitons auf dem emittierenden Chromophor durch einen effizienten Förster-artigen Energietransfer zum stark absorbierenden Polaron denkbar.¹⁰⁴ Eine feldinduzierte lokale statische Umorientierung der Ladungsdichte des π -Systems kann die Stärke der Exziton-Polaron-Kopplung, die zur Photolumineszenzlöschung führt, verändern. Beteiligt kann an der Fluoreszenzlöschung auch ein weiteres Chromophor sein, das aufgrund eines photooxidativen Defekts nicht strahlend ist.¹³¹

Ebenso vorstellbar ist neben der Fluoreszenzlöschung durch einen anderen Zustand, auch eine Fluoreszenzverstärkung. Durch eine feld-induzierte Verschiebung der intramolekularen Ladungsverteilung kann eine bereits vorhandene Fluoreszenzunterdrückung ohne externes Feld zur Photolumineszenzverstärkung im Feld führen.^{24,106,131} Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Einzelmolekülspektren, die eine Intensitätsmodulation mit dem Feld zeigen, ist die Fluoreszenzlöschung bei MeLPPP meist stärker ausgeprägt als bei MEH-PPV. Dies ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die größere Anzahl an isotrop verteilt liegenden, permanenten Dipolen, die eine höhere Exziton-Polaron-Kopplung ermöglichen. Externe Felder, die permanente Ladungen verschieben können, haben dadurch einen direkten Einfluß

auf die Exziton-Polaron-Kopplung, die durch den abstandsabhängigen Förster-Prozess beschrieben wird.¹⁰⁴

Warum in wenigen Fällen eine Fluoreszenzlöschung auftritt, ist bisher nicht klar, obwohl eine permanente Ladungstrennung auf dem Molekül möglich erscheint. Eine permanente Aufladung des konjugierten Polymers kann sich während der Prozessierung der Probe ereignen, was unter Umständen zu einer Auslöschung der Fluoreszenz mit dem angelegten Feld führt.

5.6 Zeitabhängige Veränderung des Feldeffektes

Die Analogie eines permanenten Dipols zur mikroskopischen Ladungsträgerbildung auf dem Molekül, kann auch dadurch manifestiert werden, daß sich die Frequenz der Fluoreszenzverschiebung bei einem angelegten, externen Feld um 180° ändert. Dies kommt einer Umorientierung des effektiven Dipols gleich.

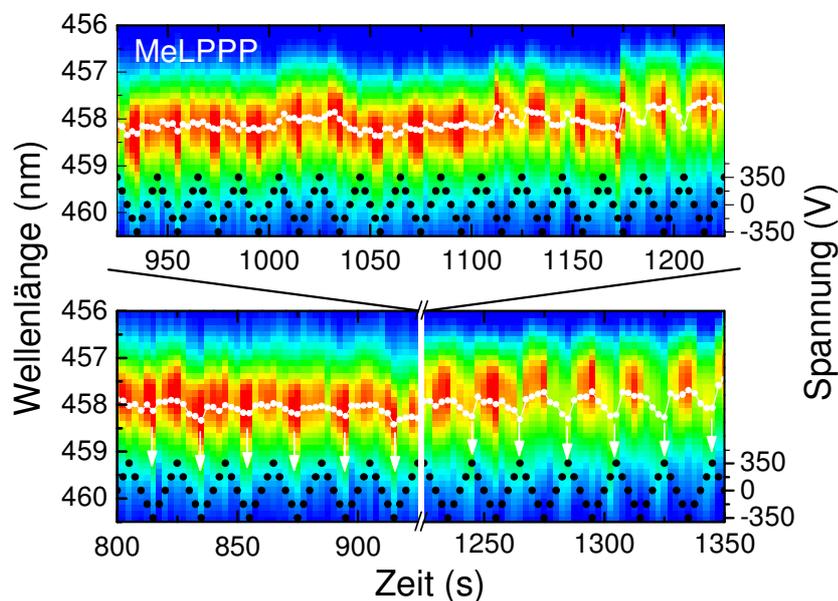


Abbildung 5.13: Stark-Verschiebung an einem MeLPPP Chromophor bei 5 K, die ein Schalten der Phase bezogen auf die Feldmodulation zeigt. Zwischen $t = 925$ s und $t = 1225$ s ist keine systematische Frequenzmodulation zu erkennen. Das Ändern der Phase (weiße Pfeile) des Feldeffektes weist auf die Erzeugung, Vernichtung und Reorientierung des permanenten Dipols, der mit dem π -System der Polymerkette wechselwirkt, hin.

In Abbildung 5.13 ist ein MeLPPP Chromophor aufgeführt, das zwischen 800 s und 925 s eine Stark-Verschiebung in Phase mit der angelegten Spannungsmodulation zeigt. Ab 925 s verschwindet allmählich die Frequenzmodulation bis keine feldabhängige Verschiebung bei 1000 s zu erkennen ist. Jedoch kehrt bei ~ 1200 s die periodische, spektrale Verschiebung der NPL zurück. Die Phase der Modulationsfrequenz ist jetzt um 180° gedreht. Die Stark-Verschiebung erscheint sogar in ihrer Magnitude verstärkt. Es ist also auf einem Molekül möglich, den effektiven Dipol in Richtung und Stärke zu ändern. Auch wenn dies nur bei sehr wenigen Moleküle beobachtet wird. Die Ursache des effektiven Dipols kann in der Generation von Ladungen gesehen werden, die während der optischen Anregung des Moleküls entstehen,⁵¹ aber auch vernichtet werden können. Jedoch ist dies spekulativ und bedarf weitergehender Untersuchungen, da optisch generierte Ladungsträgerpaare bei LPPP vielmehr parallel zur Polymerkette liegen.⁵¹ Der lineare Stark-Effekt an LPPP zeigt aber keine Orientierungsabhängigkeit, woraus auch geschlossen werden kann, daß nicht alle Ladungsträger, die zu einem effektiven Dipol führen, optisch generiert sein können. Der effektive Dipol stellt vielmehr eine permanente Störung des π -Elektronensystems dar, der mit einer lokalen Dotierung gleichzusetzen ist.

5.7 Schalten zwischen zwei Chromophoren durch das elektrische Feld

Neben der reinen Fluoreszenzlöschung, die mit einem Energietransfer zu einer nicht-emissiven Einheit in Verbindung stehen kann, ist auch eine Kopplung mit einer emittierenden Einheit durch das elektrische Feld vorstellbar. In Abbildung 5.14 ist dazu ein Schalten zwischen zwei spektralen Emissionsbanden bei MEH-PPV gezeigt. Die Zeitachse ist die „gemittelte Zeit“, wodurch in diesem Fall das Verhältnis von Signal-zu-Rauschen verbessert wird. Ein Zeitpunkt entspricht einem angelegten Spannungswert mit dem zugehörigen gemittelten Spektrum aus 7 Einzelspektren. Abhängig von der jeweils angelegten Spannung tritt entweder die Fluoreszenzbande bei ~ 523 nm für negative Spannungswerte oder bei ~ 526 nm für positive Spannungen auf. Parallel zum Schalten zwischen den zwei Banden ist auch die lineare Stark-Verschiebung erkennbar. Über die konkrete Ursache des spektralen Schaltens kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Jedoch wird durch das elektrische Feld

eine Änderung des emissiven Zustands verursacht. Das kann bedeuten, daß eine Konformationsänderung des Moleküls zur Änderung des intramolekularen energetischen Relaxationsmechanismus führt. Ein mögliches und sehr wahrscheinliches Bild ist, daß es sich bei den zwei Emissionsbanden um zwei einzelne Chromophore auf einem konjugierten Molekül handelt. Das elektrische Feld ändert die Energielandschaft innerhalb des Moleküls derart, daß das höherenergetische Chromophor dem niederenergetischen Chromophor die Energie ähnlich zu einem Donator-Akzeptor Komplex bei einer gewissen Feldrichtung überträgt. Die hier vorliegende Situation zeigt Parallelen zu Abbildung 4.25, in der zwei Chromophore anti-korrelierte Photolumineszenz aufweisen. Hier wurde als Ursache ein von der spektralen Diffusion getriebenes Schalten zwischen zwei Chromophoren in Betracht gezogen.

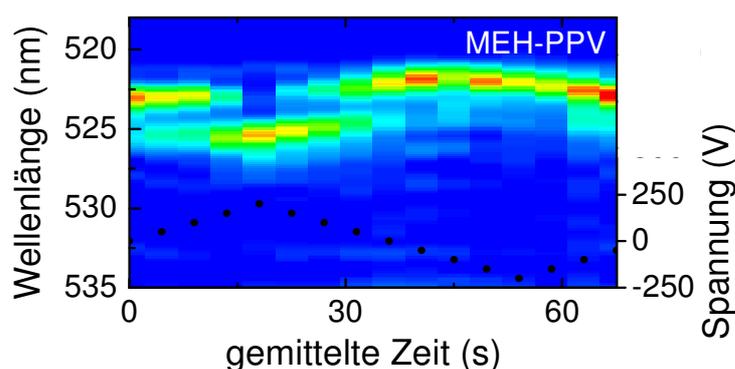


Abbildung 5.14: Schalten der Emission eines MEH-PPV Moleküls bei 5 K zwischen zwei Chromophoren mit dem elektrischen Feld. Die gemittelte Zeit gibt den Zeitpunkt während einer Spannungsperiode an. Es wurde über 7 Zyklen gemittelt.

Unabhängig davon zeigt die spektrale Änderung unter Einfluß eines elektrischen Feldes, daß interne Felder bzw. effektive, statische Dipole verändert werden können. Die Änderungen wirken sich auf den energetischen Relaxationsmechanismus^{106,131} innerhalb eines Moleküls aus. Auch wenn es sich bei diesem Schalten um ein sehr spezielles Verhaltensmuster an einem Molekül handelt, so kann es technologisch durchaus verwertbar sein. In zukünftigen Studien muß darüber diskutiert werden, inwieweit durch chemische Definition einzelner Chromophore und eine kontrollierte Rückgratmorphologie, ein Chromophor-Schalten nutzbar werden kann. Das Anwendungspotential einer kontrollierbaren Kopplung von Emittlern auf molekularer Ebene durch ein externes elektrisches Feld ist groß.²⁵⁷

5.8 Konsequenzen des permanenten Dipols

Der lineare Stark-Effekt zeigt, daß ein nominell unpolares und zentrosymmetrisches π -konjugiertes Polymerrückgrat eine beträchtliche statische Polarisierung besitzen kann. Die Polarisierung entspricht einem Symmetriebruch der Ladungskonjugation auf molekularer Ebene, also einer räumlichen Anisotropie in der Ladungsverteilung. Die Beobachtung der statischen Polarisierung hat fundamentale Auswirkungen auf die Funktionsweise π -konjugierter Materialien in optoelektronischen Bauteilen. Ein Verständnis der Polarisierung ist nötig, um die mikroskopische Natur des Ladungs- und Energietransports nachzuvollziehen und daraus geeignete Modelle²⁵⁸ abzuleiten. Das Vorkommen einer effektiven, hoch lokalen Nettoladung auf dem Polymerrückgrat, die einen Teil des Ladungspaars bzw. des Dipols darstellt, hat weitreichende Konsequenzen. Beispielsweise können freie Ladungsträger elektrostatisch abgeschirmt werden und dadurch Ungleichheiten in der Energielandschaft der einzelnen Moleküle geschaffen werden. Die Energielandschaft bestimmt aber mitunter die Exziton- und Ladungsträgermigration. In organischen Solarzellen könnte das interne Feld, das durch den permanenten Dipol entsteht, innerhalb des Exzitons zu Abschirmungseffekten führen, was wiederum die Dissoziation und Erzeugung freier Ladungsträger unterstützt. Ein derartiges Bild liefert auch Erklärungsansätze für die beobachtete überraschend hohe „intrinsische“ Photostromgenerationseffizienz,²⁵⁹ obwohl eine starke Exzitonbindung vorliegt. Jedoch führt derselbe Vorgang auch zur unerwünschten Exzitonlöschung (Dissoziation) und limitiert die Quanteneffizienz in Leuchtdioden.¹⁰⁴ Mit ähnlichen Effekten ist auch bei Feldeffekttransistoren zu rechnen. So könnten interne Felder externe Felder abschirmen und die Leistungsfähigkeit des Bauelements herabsetzen. Obwohl die Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, stellt diese experimentelle Bedingung, die nötig ist um die einzelnen NPLen hinreichend genau zu identifizieren, keine Beschränkung des effektiven Dipolbildes dar. Es ist somit nicht erwartbar, daß die permanenten Dipole bei Raumtemperatur verschwinden, was auch der Solvatochromismus, der bei Raumtemperatur beobachtet wird, nahelegt.

Kapitel 6:

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die optisch aktive Einheit, das Chromophor, einzelner unterschiedlicher π -konjugierter Polymermoleküle charakterisiert und mit externen elektrischen Feldern manipuliert. Untersucht wurden mit der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie das geordnete leiterartige Poly(*para*-Phenylen) (LPPP) und das ungeordnete Poly(Phenylen-Vinyl) (PPV). Dabei stellte sich heraus, daß die unterschiedlich strukturierten Polymere auf der Ebene eines Moleküls identische Fluoreszenzeigenschaften zeigen. Das sind vergleichbare Linienbreiten und universelle spektrale Diffusionsdynamiken. Diese Charakteristiken werden als wesentliche Merkmale der Einzelchromophoremission interpretiert. Die vibronische Progression der Emission des einzelnen Moleküls konnte in Relation zu Raman-Messungen des Ensembles gesetzt werden. Neben deutlichen Übereinstimmungen in den Hauptvibrationsbanden, deuten sich bei einzelnen PPV Molekülen Unterschiede an. Diese sind einer erheblichen molekularen Unordnungen des Polymersystems zuzuschreiben. Im direkten Vergleich zeigt PPV eine wesentlich größere statische Unordnung auf der Einzelmolekülebene als LPPP. Jedoch ist die dynamische Unordnung, die sich in der spektralen Diffusion äußert, vergleichbar.

Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Materialsystemen besteht bei den interchromophorischen Kopplungsmechanismen. Bei PPV kann eine Aggregation zur spektralen Verbreiterung führen. Ein derartiges Verhalten ist bei dem Leiterpolymer nicht feststellbar, da die Linienbreite der emittierenden Einheit für alle Moleküle vergleichbar ist. Jedoch zeigt LPPP das Muster einer inkohärenten Chromophor-Kopplung. Die jeweiligen Kopplungsstärken können für beide Molekülarten mit der Zeit variieren. Eine naheliegende Ursache hierfür sind

leichte strukturelle Änderungen, die beispielsweise bei einer abstandsabhängigen Dipol-Dipol-Kopplung große Auswirkungen auf die Energietransfereffizienz haben. Hierzu sind aber noch weitere Studien nötig, die beispielsweise durch gezielte Änderung der Kettenmorphologie die Kopplungen kontrollierbar macht.

Zur Abschätzung der Chromophorlänge des geordneten LPPPs konnte die Anzahl der Chromophore auf längenvariieren Molekülen durch Abzählen bestimmt werden. Die Zunahme der Moleküllänge, die über das molekulare Gewicht gegeben ist, zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Anzahl der isolierten, π -konjugierten chromophorischen Segmente. Daraus kann die durchschnittliche Chromophorlänge abgeschätzt werden. Ein Vergleich der Emissionscharakteristik einzelner leiterartiger Undekamere mit LPPP-Chromophoren führt zur Ermittlung der effektiven Konjugationslänge der emittierenden Einheit. Diese ist mit der Exzitongröße gleichzusetzen und stellt sich als maximal halb so groß wie die durchschnittliche Chromophorlänge dar. Dieser prinzipielle Zusammenhang, der auch in vorausgegangenen theoretischen Berechnungen mit einem Bild der Phonon-assistierten Selbstlokalisierung des Exzitons in der Literatur erörtert wurde, zeigt das Potential der Polymere als künstliche Lichtsammelkomplexe. Gelingt es, die Selbstlokalisierung mit einem gerichteten Energietransfer auf ein bestimmtes Kettensegment zu verbinden, dann sind höchsteffiziente optoelektronische Bauteile vorstellbar, die ähnlich zu biologischen Lichtsammelkomplexen die Anregungsenergie zu einem Reaktionszentrum führen können.

Neben der grundlegenden Charakterisierung der emissiven Einheit ist aber vor allem im Hinblick auf die technische Anwendung der π -konjugierten Polymere in Dioden oder auch in Feldeffekttransistoren eine Untersuchung der Chromophore im elektrischen Feld nötig. In der vorgenommenen Stark-Spektroskopie wurde dieser Ansatz verfolgt und eine bauteil-ähnliche Situation geschaffen, indem einzelne Polymermoleküle zwischen Elektroden platziert wurden. Die angelegte Spannung führte zu elektrischen Feldstärken von ~ 300 kV/cm, die im typischen Bereich von Bauelementen liegt. Die einzelnen Polymerchromophore zeigen dabei einen linearen Stark-Effekt, der zunächst überraschend erscheint, da dies einen permanenten Dipol bedeutet, obwohl das Polymerrückgrat nominell unpolar ist. Der Effekt spiegelt einen Symmetriebruch der Ladungskonjugation des π -Elektronensystems wider, der mit einem effektiven Dipol beschrieben werden kann. Die Dipolstärke liegt im Bereich von 10 Debye und steht für ein intrinsisches Feld auf molekularer Ebene. Die Ursache des Symmetriebruchs

ist bis jetzt noch nicht vollständig geklärt. Das feldabhängige Emissionsverhalten gegenüber der Chromophorausrichtung zeigt bei PPV, daß die polaren Alkoxy-Seitengruppen maßgeblich am linearen Stark-Effekt beteiligt sind. Bei LPPP fehlt eine derartige Orientierungsabhängigkeit. Das kann bei LPPP bedeuten, daß strukturelle Defekte, die durch chemische Querverbindungen von planarisierten Kettensegmenten entstehen, auch Konjugationsbrüche parallel zum Rückgrat erlauben. Weiterführende Studien, die gezielt Ladungsasymmetrien in das Polymerrückgrat bringen oder die Polarität der Seitengruppen verändern, können tiefergehende Einblicke in die Ursache der lokalen Feldverteilung geben. Der effektive Dipol auf dem Polymermolekül entspricht auch dem Bild lokaler Polaronenpaare oder Ladungstransferzuständen, die beispielsweise eine feldabhängige Fluoreszenzlöschung durch Energieübertragung bewirken können.

Neben der Anwendung des linearen Stark-Effekts als elektro-optischer Modulator auf Einzelmolekülebene beschreibt ein ferroelektrischer Effekt auch Möglichkeiten eines neuartigen Speicherelements auf Nanometerebene. Experimentell ist dieser Effekt bei einigen Molekülen in Form einer Hystereseschleife in der Stark-Verschiebung feststellbar. Auch hier dürfte eine gerichtete Forschung bezogen auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung des Polymermoleküls ein detailliertes Verständnis erbringen. Spannend sind in diesem Zusammenhang auch neuartige Anwendungen, die sich auf eine mit dem elektrischen Feld einstellbare Kopplung von Chromophoren beziehen. Erste Ansätze zeigen sich in dieser Studie. Ob dadurch eine Superradianz induziert werden kann, wie es bei den PPV-Aggregaten möglich erscheint, werden zukünftige, zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen in Kombination mit einer elektrischen Feldmanipulation zeigen. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Idee der Kontrolle der Photonenemission mit dem elektrischen Feld, um Photonen auf „Bestellung“ liefern zu können. Erste quantenoptische Studien am Polymer, die in der Literatur dokumentiert sind, zeigen daß Polymere eine nicht-klassische, anti-korrelierte Photonenemission aufweisen. In Verbindung mit der vorgestellten feldabhängigen Fluoreszenzintensität könnte eine derartige Photonenquelle nicht zuletzt wegen des hohen Absorptionsquerschnitts von Polymeren anderen Quellen überlegen sein.

Diese Arbeit führt neben den technologischen Aspekten zu dem Schluß, daß für ein detailliertes Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften nicht nur die rein stöchiometrische chemische Struktur des Polymerrückgrats einzubeziehen ist. Es muß ferner auch die Mor-

phologie des Moleküls, die maßgeblich die photophysikalischen Eigenschaften mitbestimmt, mit einberechnet werden. Auf Ebene eines Moleküls ist das Konzept des Chromophors auf verschiedene Polymere übertragbar. Für neue theoretische Beschreibungen der Polymere sind die daraus resultierenden Einflüsse mit einzubeziehen. Der lineare Stark-Effekt zeigt, daß neben der Kettenmorphologie auch veränderte Ladungsverteilungen in die Betrachtungen aufzunehmen sind, da diese ebenso das optoelektronische Verhalten der konjugierten Polymere prägen. Eine gerichtete chemische Gestaltung der Seitengruppen und der Rückgratstruktur wird zum Einstellen definierter, elektronischer Funktionen führen, die die molekulare Optoelektronik in den kommenden Jahren weiter beschäftigen werden.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Chemische Strukturen verschiedener Kohlenstoffverbindungen und die daraus resultierenden Polymerstrukturen. Methan zeigt eine sp^3 -Hybridisierung, die im Polymer Polyethylen ebenfalls vorliegt. Ethylen ist sp^2 -hybridisiert. Im daraus ableitbaren Polyazetylen ist die sp^2 -Hybridisierung erhalten. Gestrichelt ist die delokalisierte π -Elektronenbindung angedeutet. Bei Benzol erfolgt die Delokalisierung innerhalb des Rings. Komplexere Polymerstrukturen lassen sich aus den Einheiten Benzol und Ethylen konstruieren, wie das Beispiel Poly(*para*-Phenylen-Vinylen) zeigt..... 6
- Abbildung 2.2: Ausbildung eines Energiebandes der überlappenden p_z -Orbitale bei einem konjugierten Polymer. Durch die Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen entsteht zusätzlich eine Energielücke E_g im π -System zwischen bindenden π -Orbitalen und antibindenden π^* -Orbitalen. Die Kästen zeigen die Befüllung der Energie-Bänder..... 7
- Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Exzitons auf einem Kettensegment eines π -konjugierten Polymers. 9
- Abbildung 2.4: (a) Gesamtverteilung der π -Elektronen in einem Anthrazenmolekül im Grundzustand. (b) Elektronendichte im niedrigsten unbesetzten π -Elektronenorbital LUMO und (c) im höchsten besetzten Orbital HOMO; die Berechnungen wurden mit ChemDraw9.0 unter Zuhilfenahme eines erweiterten Hückel-Modells durchgeführt. Die Oberflächen zeigen 95% des Gesamtvolumens der Elektronenverteilung..... 11
- Abbildung 2.5: Molekulare potentielle Energie des Singulett-Grundzustands S_0 und des ersten angeregten Zustands S_1 als Funktion des Kernabstands R ; die vibronischen Zustände können durch Absorption (a) und Emission (b) eines Photons angesprochen werden. Die Pfeile zeigen diese Übergänge an. (c) Im Absorptions- und Photolumineszenzspektrum treten die Dipolübergänge hervor. 12
- Abbildung 2.6: Jablonski-Diagramm eines typischen organischen Moleküls mit Singulett- und Triplett-Zuständen. Eingezeichnet sind die elektronischen Niveaus mit den damit verbundenen Vibrationsniveaus. Optische (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und nicht-strahlende Übergänge sind angegeben. Die interne Konversion und die Interkombination von Singulett nach Triplett sind strahlungslose Übergänge. 14
- Abbildung 2.7: Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Ankopplung an vibronische Moden während eines optischen Übergangs. Übergänge erfolgen gemäß der Born-Oppenheimer Näherung senkrecht. Der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der unterschiedlichen elektronischen Niveaus bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Dipolübergangs. 15
- Abbildung 2.8: Schematisches Raman-Spektrum eines Vibrationsniveaus. ω_{Laser} gibt die eingestrahelte Frequenz der Photonen an, die als elastische Rayleigh-Streuung beobachtet werden kann. Die Stokes bzw. Anti-Stokes Linie stellt die Raman-Mode dar. $\Delta\omega_{\text{vib}}$ gibt die Frequenz der Vibrationsmode an. Das Niveauschema, das rechts abgebildet ist, beschreibt die Raman-Streuung mit einem virtuellen Niveau. 16

Abbildung 2.9: Anschauliche Darstellung der Verteilung von Zwei-Niveausystemen, um den Dipolübergang eines Moleküls. Beispielsweise können Phononen oder Tunneleffekte die Besetzung der Zwei-Niveausysteme ändern, was auch Konsequenzen auf den Dipolübergang haben kann.....	18
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Linienform für die Emission eines Moleküls im Festkörper bei tiefen Temperaturen. ΔE_{hom} ist die homogene Linienbreite und E_0 die Energie des Dipolübergangs.	20
Abbildung 2.11: Theoretisches Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines verdünnten Ensemblefilms aus konjugierten Polymermolekülen bei tiefen Temperaturen. Das Spektrum ist gegenüber dem Einzelmolekülspektrum inhomogen verbreitert. Zu beachten ist, daß innerhalb des Films energetische Relaxationsprozesse stattfinden. Dadurch ist das Ensemblespektrum nicht zwingend durch die Summe der Einzelmolekülspektren gegeben.	21
Abbildung 2.12: Energetische Relaxation in einem polymerischen Festkörper. Die Zustandsdichte beschreibt die Verteilung der verschiedenen Energieniveaus der Chromophore oder Sites innerhalb des Films. Die Relaxation führt zur Bevölkung der tiefstliegenden Sites, von denen aus das Elektron und Loch des Exzitons rekombiniert.....	22
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines π -konjugierten Polymermoleküls. Entlang der Polymerkette bilden sich aufgrund von Defekten und morphologischen Strukturänderungen einzelne isolierte, π -konjugierte Segmente heraus. Diese Einheiten werden als Chromophore bezeichnet.....	25
Abbildung 2.14: Kopplungen von mehreren Chromophoren. (a) Förster-ähnliche Kopplung beruhend auf dem spektralen Überlapp der Emission des Donators D und der Absorption des Akzeptors A. In oranger Farbe ist der spektrale Überlapp eingezeichnet. (b) Energetische Kopplung von mehreren Chromophoren; die absorbierte Anregungsenergie kann auch zu einem nicht-strahlenden Defekt transferiert werden.....	28
Abbildung 2.15: Gegenüberstellung des linearen und quadratischen Stark-Effekts bei sinusförmiger Modulation des externen Feldes.....	31
Abbildung 3.1: Chemische Strukturen klassischer konjugierter Polymere. n gibt die Anzahl der Wiederholeinheiten des Monomers an.	37
Abbildung 3.2: Chemische Struktur von dem methyl-substituierten leiterartigen konjugierten Polymer Poly(para-Phenylen).....	37
Abbildung 3.3: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum des π -konjugierten Polymers MeLPPP mit $M_N = 25$ kDa in Toluol. Im Nebenbild sind die normierten Photolumineszenzspektren von unterschiedlich langen MeLPPP Molekülen in Lösung gezeigt. Die Länge ist dabei über das Molekulargewicht M_N gegeben.....	38
Abbildung 3.4: Chemische Struktur des leiterartigen π -konjugierten Oligomers und dessen Absorptions- und Photolumineszenzspektrum in Toluol. Das monodisperse Undekamer besteht im Vergleich zu MeLPPP aus 5,5 Wiederholeinheiten des zugrundeliegenden polymerischen Monomers.....	40
Abbildung 3.5: Chemische Struktur von MEH-PPV (Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethyl-hexyloxy)-1,4-Phenylen Vinylen]).....	41

- Abbildung 3.6: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum des in Toluol gelösten, π -konjugierten Polymers MEH-PPV mit einem Molekulargewicht $M_N = 200$ kDa. 42
- Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung der Dimensionierung einer Probenoberfläche. Falls der Abstand zwischen benachbarten Molekülen größer als der Fokusbereich bzw. das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist, können einzelne Moleküle selektiert werden. Durch unterschiedliche dielektrische Matrixverhältnisse in der direkten Umgebung des Moleküls wird die Übergangsfrequenz beeinflusst und führt zur energetischen Verteilung, die einen Beitrag zur inhomogenen Verbreiterung des Ensembles liefert. (b) stellt diese einfache inhomogene Verbreiterung der Absorption und der Emission eines Ensembles konjugierter Moleküle dar. Farbig eingezeichnet sind die individuellen, energetischen Positionen der Hauptabsorptionsbande und gespiegelt dazu die Emissionsbande der einzelnen Moleküle. Der Pfeil impliziert die Stokes-Verschiebung innerhalb eines Moleküls. 44
- Abbildung 3.8: Fluoreszenzmerkmale eines einzelnen Emitters. (a) zeigt die Gegenüberstellung der gaußförmigen Ensemblefluoreszenz mit der stark verschmälerten lorenzförmigen Einzelmolekülfluoreszenz des fundamentalen elektronischen Übergangs; (b) Fluoreszenzblinker und stufenartiges, abruptes Bleichen; (c) spektrale Diffusion der Fluoreszenz über die Zeit; (d) nicht-klassische Photonenstatistik, die eine Antikorrelation der Photonenemission eines Emitters, der als zwei Niveausystem verstanden werden kann, zeigt (*engl.* anti-bunching). Prinzipiell beschreibt diese Emissionsstatistik, daß nur ein Photon nach dem anderen, also keine Koinzidenz von zwei oder mehr Photonen, von einem einzelnen Emitter ausgesendet werden kann. 46
- Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Fluoreszenzmikroskops zur ortsaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen konjugierten Molekülen für Temperaturen bis 5 K. Wahlweise kann die Laserquelle 1 oder 2 zur Anregung der Moleküle verwendet werden. Das $\lambda/2$ Plättchen erlaubt das Einstellen der Anregepolarisationsrichtung. Mit dem Polfilter bzw. Wollaston-Prisma wird die Emissionspolarisation analysiert. 48
- Abbildung 3.10: Links ist das Fluoreszenzbild einer Probe bei nahezu geschlossenem Spektrometerspalt von $5 \mu\text{m}$ dargestellt. Die farbigen Punkte sind fluoreszierende Moleküle. Rechts daneben sind dieselben Punkte spektral durch das Spektrometergitter aufgefächert abgebildet. Entlang der y-Achse bleibt die Ortsauflösung erhalten. Mit der Auswertesoftware kann das Spektrum der einzelnen Moleküle extrahiert werden. Der Farbbalken zeigt die Photolumineszenzintensität (PL Intensität) der gewählten Falschfarbendarstellung. 50
- Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau einer Einzelmolekülprobe. Die konjugierten Polymermoleküle sind in einer Polystyrol-Matrix, die sich auf einem Trägersubstrat befindet, fixiert. 54
- Abbildung 3.12: Lithographierte Elektrodenstruktur für die Stark-Spektroskopie an einzelnen Polymermolekülen. Links ist ein Foto dieser Struktur gezeigt. Die drei großen Flächen stellen die Kontaktflächen dar. Im Inneren der Struktur sind die vier Kämmen, die die ineinander greifenden Fingerelektroden bilden, erkennbar. Rechts zeigen Mikroskopaufnahmen eine Vergrößerung der Kammstrukturen. (Um einen besseren photographischen Kontrast im linken Bild herzustellen, besteht diese Fingerstruktur aus Gold und befindet sich auf einem Siliziumwafer.) 55
- Abbildung 3.13: Fluoreszenzbilder von vier verschiedenen Einzelmolekülproben bei Raumtemperatur. Von links nach rechts nimmt die aufgebrauchte Konzentration der MeLPPP

- Moleküle um je eine Größenordnung ab. Die Ausgangslösung links hat eine Polymerkonzentration von 10^{-5} mg/ml. Rot eingerahmt ist eine typische Probe, wie sie in dieser Arbeit für die Einzelmolekülspektroskopie verwendet wird. In den Nebenbildern ist eine Vergrößerung von besonders hellen Fluoreszenzpunkten gezeigt, die von Airy-Ringen umgeben sind.57
- Abbildung 3.14: Fluoreszenzblinken zweier MeLPPP Moleküle ($M_N = 25$ kDa) bei Raumtemperatur in Vakuum bei linear polarisierter Anregung.59
- Abbildung 4.1: Fluoreszenzspektren einzelner konjugierter Polymermoleküle im Vergleich zu stark verdünnten Ensemblefilmspektren in Polystyrol bei 5 K. (a) für MEH-PPV; (b) für MeLPPP; In den Nebenbildern sind Ausschnitte von Einzelmolekülspektren beim optischen Hauptübergang gezeigt. Die durchgezogene Linie ist eine geglättete Kurve der gemessenen Rohdaten, die mit den Punkten dargestellt sind.63
- Abbildung 4.2: Polarisationsabhängigkeit der Photolumineszenz eines MEH-PPV Moleküls unter verschiedenen Anregepolarisationsorientierung bei 5 K. Der Fluoreszenzstrahlengang wird mit einem Wollastonprisma in zwei zueinander senkrecht stehende Polarisationsrichtungen aufgeteilt, wobei (a) parallel zur 0° Anregepolarisationsrichtung ist und der Chromophororientierung entspricht. (b) ist der darauf senkrecht stehende Detektionskanal, der parallel zur 90° Anregerichtung liegt, und senkrecht zum Chromophor orientiert ist. Die obigen Illustrationen zeigen die Chromophororientierung gegenüber den jeweiligen Polarisationsrichtungen.65
- Abbildung 4.3: (a) Vergleich der Einzelmolekülspektren von MeLPPP und MEH-PPV aus Abbildung 4.1. Um den niederenergetischen Phononenarm für MeLPPP (grün gestrichelt) zu unterdrücken, wurde der hochenergetische Arm als Spiegelbild um das Maximum eingezeichnet. (b) zeigt Einzelmolekülspektren von vier verschiedenen PPV Molekülen. Im Vergleich zur Ensemblefluoreszenz, die schwarz dargestellt ist, sind die Maxima nahezu über den gesamten Spektralbereich verteilt.66
- Abbildung 4.4: Das Histogramm zeigt die energetische Position der Null-Phonon-Linie für 97 MeLPPP und 47 MEH-PPV Moleküle.68
- Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der zwei Emissionsspezien einzelner MEH-PPV Moleküle bei 5 K. In oranger Farbe ist die schmalbandige Einzelchromophoremmission dargestellt und in rot die breite Emission, die einer Aggregation von Chromophoren zugeschrieben wird.69
- Abbildung 4.6: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum eines MEH-PPV Moleküls bei 5 K. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 2 Sekunden. Rechts dargestellt ist das aufsummierte Spektrum der Sequenz, bei dem die Null-Phonon-Linie auf den Nullpunkt verschoben ist.71
- Abbildung 4.7: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum eines MeLPPP Moleküls bei 5 K. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 2 Sekunden. Rechts dargestellt ist das aufsummierte Spektrum der Sequenz, bei dem die Null-Phonon-Linie auf den Nullpunkt verschoben ist.71
- Abbildung 4.8: Zwei zeitlich aufeinander folgende Spektren der Null-Phonon-Linie mit jeweils blau eingezeichneter geglätteter Kurve. Durch ein Annähern einer Lorenz-Funktion wird das Kurvenmaximum bestimmt. Aus dem Abstand der zwei Maxima ergibt sich ΔE , die spektrale Sprungweite aufeinanderfolgender Spektren.75
- Abbildung 4.9: Histogramme der spektralen Sprungweite ΔE der zwei Chromophore aus Abbildung 4.6 für MEH-PPV und aus Abbildung 4.7 für MeLPPP bei 5 K. Farblich eingezeichnet ist eine

Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von $\sim 2,2$ meV. Das Nebenbild zeigt im Detail in halblogarithmischer Darstellung die Sprungweiten des MEH-PPV Moleküls mit den höherenergetischen Sprüngen um ± 22 meV, die den großen spektralen Änderungen von 524 nm auf 530 nm entsprechen. 76

Abbildung 4.10: Summe aus fünf MeLPPP Sprung-Histogrammen bei 5 K in halblogarithmischer Darstellung. Die grüne Linie zeigt eine eingepaßte Gaußglocke mit 2,2 meV Halbwertsbreite. 76

Abbildung 4.11: Zeitabhängiges Fluoreszenzspektrum der Null-Phonon-Linie eines MeLPPP Moleküls bei 5 K, das ohne Polystyrol-Matrix direkt auf das Substrat aufgebracht ist. Die Integrationszeit pro Spektrum beträgt 1 Sekunde. Rechts dargestellt ist das Sprunghistogramm mit eingepaßter Gauß-Funktion mit einer Breite von $\sim 1,0$ meV. 77

Abbildung 4.12: Gegenüberstellung von MeLPPP Fluoreszenzspektren eines verdünnten Ensemblefilms (1:1000) in Polystyrol und von drei Einzelmolekülspektren jeweils bei 5 K mit dem Raman-Filmspektrum bei Raumtemperatur zur Untersuchung optisch aktiver Vibrationsmoden. Die Null-Phonon-Linie (nicht gezeigt) ist auf den Ursprung der x -Achse gesetzt. Die Raman-Spektren wurden in Kooperation mit Dr. D. Lidzey, Dr. A. Cadby und R. Dean an der Universität Sheffield, UK, aufgenommen. 80

Abbildung 4.13: Gegenüberstellung von MEH-PPV Fluoreszenzspektren eines Aggregats bei 5 K und dreier Einzelmolekülspektren bei 5 K mit dem Raman-Filmspektrum bei Raumtemperatur zur Untersuchung von Vibrationsmoden. Die Null-Phonon-Linie ist auf den energetischen Nullpunkt verschoben. Die Raman-Spektren wurden in einer Kooperation an der Universität Sheffield, UK, aufgenommen. 81

Abbildung 4.14: Typische MeLPPP Spektren einzelner unterschiedlich langer Moleküle bei 5 K. Die Länge ist über die Anzahl der Wiederholeinheiten des zugrunde liegenden Monomers gegeben. Mit Zunahme der Zahl der Wiederholeinheiten (von links nach rechts) nimmt die Komplexität, das heißt die Anzahl der Maxima zu. Das Spektrum des kurzgekettigen Polymers ist jeweils gestrichelt in die Maxima der anderen Spektren durch Anpassen der Intensität eingezeichnet. . 86

Abbildung 4.15: Zeitabhängiges, multichromophorisches Spektrum eines MeLPPP Moleküls bei 5 K mit zwei Chromophoren. Rechts ist das zeitlich integrierte Spektrum abgebildet. Farblich gefüllt sind die zwei spektralen Bereiche der Chromophore, die einzeln in ihrer zeitabhängigen Fluoreszenzintensität oben aufgeführt sind. 87

Abbildung 4.16: Variation der durchschnittlichen Fluoreszenzmaxima (Chromophoranzahl) von einzelnen MeLPPP Molekülen mit der mittleren Anzahl der Wiederholeinheiten n . Die eingezeichnete gestrichelte Linie dient zur Illustration der nahezu linearen Abhängigkeit. Das Nebenbild zeigt die errechnete Länge eines Chromophors in Wiederholeinheiten unter Berücksichtigung, daß nur die Hälfte der Chromophore angeregt wurden. 88

Abbildung 4.17: (a) Absorptionsspektrum eines MeLPPP-Films ($M_N = 25$ kDa) und eines Undekamer-Films bei Raumtemperatur. (b) Fluoreszenzspektrum von Undekamer und MeLPPP im Festkörper und gelöst in Toluol bei Raumtemperatur. Gestrichelt eingezeichnet ist das Undekamerspektrum, das dem Polymerspektrum überlagert ist. 90

Abbildung 4.18: Vergleich von Einzelmolekülspektren des kurzgekettigen MeLPPPs ($M_N \approx 25$ kDa) mit dem Undekamer bei 5 K. (a) Die gestrichelten Spektren entsprechen der Ensemblefluoreszenz der untersuchten Systeme, die in Polystyrol auf 10^{-4} g/g verdünnt sind. (b) zeigt zwei kaum unterscheidbare Einzelmolekülspektren der zwei Systeme. 92

- Abbildung 4.19: Verteilung der Fluoreszenzmaxima und Linienbreiten des kurz-kettigen Polymers ($M_N \approx 25$ kDa) und des Undekamers. In der Verteilung der Energien ist jeweils das Tieftemperaturspektrum eines in Polystyrol auf 10^{-4} g/g verdünnten Ensemblefilms eingezeichnet.93
- Abbildung 4.20: Variation der Zahl der durchschnittlich beobachteten Fluoreszenzmaxima mit der Kettenlänge (geschlossene Vierecke) für insgesamt 161 Moleküle. Türkis eingezeichnet ist das Undekamer mit 5,5 Wiederholeinheiten. Die offenen Kreise zeigen die durchschnittliche Intensität pro Maximum (Chromophor). Die Linie soll das Auge führen.94
- Abbildung 4.21: Die Ensemble-Fluoreszenzzerfälle des Undekamers und zwei verschiedenen schwerer Polymere gemessen in Toluol-Lösung mit einer Streak-Kamera.95
- Abbildung 4.22: Schematische Darstellung eines Chromophors entlang des Polymerrückgrats mit Exzitongröße und Konjugationslänge der Absorption.95
- Abbildung 4.23: Schematische Darstellung eines gestreckten und eines geknäulten, nanopartikel-ähnlichen MEH-PPV Moleküls. Farblich illustriert sind Beispiele π -konjugierter Segmente.100
- Abbildung 4.24: Die Einzelmolekülfluoreszenz eines MEH-PPV Moleküls bei ~ 15 K schaltet zwischen verschiedenen, emissiven Zuständen. Die Integrationszeit pro Spektrum betrug 1,5 Sekunden. (a) zeigt die zeitaufgelöste Fluoreszenzintensität; in (b) ist das zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrum dargestellt. In (c) ist die Linienbreite abgebildet. Die Histogramme rechts zeigen die Häufigkeit bestimmter Fluoreszenzintensitäten, spektraler Maximapositionen und Linienbreiten.101
- Abbildung 4.25: Summierte Spektren des Moleküls aus Abbildung 4.24 bei den vier Maximapositionen bei 517 nm, 521 nm, 532 nm und 526 nm (diffusionsbereinigte Summenspektren). Die spektrale Linienbreite und die vibronische Progression ändern sich für jedes Spektrum. Die Punkte zeigen die Rohdaten.102
- Abbildung 4.26: Schaltbarer interchromophorischer Energietransfer bei 5 K zwischen zwei Chromophoren bei 459,5 nm und 462 nm. In (a) ist das zeitlich aufgelöste Fluoreszenzverhalten eines MeLPPP Moleküls mit einer Zeitauflösung von 1 Sekunde dargestellt. Die zwei Emissionsbanden zeigen eine anti-korrelierte Emission. Die dazugehörige spektral einhüllende Kurve ist rechts abgebildet. (b) illustriert die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensitäten der beiden Chromophore.104
- Abbildung 5.1: Fluoreszenzmikroskop-aufnahme einer Fingerelektrodenstruktur mit einzelnen Molekülen zwischen den Elektroden.110
- Abbildung 5.2: Modulation des Fluoreszenzspektrums eines Chromophors auf einem MEH-PPV Molekül bei 5 K mit der angelegten Spannung V . Das manipulierte Chromophor zeigt auf das resultierende elektrische Feld eine lineare Stark-Verschiebung. Rechts sind für die Spannungswerte von 250 V und -250 V zwei Beispielspektren gezeigt.111
- Abbildung 5.3: Elektrische Feldmanipulation zweier simultan gemessener MEH-PPV Moleküle (a) und (b). Die Reaktion auf das angelegte elektrische Feld mit der Spannung V erfolgt bei diesen zwei Einzelchromophoremissionen gegenphasig. Dies deutet die Existenz zweier effektiver Dipole mit antiparalleler Orientierung an. (c) zeigt die angelegte Spannung.113
- Abbildung 5.4: Elektrische Feldmanipulation an einem PPV Aggregat mit einer Linienbreite von 12 nm.113

- Abbildung 5.5: Darstellung der Richtungsabhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes zur Polarisationsorientierung der Absorption und Emission eines Chromophors des MEH-PPV Moleküls bei 5 K. Der lineare Stark-Effekt tritt nur bei einem senkrecht zum angelegten Feld stehenden MEH-PPV Chromophor auf. 115
- Abbildung 5.6: Darstellung der Richtungsabhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes zur Polarisationsorientierung der Absorption und Emission eines Chromophors des MeLPPP Moleküls. Im Gegensatz zu MEH-PPV zeigt die Fluoreszenz der MeLPPP Chromophore bei 5 K keine Richtungsabhängigkeit. 115
- Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Stark-Verschiebung von der angelegten Spannung V für ein MEH-PPV Molekül bei 5 K. Die Pfeile geben den zeitlichen Verlauf der Feldmodulation an. Die roten Kreise zeigen die durchschnittliche Verschiebung der einzelnen Null-Phonon-Linien (o) an.. 117
- Abbildung 5.8: Histogramm des abgeschätzten Dipols für 23 MeLPPP und 28 MEH-PPV Moleküle. Der effektive Dipol errechnet sich aus der Stark-Verschiebung unter Berücksichtigung des Elektrodenabstands von $d = 8 \mu\text{m}$, der eine obere Grenze der elektrischen Feldstärke definiert. 118
- Abbildung 5.9: Die Stärke der Stark-Verschiebung für MEH-PPV und MeLPPP im Vergleich zur mittleren Position der Null-Phonon-Linie des einzelnen Chromophors. 120
- Abbildung 5.10: Photolumineszenzspektren von MeLPPP und MEH-PPV in verschiedenen Lösungsmitteln. Beide Materialien zeigen eine solvatochrome Verschiebung, die konsistent mit einem Unterschied im permanenten Dipolmoment $\Delta\mu$ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist. Δf beschreibt die Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels. 122
- Abbildung 5.11: Hysterese der Stark-Verschiebung an einem MEH-PPV Molekül bei 5 K. Die offenen Kreise zeigen die spektralen Positionen der Fluoreszenzverschiebung für jeden einzelnen Durchlauf. In roter Farbe sind die gemittelten Werte eingezeichnet. Die Pfeile geben den zeitlichen Verlauf der Feldstärkenmodulation an. 124
- Abbildung 5.12: Feldabhängige Modulation der Einzelmolekülfluoreszenz. Diskretes, reversibles Auslöschung der Photolumineszenz eines MEH-PPV und MeLPPP Chromophors mit dem elektrischen Feld, das meist nur in einer Feldrichtung stattfindet. Farblich ist die integrierte Photolumineszenzintensität angegeben. 125
- Abbildung 5.13: Stark-Verschiebung an einem MeLPPP Chromophor bei 5 K, die ein Schalten der Phase bezogen auf die Feldmodulation zeigt. Zwischen $t = 925 \text{ s}$ und $t = 1225 \text{ s}$ ist keine systematische Frequenzmodulation zu erkennen. Das Ändern der Phase (weiße Pfeile) des Feldeffekts weist auf die Erzeugung, Vernichtung und Reorientierung des permanenten Dipols, der mit dem π -System der Polymerkette wechselwirkt, hin. 127
- Abbildung 5.14: Schalten der Emission eines MEH-PPV Moleküls bei 5 K zwischen zwei Chromophoren mit dem elektrischen Feld. Die gemittelte Zeit gibt den Zeitpunkt während einer Spannungsperiode an. Es wurde über 7 Zyklen gemittelt. 129

Literaturverzeichnis

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes. *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature **347**: 539-541, 1990.
2. M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson und R. H. Friend. *Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes*. Nature **395**: 257-260, 1998.
3. G. Malliaras und R. Friend. *An organic electronics primer*. Physics Today **58**: 53-58, 2005.
4. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund und W. R. Salaneck. *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature **397**: 121-128, 1999.
5. A. Kraft, A. C. Grimsdale und A. B. Holmes. *Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light*. Angewandte Chemie-International Edition **37**: 402-428, 1998.
6. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend und A. B. Holmes. *Efficient Light-Emitting-Diodes Based on Polymers with High Electron-Affinities*. Nature **365**: 628-630, 1993.
7. N. Stutzmann, R. H. Friend und H. Sirringhaus. *Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors*. Science **299**: 1881-1884, 2003.
8. L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus und R. H. Friend. *General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors*. Nature **434**: 194-199, 2005.
9. S. R. Forrest. *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature **428**: 911-918, 2004.
10. A. C. Grimsdale und K. Müllen. *The chemistry of organic nanomaterials*. Angewandte Chemie-International Edition **44**: 5592-5629, 2005.
11. W. E. Howard. *Better displays with organic films*. Scientific American **290**: 76-81, 2004.
12. J. O. Löfken. *Organisch flach*. Physik Journal **7**: 16, 2004.
13. R. F. Service. *ELECTRONICS: Organic LEDs Look Forward to a Bright, White Future*. Science **310**: 1762-1763, 2005.
14. R. A. Wassel und C. B. Gorman. *Establishing the molecular basis for molecular electronics*. Angewandte Chemie-International Edition **43**: 5120-5123, 2004.
15. J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor und H. Löhneysen. *Driving current through single organic molecules*. Physical Review Letters **88**: 176804, 2002.
16. F. Moresco. *Manipulation of large molecules by low-temperature STM: model systems for molecular electronics*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters **399**: 175-225, 2004.
17. W. Barford. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*. Oxford Science Publications, Oxford, UK, 2005.
18. P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen und J. L. Brédas. *Theoretical characterization of phenylene-based oligomers, polymers, and dendrimers*. Synthetic Metals **100**: 141-162, 1999.
19. B. J. Schwartz. *Conjugated polymers as molecular materials : How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions*. Annual Review of Physical Chemistry **54**: 141-172, 2003.

20. S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bässler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn und A. B. Holmes. *Conformational Effects in Poly(P-Phenylene Vinylene)S Revealed by Low-Temperature Site-Selective Fluorescence*. Journal of Physics-Condensed Matter **5**: 247-260, 1993.
21. H. Bässler und B. Schweitzer. *Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers*. Accounts of Chemical Research **32**: 173-182, 1999.
22. M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd Ed.* Oxford Univ. Press, Oxford, 1999.
23. J. G. Müller. *Exzitonentransfer und Dissoziationsdynamik in konjugierten Polymeren*. Dissertation (Ludwig-Maximilians-Universität München), 2003.
24. J. G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann. *Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules*. Physical Review Letters **91**: 267403, 2003.
25. T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild und (Eds.). *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997.
26. P. Tinnefeld und M. Sauer. *Branching out of single-molecule fluorescence spectroscopy: Challenges for chemistry and influence on biology*. Angewandte Chemie-International Edition **44**: 2642-2671, 2005.
27. S. Empedocles und M. Bawendi. *Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites*. Accounts of Chemical Research **32**: 389-396, 1999.
28. R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, Oxford, UK., 1955.
29. J. L. Brédas. *Electronic structure and optical properties of conducting and semiconducting conjugated oligomers and polymers: An overview of the quantum-mechanical approaches*. Synthetic Metals **84**: 3-10, 1997.
30. A. C. Morteani, P. Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend und C. Silva. *Exciton Regeneration at Polymeric Semiconductor Heterojunctions*. Physical Review Letters **92**: 247402, 2004.
31. M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organische molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
32. E. Chang, G. Bussi, A. Ruini und E. Molinari. *Excitons in Carbon Nanotubes: An Ab Initio Symmetry-Based Approach*. Physical Review Letters **92**: 196401, 2004.
33. P. G. Dacosta und E. M. Conwell. *Excitons and the Band-Gap in Poly(Phenylene Vinylene)*. Physical Review B **48**: 1993-1996, 1993.
34. M. Deussen, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz und H. Bässler. *Electric field-induced photoluminescence quenching in molecularly doped polymer light-emitting diodes*. Chemical Physics **207**: 147-157, 1996.
35. M. Deussen, M. Scheidler und H. Bässler. *Electric field-induced photoluminescence quenching in thin-film light-emitting diodes based on poly(phenyl-p-phenylene vinylene)*. Synthetic Metals **73**: 123-129, 1995.
36. M. Rohlfiing und S. G. Louie. *Excitons and optical spectrum of the Si(111)-(2 x 1) surface*. Physical Review Letters **83**: 856-859, 1999.
37. M. Rohlfiing und S. G. Louie. *Optical excitations in conjugated polymers*. Physical Review Letters **82**: 1959-1962, 1999.
38. A. Ruini, M. J. Caldas, G. Bussi und E. Molinari. *Solid State Effects on Exciton States and Optical Properties of PPV*. Physical Review Letters **88**: 206403, 2002.
39. J. M. Leng, S. Jeglinski, X. Wei, R. E. Benner, Z. V. Vardeny, F. Guo und S. Mazumdar. *Optical Probes of Excited-States in Poly(P-Phenylenevinylene)*. Physical Review Letters **72**: 156-159, 1994.

-
40. M. Chandross, S. Mazumdar, M. Liess, P. A. Lane, Z. V. Vardeny, M. Hamaguchi und K. Yoshino. *Optical absorption in the substituted phenylene-based conjugated polymers: Theory and experiment*. Physical Review B **55**: 1486-1496, 1997.
 41. G. Weiser. *Stark-Effect of One-Dimensional Wannier Excitons in Polydiacetylene Single-Crystals*. Physical Review B **45**: 14076-14085, 1992.
 42. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss und A. J. Heeger. *Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene*. Physical Review B **44**: 8652-8666, 1991.
 43. T. W. Hagler, K. Pakbaz und A. J. Heeger. *Polarized-Electroabsorption Spectroscopy of a Soluble Derivative of Poly(P-Phenylenevinylene) Oriented by Gel Processing in Polyethylene - Polarization Anisotropy, the Off-Axis Dipole-Moment, and Excited-State Delocalization*. Physical Review B **49**: 10968-10975, 1994.
 44. M. Vissenberg und M. J. M. de Jong. *Theory of electric-field-induced photoluminescence quenching in disordered molecular solids*. Physical Review B **57**: 2667-2670, 1998.
 45. M. Scheidler, U. Lemmer, R. Kersting, S. Karg, W. Riess, B. Cleve, R. F. Mahrt, H. Kurz, H. Bässler, E. O. Göbel und P. Thomas. *Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene)*. Physical Review B **54**: 5536-5544, 1996.
 46. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer und W. P. Su. *Solitons in Conducting Polymers*. Reviews of Modern Physics **60**: 781-850, 1988.
 47. W. P. Su, J. R. Schrieffer und A. J. Heeger. *Solitons in Polyacetylene*. Physical Review Letters **42**: 1698-1701, 1979.
 48. E. Hückel. Zeitschrift für Physik **60**: 423, 1930.
 49. R. Pariser und R. G. Parr. *A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules .2*. Journal of Chemical Physics **21**: 767-776, 1953.
 50. J. A. Pople. *Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons*. Transactions of the Faraday Society **49**: 1375-1385, 1953.
 51. J. G. Müller, U. Lemmer, J. Feldmann und U. Scherf. *Precursor states for charge carrier generation in conjugated polymers probed by ultrafast spectroscopy*. Physical Review Letters **88**: 147401, 2002.
 52. S. Barth, H. Bässler, H. Rost und H. H. Hörhold. *Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer*. Physical Review B **56**: 3844-3851, 1997.
 53. M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf und J. M. Lupton. *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*. Nature Materials **4**: 340-346, 2005.
 54. H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2003.
 55. R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler und E. O. Göbel. *Ultrafast Field-Induced Dissociation of Excitons in Conjugated Polymers*. Physical Review Letters **73**: 1440-1443, 1994.
 56. S. V. Frolov, Z. Bao, M. Wohlgenannt und Z. V. Vardeny. *Ultrafast spectroscopy of even-parity states in pi-conjugated polymers*. Physical Review Letters **85**: 2196-2199, 2000.
 57. J. Gierschner, H. G. Mack, L. Luer und D. Oelkrug. *Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism*. Journal of Chemical Physics **116**: 8596-8609, 2002.
 58. K. Brunner, A. Tortschanoff, C. Warmuth, H. Bässler und H. F. Kauffmann. *Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in pi-conjugated polymers*. Journal of Physical Chemistry B **104**: 3781-3790, 2000.

59. T. Pauck, H. Bässler, J. Grimme, U. Scherf und K. Müllen. *A comparative site-selective fluorescence study of ladder-type para-phenylene oligomers and oligo-phenylenevinylenes*. Chemical Physics **210**: 219-227, 1996.
60. N. T. Harrison, D. R. Baigent, I. D. W. Samuel, R. H. Friend, A. C. Grimsdale, S. C. Moratti und A. B. Holmes. *Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives*. Physical Review B **53**: 15815-15822, 1996.
61. J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton und J. Feldmann. *Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **70**: 035205, 2004.
62. J. M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. J. W. List, S. Patil und U. Scherf. *Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a pi-Conjugated Polymer*. Physical Review Letters **89**: 167401, 2002.
63. S. Mais. *Spektroskopie und Mikroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 K und Raumtemperatur*. Dissertation (Ludwig-Maximilians Universität München) Prof. Bräuchle, 2003.
64. J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 1982.
65. R. Kubo. *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*. in D. ter Harr (Hrsg.), Olivier and Boyd, Edinburgh, UK, 1965.
66. I. Renge. *Spectral hole burning study of electron-phonon coupling in polymers*. Journal of Chemical Physics **106**: 5835-5849, 1997.
67. S. J. Zilker, J. Friebel, D. Haarer, Y. G. Vainer und R. I. Personov. *Investigation of low-temperature line broadening mechanisms in organic amorphous solids with photon echo, hole-burning and single-molecule spectroscopy*. Chemical Physics Letters **289**: 553-558, 1998.
68. K. Sakoda, R. Yamaguchi, J. Nishikawa, T. Gibe, T. Uchida, J. Kawamata und K. Inoue. *Temperature dependence of the optical homogeneous width of mesoporphyrin and its aggregate in polyvinylalcohol at 1.8-50 K*. Journal of Luminescence **86**: 249-255, 2000.
69. Y. G. Vainer, R. I. Personov, S. Zilker und D. Haarer. *Contributions of the different line broadening mechanisms in photon echoes and single molecule spectra in amorphous solids*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals **291**: 51-56, 1996.
70. M. Orrit, J. Bernard und R. I. Personov. *High-Resolution Spectroscopy of Organic-Molecules in Solids - from Fluorescence Line Narrowing and Hole-Burning to Single-Molecule Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry **97**: 10256-10268, 1993.
71. Y. G. Vainer, M. A. Kol'chenko, A. V. Naumov, R. I. Personov, S. J. Zilker und D. Haarer. *Optical dephasing in doped organic glasses over a wide (0.35-100 K) temperature range: Solid toluene doped with Zn-octaethylporphine*. Journal of Chemical Physics **116**: 8959-8965, 2002.
72. B. J. Baer und E. L. Chronister. *Temperature and Pressure-Dependent Optical Dephasing of Pentacene in Triclinic and Monoclinic P-Terphenyl*. Journal of Physical Chemistry **99**: 7324-7329, 1995.
73. C. J. Bardeen, G. Cerullo und C. V. Shank. *Temperature-dependent electronic dephasing of molecules in polymers in the range 30 to 300 K*. Chemical Physics Letters **280**: 127-133, 1997.
74. S. P. Kennedy, N. Garro und R. T. Phillips. *Coherent control of optical emission from a conjugated polymer*. Physical Review Letters **86**: 4148-4151, 2001.

-
75. M. Bauer, L. Kador, A. V. Naumov und Y. G. Vainer. *Thermal activation of two-level systems in a polymer glass as studied with single-molecule spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **119**: 3836-3839, 2003.
 76. Y. G. Vainer, A. V. Naumov, M. Bauer und L. Kador. *Low-temperature dynamics of amorphous polymers and evolution over time of spectra of single impurity molecules: I. Experiment*. Optics and Spectroscopy **94**: 864-872, 2003.
 77. Y. G. Vainer, A. V. Naumov, M. Bauer und L. Kador. *Low-temperature dynamics of amorphous polymers and evolution over time of spectra of single impurity molecules: II. Model calculations and analysis of results*. Optics and Spectroscopy **94**: 873-884, 2003.
 78. P. Reineker, H. Morawitz und K. Kassner. *Theory of Homogeneous Linewidths of Impurities in Polymers and Glasses*. Physical Review B **29**: 4546-4561, 1984.
 79. A. J. García und J. Fernández. *Optical homogeneous linewidths in glasses in the framework of the soft-potential model*. Physical Review B **56**: 579-592, 1997.
 80. J. Müller, D. Haarer, O. V. Khodykin und B. M. Kharlamov. *Long-time scale spectral diffusion in PMMA: Beyond the TLS model?* Physics Letters A **255**: 331-335, 1999.
 81. A. Kiraz, M. Ehrl, C. Bräuchle und A. Zumbusch. *Low temperature single molecule spectroscopy using vibronic excitation and dispersed fluorescence detection*. Journal of Chemical Physics **118**: 10821-10824, 2003.
 82. F. Dubin, J. Berrehar, R. Grousson, T. Guillet, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott und V. Voliotis. *Optical evidence of a purely one-dimensional exciton density of states in a single conjugated polymer chain*. Physical Review B **66**, 2002.
 83. Y. V. Romanovskii, H. Bässler und U. Scherf. *Relaxation processes in electronic states of conjugated polymers studied via spectral hole-burning at low temperature*. Chemical Physics Letters **383**: 89-94, 2004.
 84. J. Friedrich und D. Haarer. *Photochemical Hole Burning - a Spectroscopic Study of Relaxation Processes in Polymers and Glasses*. Angewandte Chemie-International Edition in English **23**: 113-140, 1984.
 85. D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky und P. F. Barbara. *Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations*. Nature **405**: 1030-1033, 2000.
 86. W. J. D. Beenken und T. Pullerits. *Spectroscopic units in conjugated polymers: A quantum chemically founded concept?* Journal of Physical Chemistry B **108**: 6164-6169, 2004.
 87. R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler und E. O. Göbel. *Femtosecond Energy Relaxation in Pi-Conjugated Polymers*. Physical Review Letters **70**: 3820-3823, 1993.
 88. G. R. Hayes, I. D. W. Samuel und R. T. Phillips. *Polarization dependence of the ultrafast photoluminescence of oriented poly(p-phenylenevinylene)*. Physical Review B **56**: 3838-3843, 1997.
 89. B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bässler und D. Würtz. *Diffusion and Relaxation of Energy in Disordered Organic and Inorganic Materials*. Physical Review B **33**: 5545-5554, 1986.
 90. T. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik **6**: 55, 1948.
 91. R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, J. Yu, S. H. Lin, Y. Z. Lee und S. A. Chen. *Aggregated states of luminescent conjugated polymers in solutions*. Chemical Physics Letters **317**: 153-158, 2000.

92. C. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treemanekarn und Y. Li. *Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics.* Macromolecules **34**: 2346-2352, 2001.
93. P. K. H. Ho, J. S. Kim, N. Tessler und R. H. Friend. *Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)-silica nanocomposites: Evidence for dual emission by Franck-Condon analysis.* Journal of Chemical Physics **115**: 2709-2720, 2001.
94. J. H. Hsu, W. S. Fann, P. H. Tsao, K. R. Chuang und S. A. Chen. *Fluorescence from conjugated polymer aggregates in dilute poor solution.* Journal of Physical Chemistry A **103**: 2375-2380, 1999.
95. E. M. Conwell. *Excimers in poly(phenylene vinylene) and its derivatives.* Synthetic Metals **85**: 995-999, 1997.
96. E. M. Conwell, J. Perlstein und S. Shaik. *Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives.* Physical Review B **54**: 2308-2310, 1996.
97. S. A. Jenekhe und J. A. Osaheni. *Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers.* Science **265**: 765-768, 1994.
98. G. D. Scholes, D. S. Larsen, G. R. Fleming, G. Rumbles und P. L. Burn. *Origin of line broadening in the electronic absorption spectra of conjugated polymers: Three-pulse-echo studies of MEH-PPV in toluene.* Physical Review B **61**: 13670-13678, 2000.
99. D. Beljonne, G. Pourtois, Z. Shuai, E. Hennebicq, G. D. Scholes und J. L. Brédas. *Energy transfer in pi-conjugated polymers: Interchain vs. intrachain processes in polyindeno[1,2-b]fluorene.* Synthetic Metals **137**: 1369-1371, 2003.
100. E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas und U. Scherf. *The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials.* Advanced Materials **14**: 374-378, 2002.
101. J. M. Lupton, M. R. Craig und E. W. Meijer. *On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes.* Applied Physics Letters **80**: 4489-91, 2002.
102. K. Fesser, A. R. Bishop und D. K. Campbell. *Optical-Absorption from Polarons in a Model of Polyacetylene.* Physical Review B **27**: 4804-4825, 1983.
103. P. A. Lane, X. Wei und Z. V. Vardeny. *Spin and spectral signatures of polaron pairs in pi-conjugated polymers.* Physical Review B **56**: 4626-4637, 1997.
104. E. J. W. List, C. H. Kim, A. K. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner und J. Shinar. *Interaction of singlet excitons with polarons in wide band-gap organic semiconductors: A quantitative study.* Physical Review B **64**: 155204, 2001.
105. J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer und U. Scherf. *Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy.* Applied Physics Letters **84**: 1183-1185, 2004.
106. T. Huser, M. Yan und L. J. Rothberg. *Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics.* Proceedings of the National Academy of Science USA **97**: 11187-11191, 2000.
107. J. Kim und T. M. Swager. *Control of conformational and interpolymer effects in conjugated polymers.* Nature **411**: 1030-1034, 2001.
108. G. Rossi, R. R. Chance und R. Silbey. *Conformational Disorder in Conjugated Polymers.* Journal of Chemical Physics **90**: 7594-7601, 1989.
109. K. Becker und J. M. Lupton. *Dual species emission from single polyfluorene molecules: Signatures of stress-induced planarization of single polymer chains.* Journal of the American Chemical Society **127**: 7306-7307, 2005.
110. U. Scherf und E. J. W. List. *Semiconducting polyfluorenes - Towards reliable structure-property relationships.* Advanced Materials **14**: 477-487, 2002.

-
111. J. Yu, D. Hu und P. F. Barbara. *Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O/sub 2/ quenching*. Science **289**: 1327-1330, 2000.
 112. J. M. Lupton. *On-chain defect emission in conjugated polymers - Comment on 'Exciton dissociation dynamics in a conjugated polymer containing aggregate states' - A. Haugeneder, U. Lemmer, U. Scherf, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 354*. Chemical Physics Letters **365**: 366-368, 2002.
 113. M. M. L. Grage, P. W. Wood, A. Ruseckas, T. Pullerits, W. Mitchell, P. L. Burn, I. D. W. Samuel und V. Sundström. *Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation*. Journal of Chemical Physics **118**: 7644-7650, 2003.
 114. J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen und U. Scherf. *Conjugation Length in Poly(Para-Phenylene)-Type Polymers*. Advanced Materials **7**: 292-295, 1995.
 115. M. Wohlgenannt, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny und R. A. J. Janssen. *Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in Pi -conjugated oligomers and polymers*. Physical Review Letters **88**: 197401, 2002.
 116. M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding und T. Barton. *Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent pi-conjugated polymers*. Physical Review B **56**: 15712-15724, 1997.
 117. B. Tian, G. Zerbi und K. Müllen. *Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra*. The Journal of Chemical Physics **95**: 3198-3207, 1991.
 118. M. L. Shand, R. R. Chance, M. Lepostollec und M. Schott. *Raman Photoselection and Conjugation-Length Dispersion in Conjugated Polymer-Solutions*. Physical Review B **25**: 4431-4436, 1982.
 119. K. Müllen, G. Wegner und (Editors). *Electronic Materials: The Oligomer Approach*. VCH Weinheim, Germany, 1998.
 120. S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin und A. R. Bishop. *Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules*. Physical Review Letters **89**: 097402, 2002.
 121. S. Tretiak und S. Mukamel. *Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules*. Chemical Reviews **102**: 3171-3212, 2002.
 122. S. Mukamel, S. Tretiak, T. Wagersreiter und V. Chernyak. *Electronic coherence and collective optical excitations of conjugated molecules*. Science **277**: 781-787, 1997.
 123. C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München, 1999.
 124. R. Lécuiller, J. Berréhar, J. D. Ganière, C. Lapersonne-Meyer, P. Lavallard und M. Schott. *Fluorescence yield and lifetime of isolated polydiacetylene chains: Evidence for a one-dimensional exciton band in a conjugated polymer*. Physical Review B **66**: 125205, 2002.
 125. T. Guillet, J. Berréhar, R. Grousson, J. Kovensky, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott und V. Voliotis. *Emission of a Single Conjugated Polymer Chain Isolated in Its Single Crystal Monomer Matrix*. Physical Review Letters **87**: 087401, 2001.
 126. B. I. Greene, J. Orenstein, R. R. Millard und L. R. Williams. *Nonlinear Optical-Response of Excitons Confined to One Dimension*. Physical Review Letters **58**: 2750-2753, 1987.
 127. G. Klaerner, M. Trollsas, A. Heise, M. Husemann, B. Atthoff, C. J. Hawker, J. L. Hedrick und R. D. Miller. *Concurrent chain and stepwise polymerizations for the preparation of block copolymers in one step*. Macromolecules **32**: 8227-8229, 1999.
 128. D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G. D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen und J. L. Brédas. *Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers*. Proceedings of the National Academy of Science USA **99**: 10982-10987, 2002.

129. R. G. Neuhauser, 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**: 3301-3304, 2000.
130. J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy (Second Edition)*. Kluwer, New York, USA, 1999.
131. D. A. VandenBout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager und P. F. Barbara. *Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. Science **277**: 1074-1077, 1997.
132. D. H. Hu, J. Yu und P. F. Barbara. *Single-molecule spectroscopy of the conjugated polymer MEH-PPV*. Journal of the American Chemical Society **121**: 6936-6937, 1999.
133. C. W. Hollars, S. M. Lane und T. Huser. *Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules*. Chemical Physics Letters **370**: 393-398, 2003.
134. J. Hofkens, W. Schroeyers, D. Loos, M. Cotlet, F. Kohn, T. Vosch, M. Maus, A. Herrmann, K. Müllen, T. Gensch und F. C. De Schryver. *Triplet states as non-radiative traps in multichromophoric entities: single molecule spectroscopy of an artificial and natural antenna system*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy **57**: 2093-2107, 2001.
135. J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen und F. De Schryver. *Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy*. Journal of American Chemical Society **122**: 9278 -9288, 2000.
136. J. Hernando, J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. van Dijk, J. J. García-López, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, N. F. van Hulst und M. F. García-Parajó. *Single Molecule Photobleaching Probes the Exciton Wave Function in a Multichromophoric System*. Physical Review Letters **93**: 236404, 2004.
137. J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Brédas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer und F. De Schryver. *Revealing competitive Forster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules*. Proceedings of the National Academy of Science USA **100**: 13146-13151, 2003.
138. M. Lippitz, C. G. Hübner, T. Christ, H. Eichner, P. Bordat, A. Herrmann, K. Müllen und T. Basché. *Coherent electronic coupling versus localization in individual molecular dimers*. Physical Review Letters **92**: 103001, 2004.
139. P. Tinnefeld, 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**: 323-327, 2003.
140. P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, K. Müllen, F. C. De Schryver und M. Sauer. *Antibunching in the emission of a single tetrachromophoric dendritic system*. Journal of the American Chemical Society **124**: 14310-14311, 2002.
141. J. Hernando, M. van der Schaaf, E. M. H. P. van Dijk, M. Sauer, M. F. García-Parajó und N. F. van Hulst. *Excitonic behavior of rhodamine dimers: A single-molecule study*. Journal of Physical Chemistry A **107**: 43-52, 2003.
142. C. G. Hübner, 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.
143. J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. van Dijk, J. Hernando, N. F. van Hulst und M. F. García-Parajó. *Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules*. Physical Review Letters **95**: 097401, 2005.

-
144. R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen und T. Basché. *Energy transfer rates and pathways of single donor chromophores in a multichromophoric dendrimer built around a central acceptor core*. Journal of the American Chemical Society **126**: 14364-14365, 2004.
145. T. Gensch, J. Hofkens, A. Heirmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basché, K. Müllen und F. C. De Schryver. *Fluorescence detection from single dendrimers with multiple chromophores*. Angewandte Chemie-International Edition **38**: 3752-3756, 1999.
146. B. Schweitzer, V. I. Arkhipov und H. Bässler. *Field-induced delayed photoluminescence in a conjugated polymer*. Chemical Physics Letters **304**: 365-370, 1999.
147. S. A. Empedocles und M. G. Bawendi. *Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Science **278**: 2114-2117, 1997.
148. P. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, M. Orrit, S. Kummer, R. Kettner, S. Mais und T. Basche. *Pump-Probe Experiments with a Single-Molecule - Ac-Stark Effect and Nonlinear-Optical Response*. Physical Review Letters **75**: 1514-1517, 1995.
149. F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle und T. Basché. *Nonphotochemical hole burning investigated at the single-molecule level: Stark effect measurements on the original and photoproduct state*. Journal of Physical Chemistry A **103**: 2408-2411, 1999.
150. P. Bordat, M. Orrit, R. Brown und A. Wurger. *The anomalous Stark effect of single terrylene molecules in p-terphenyl crystals*. Chemical Physics **258**: 63-72, 2000.
151. C. Brunel, P. Tamarat, B. Lounis, J. C. Woehl und M. Orrit. *Stark effect on single molecules of dibenzanthanthrene in a naphthalene crystal and in a n-hexadecane Shpol'skii matrix*. Journal of Physical Chemistry A **103**: 2429-2434, 1999.
152. U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta und A. Renn. *Single Molecule Spectroscopy - Stark-Effect of Pentacene in Para-Terphenyl*. Chemical Physics Letters **193**: 451-455, 1992.
153. M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch und R. I. Personov. *Stark effect on single molecules in a polymer matrix*. Chemical Physics Letters **196**: 595-600, 1992.
154. E. Rothenberg, M. Kazes, E. Shaviv und U. Banin. *Electric field induced switching of the fluorescence of single semiconductor quantum rods*. Nano Letters **5**: 1581-1586, 2005.
155. U. Bogner, P. Schatz, R. Seel und M. Maier. *Electric-field-induced level shifts of perylene in amorphous solids determined by persistent hole-burning spectroscopy*. Chemical Physics Letters **102**: 267-271, 1983.
156. L. Kador, D. Haarer und R. Personov. *Stark-Effect of Polar and Unpolar Dye Molecules in Amorphous Hosts, Studied Via Persistent Spectral Hole Burning*. Journal of Chemical Physics **86**: 5300-5307, 1987.
157. A. J. Meixner, A. Renn, S. E. Bucher und U. P. Wild. *Spectral Hole Burning in Glasses and Polymer-Films - the Stark-Effect*. Journal of Physical Chemistry **90**: 6777-6785, 1986.
158. E. Vauthey, K. Holliday, C. J. Wei, A. Renn und U. P. Wild. *Stark-Effect and Spectral Hole-Burning - Solvation of Organic-Dyes in Polymers*. Chemical Physics **171**: 253-263, 1993.
159. E. Vauthey, J. Voss, C. Decaro, A. Renn und U. P. Wild. *Spectral Hole-Burning and Stark-Effect - Frequency-Dependence of the Induced Dipole-Moment of a Squaraine Dye in Polymers*. Chemical Physics **184**: 347-356, 1994.
160. F. Rohlfsing und D. D. C. Bradley. *Non-linear Stark effect in polyazomethine and poly(p-phenylene-vinylene): The interconnection of chemical and electronic structure*. Chemical Physics **227**: 133-151, 1998.
161. G. Weiser. *Comparative electroabsorption studies of organic and inorganic solids*. Journal of Luminescence **110**: 189-199, 2004.
162. G. H. Gelinck, J. J. Piet, B. R. Wegewijs, K. Müllen, J. Wildeman, G. Hadziioannou und J. M. Warman. *Measuring the size of excitons on isolated phenylene-vinylene chains: From dimers to polymers*. Physical Review B **62**: 1489-1491, 2000.

163. M. G. Harrison, S. Möller, G. Weiser, G. Urbasch, R. F. Mahrt, H. Bässler und U. Scherf. *Electro-optical studies of a soluble conjugated polymer with particularly low intrachain disorder*. Physical Review B **60**: 8650-8658, 1999.
164. B.-C. Chin, K. Misawa, T. Masuda und T. Kobayashi. *Large static dipole moment in substituted polyacetylenes obtained by electroabsorption*. Chemical Physics Letters **318**: 499-504, 2000.
165. A. J. Gesquiere, S. J. Park und P. F. Barbara. *Hole-induced quenching of triplet and singlet excitons in conjugated polymers*. Journal of the American Chemical Society **127**: 9556-9560, 2005.
166. S. J. Park, A. J. Gesquiere, J. Yu und P. F. Barbara. *Charge injection and photooxidation of single conjugated polymer molecules*. Journal of the American Chemical Society **126**: 4116-4117, 2004.
167. A. J. Gesquiere, S. J. Park und P. F. Barbara. *F-V/SMS: A new technique for studying the structure and dynamics of single molecules and nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B **108**: 10301-10308, 2004.
168. P. R. Hania und I. G. Scheblykin. *Electric field induced quenching of the fluorescence of a conjugated polymer probed at the single molecule level*. Chemical Physics Letters **414**: 127-131, 2005.
169. Y. N. Gartstein, M. J. Rice und E. M. Conwell. *Charge-Conjugation Symmetry-Breaking and the Absorption-Spectra of Polyphenylenes*. Physical Review B **51**: 5546-5549, 1995.
170. C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert und V. Wittwer. *A flexible conjugated polymer laser*. Advanced Materials **10**: 920-923, 1998.
171. M. Rubinstein und R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2003.
172. U. Scherf und K. Müllen. *The synthesis of ladder polymers*. Synthesis and Photosynthesis **123**: 1-40, 1995.
173. S. Tasch, A. Niko, G. Leising und U. Scherf. *Highly efficient electroluminescence of new wide band gap ladder-type poly(para-phenylenes)*. Applied Physics Letters **68**: 1090-1092, 1996.
174. J. Stampf, S. Tasch, G. Leising und U. Scherf. *Quantum Efficiencies of Electroluminescent Poly(Para-Phenylenes)*. Synthetic Metals **71**: 2125-2128, 1995.
175. U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer und R. F. Mahrt. *Conjugated polymers: lasing and stimulated emission*. Current Opinion in Solid State & Materials Science **5**: 143-154, 2001.
176. J. Stehr, J. Crewett, F. Schindler, R. Sperling, G. von Plessen, U. Lemmer, J. M. Lupton, T. A. Klar, J. Feldmann, A. W. Holleitner, M. Forster und U. Scherf. *A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings*. Advanced Materials **15**: 1726-1729, 2003.
177. A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, M. C. Amann und U. Scherf. *Nonlinear emission and recombination in conjugated polymer waveguides*. Journal of Applied Physics **85**: 1124-1130, 1999.
178. F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton und J. Feldmann. *Counting chromophores in conjugated polymers*. Angewandte Chemie-International Edition **44**: 1520-1525, 2005.
179. U. Scherf und K. Müllen. *Polyarylenes and Poly(Arylenevinylens)*. 7. *A Soluble Ladder Polymer Via Bridging of Functionalized Poly(Para-Phenylene)-Precursors*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications **12**: 489-497, 1991.
180. L. Cuff, M. Kertesz, U. Scherf und K. Müllen. *Interpretation of the Vibrational-Spectra of Planarized Poly-P-Phenylene*. Synthetic Metals **69**: 683-684, 1995.

-
181. I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes und R. H. Friend. *The efficiency and time-dependence of luminescence from poly (p-phenylene vinylene) and derivatives*. Chemical Physics Letters **213**: 472-478, 1993.
 182. R. B. Capaz und M. J. Caldas. *Ab initio calculations of structural and dynamical properties of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene vinylene)*. Physical Review B **67**: 205205, 2003.
 183. A. Mehta, P. Kumar, M. D. Dadmun, J. Zheng, R. M. Dickson, T. Thundat, B. G. Sumpter und M. D. Barnes. *Oriented nanostructures from single molecules of a semiconducting polymer: Polarization evidence for highly aligned intramolecular geometries*. Nano Letters **3**: 603-607, 2003.
 184. Z. H. Yu und P. F. Barbara. *Low-temperature single-molecule spectroscopy of MEH-PPV conjugated polymer molecules*. Journal of Physical Chemistry B **108**: 11321-11326, 2004.
 185. O. Mirzov, F. Cichos, C. von Borczyskowski und I. G. Scheblykin. *Direct exciton quenching in single molecules of MEH-PPV at 77 K*. Chemical Physics Letters **386**: 286-290, 2004.
 186. R. P. Feynman. *Miniaturization*. Editor H.D. Gilbert, Reinhold, New York: 282-296, 1961.
 187. G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters **56**: 930-933, 1986.
 188. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters **49**: 57-61, 1982.
 189. W. E. Moerner und L. Kador. *Optical-Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid*. Physical Review Letters **62**: 2535-2538, 1989.
 190. W. E. Moerner. *A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry, and biophysics*. Journal of Physical Chemistry B **106**: 910-927, 2002.
 191. W. E. Moerner und T. Basché. *Optical Spectroscopy of Single Impurity Molecules in Solids*. Angewandte Chemie-International Edition in English **32**: 457-476, 1993.
 192. W. E. Moerner und M. Orrit. *Illuminating single molecules in condensed matter*. Science **283**: 1670-1676, 1999.
 193. P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis und M. Orrit. *Ten years of single-molecule spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A **104**: 1-16, 2000.
 194. Y. Jung, E. Barkai und R. J. Silbey. *Current status of single-molecule spectroscopy: Theoretical aspects*. Journal of Chemical Physics **117**: 10980-10995, 2002.
 195. O. Mirzov, T. Pullerits, F. Cichos, C. von Borczyskowski und I. G. Scheblykin. *Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature*. Chemical Physics Letters **408**: 317-321, 2005.
 196. D. S. English, A. Furube und P. F. Barbara. *Single-molecule spectroscopy in oxygen-depleted polymer films*. Chemical Physics Letters **324**: 15-19, 2000.
 197. O. Mirzov, F. Cichos, C. von Borczyskowski und I. Scheblykin. *Fluorescence blinking in MEH-PPV single molecules at low temperature*. Journal of Luminescence **112**: 353-356, 2005.
 198. W.-T. Yip, D. 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**: 7564-7575, 1998.
 199. W. E. Moerner. *Polymer luminescence - Those blinking single molecules*. Science **277**: 1059-1060, 1997.
 200. T. Basché, S. Kummer und C. Bräuchle. *Direct Spectroscopic Observation of Quantum Jumps of a Single-Molecule*. Nature **373**: 132-134, 1995.
 201. J. C. Bergquist, R. G. Hulet, W. M. Itano und D. J. Wineland. *Observation of Quantum Jumps in a Single Atom*. Physical Review Letters **57**: 1699-1702, 1986.

202. C. Hofmann, T. J. Aartsma, H. Michel und J. Köhler. *Spectral dynamics in the B800 band of LH2 from Rhodospirillum rubrum: a single-molecule study*. New Journal of Physics **6**: 8, 2004.
203. C. Hofmann, H. Michel, M. van Heel und J. Köhler. *Multivariate Analysis of Single-Molecule Spectra: Surpassing Spectral Diffusion*. Physical Review Letters **94**: 195501, 2005.
204. G. Raschke. *Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle*. Diplomarbeit (Ludwig-Maximilians-Universität München), 2000.
205. S. S. Sartori, S. De Feyter, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, F. De Schryver, K. Brunner und J. W. Hofstraat. *Host matrix dependence on the photophysical properties of individual conjugated polymer chains*. Macromolecules **36**: 500-507, 2003.
206. M. Bauer und L. Kador. *Electric-field effects of two-level systems observed with single-molecule spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **118**: 9069-9072, 2003.
207. E. Hecht. *Optik*. Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2001.
208. K. D. Weston, P. J. Carson, H. Metiu und S. K. Buratto. *Room-temperature fluorescence characteristics of single dye molecules adsorbed on a glass surface*. Journal of Chemical Physics **109**: 7474-7485, 1998.
209. M. Cotlet, S. Masuo, M. Lor, E. Fron, M. Van der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens und F. De Schryver. *Probing the influence of O-2 on photoinduced reversible electron transfer in peryleneimide-triphenylamine-based dendrimers by single-molecule spectroscopy*. Angewandte Chemie-International Edition **43**: 6116-6120, 2004.
210. M. Cotlet, S. Masuo, G. Luo, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Verhoeven, K. Müllen, X. S. Xie und F. De Schryver. *Probing conformational dynamics in single donor-acceptor synthetic molecules by means of photoinduced reversible electron transfer*. Proceedings of the National Academy of Science USA **101**: 14343-14348, 2004.
211. F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. *Controlled fluorescence bursts from conjugated polymers induced by triplet quenching*. Advanced Materials **16**: 653-657, 2004.
212. T. Q. Nguyen, J. J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz und S. H. Tolbert. *Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites*. Science **288**: 652-656, 2000.
213. C. Rønne, J. Trägårdh, D. Hessman und V. Sundström. *Temperature effect on single chain MEH-PPV spectra*. Chemical Physics Letters **388**: 40-45, 2004.
214. J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals*. Physical Review Letters **93**: 167402, 2004.
215. K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, S. Setayesh, A. C. Grimsdale und K. Müllen. *Efficient Intramolecular Energy Transfer in Single Endcapped Conjugated Polymer Molecules in the Absence of Appreciable Spectral Overlap*. Journal of the American Chemical Society: im Druck, 2006.
216. M. Wohlgenannt. *Polarons in pi-conjugated semiconductors: absorption spectroscopy and spin-dependent recombination*. Physica Status Solidi a-Applied Research **201**: 1188-1204, 2004.
217. T. Basché und W. E. Moerner. *Optical Modification of a Single Impurity Molecule in a Solid*. Nature **355**: 335-337, 1992.
218. P. D. Reilly und J. L. Skinner. *Spectral Diffusion of Single-Molecule Fluorescence - a Probe of Low-Frequency Localized Excitations in Disordered Crystals*. Physical Review Letters **71**: 4257-4260, 1993.
219. J. Tittel, R. Kettner, T. Basché, C. Bräuchle, H. Quante und K. Müllen. *Spectral Diffusion in an Amorphous Polymer Probed by Single-Molecule Spectroscopy*. Journal of Luminescence **64**: 1-11, 1995.

-
220. H. P. Lu und X. S. Xie. *Single-molecule spectral fluctuations at room temperature*. Nature **385**: 143-146, 1997.
221. T. Plakhotnik. *Spectral lines of single molecules in a fluctuating environment*. Journal of Luminescence **83-4**: 221-228, 1999.
222. A. J. Meixner und M. A. Weber. *Single molecule spectral dynamics at room temperature*. Journal of Luminescence **86**: 181-187, 2000.
223. B. M. Kharlamov und G. Zumofen. *Non-Lorentzian spectral diffusion line shapes in glasses: Analysis based on the two-level-system model*. Journal of Chemical Physics **116**: 5107-5114, 2002.
224. E. Mulazzi, A. Ripamonti, L. Athouël, J. Wery und S. Lefrant. *Theoretical and experimental investigation of the optical properties of poly(paraphenylene): Evidence of chain-length distribution*. Physical Review B **65**: 085204, 2002.
225. F. Schindler und J. M. Lupton. *Single chromophore spectroscopy of MEH-PPV: Homing-in on the elementary emissive species in conjugated polymers*. Chemphyschem **6**: 926-934, 2005.
226. F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann und U. Scherf. *A universal picture of chromophores in pi-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Science USA **101**: 14695-14700, 2004.
227. C. Hofmann, T. J. Aartsma, H. Michel und J. Köhler. *Direct observation of tiers in the energy landscape of a chromoprotein: A single-molecule study*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **100**: 15534-15538, 2003.
228. W. P. Ambrose und W. E. Moerner. *Fluorescence Spectroscopy and Spectral Diffusion of Single Impurity Molecules in a Crystal*. Nature **349**: 225-227, 1991.
229. A. B. Myers, P. Tchenio, M. Z. Zgierski und W. E. Moerner. *Vibronic Spectroscopy of Individual Molecules in Solids*. Journal of Physical Chemistry **98**: 10377-10390, 1994.
230. I. Orion, J. P. Buisson und S. Lefrant. *Spectroscopic studies of polaronic and bipolaronic species in n-doped poly(paraphenylenevinylene)*. Physical Review B **57**: 7050-7065, 1998.
231. C. C. Wu, E. Ehrenfreund, J. J. Gutierrez, J. P. Ferraris und Z. V. Vardeny. *Apparent vibrational side bands in pi-conjugated systems: The case of distyrylbenzene*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **71**: 081201, 2005.
232. D. Rakovic, R. Kostic, L. A. Gribov und I. E. Davidova. *Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene)*. Physical Review B (Condensed Matter) **41**: 10744-10746, 1990.
233. J.-P. R. Wells, D. G. Lidzey, P. J. Phillips, D. A. Carder und A. M. Fox. *Ultrafast measurements of vibrational relaxation in the conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene)*. Applied Physics Letters **85**: 3080-3082, 2004.
234. G. Lanzani, G. Cerullo, C. Brabec und N. S. Sariciftci. *Time domain investigation of the intrachain vibrational dynamics of a prototypical light-emitting conjugated polymer*. Physical Review Letters **90**: 047402, 2003.
235. G. Cerullo, G. Lanzani, L. Pallaro und S. De Silvestri. *Femtosecond impulsive vibrational spectroscopy in conjugated polymers*. Journal of Molecular Structure **521**: 261-270, 2000.
236. E. Dulkeith. *Optische Charakterisierung von Hybridsystemen aus Gold Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen*. Dissertation (Ludwig-Maximilians-Universität München), 2004.
237. I. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock und R. J. Silbey. *Saturation of Cubic Optical Nonlinearity in Long-Chain Polyene Oligomers*. Science **265**: 1070-1072, 1994.

238. T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen und T. Basché. *Frequency selective excitation of single chromophores within shape-persistent multichromophoric dendrimers*. Chemical Physics Letters **372**: 878-885, 2003.
239. D. Loos, M. Cotlet, F. De Schryver, S. Habuchi und J. Hofkens. *Single-molecule spectroscopy selectively probes donor and acceptor chromophores in the phycobiliprotein allophycocyanin*. Biophysical Journal **87**: 2598-2608, 2004.
240. P. Kumar, A. Mehta, M. D. Dadmun, J. Zheng, L. Peyser, A. P. Bartko, R. M. Dickson, T. Thundat, B. G. Sumpter, D. W. Noid und M. D. Barnes. *Narrow-bandwidth spontaneous luminescence from oriented semiconducting polymer nanostructures*. Journal of Physical Chemistry B **107**: 6252-6257, 2003.
241. R. Farchioni, G. Grosso und (Eds.). *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids (Springer Series in Materials Science)*. Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2001.
242. A. Haugeneder, U. Lemmer und U. Scherf. *Exciton dissociation dynamics in a conjugated polymer containing aggregate states*. Chemical Physics Letters **351**: 354-358, 2002.
243. R. Métivier, T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen und T. Basché. *Single-molecule spectroscopy of molecular aggregates at low temperature*. Journal of Luminescence **110**: 217-224, 2004.
244. C. Hofmann, M. Ketelaars, M. Matsushita, H. Michel, T. J. Aartsma und J. Köhler. *Single-molecule study of the electronic couplings in a circular array of molecules: Light-harvesting-2 complex from Rhodospirillum molischianum*. Physical Review Letters **90**: 013004, 2003.
245. J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Köppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement*. Nano Letters **5**: 2044-2049, 2005.
246. J. M. Leng, S. Jeglinski, X. Wei, R. E. Benner, Z. V. Vardeny, F. Guo und S. Mazumdar. *Optical Probes of Excited-States in Poly(P-Phenylenevinylene) - Reply*. Physical Review Letters **73**: 3180-3180, 1994.
247. E. J. W. List, C. H. Kim, J. Shinar, A. Pogantsch, G. Leising und W. Graupner. *Charged defects in highly emissive organic wide-band-gap semiconductors*. Applied Physics Letters **76**: 2083-2085, 2000.
248. T. H. Wood, J. Z. Pastalan, C. A. Burrus, B. C. Johnson, B. I. Miller, J. L. Demiguel, U. Koren und M. G. Young. *Electric-Field Screening by Photogenerated Holes in Multiple Quantum-Wells - a New Mechanism for Absorption Saturation*. Applied Physics Letters **57**: 1081-1083, 1990.
249. H. R. Zhang, X. F. Lu, Y. Li, X. C. Ai, X. K. Zhang und G. Q. Yang. *Conformational transition of poly 2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene in solutions: solvent-induced emitter change*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry **147**: 15-23, 2002.
250. R. D. Schaller, L. F. Lee, J. C. Johnson, L. H. Haber, R. J. Saykally, J. Vieceli, I. Benjamin, T. Q. Nguyen und B. J. Schwartz. *The nature of interchain excitations in conjugated polymers: Spatially-varying interfacial solvatochromism of annealed MEH-PPV films studied by near-field scanning optical microscopy (NSOM)*. Journal of Physical Chemistry B **106**: 9496-9506, 2002.
251. M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill und K. S. Whitehead. *Interplay of physical structure and photophysics for a liquid crystalline polyfluorene*. Macromolecules **32**: 5810-5817, 1999.
252. M. Orrit. *Correction*. Chemical Physics Letters **199**: 408-408, 1992.

-
253. R. Zondervan, 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**: 6770-6776, 2003.
254. J. D. McNeill, D. B. O'Connor, D. M. Adams, P. F. Barbara und S. B. Kämmer. *Field-induced photoluminescence modulation of MEH-PPV under near-field optical excitation*. Journal of Physical Chemistry B **105**: 76-82, 2001.
255. I. Scheblykin, G. Zorinians, J. Hofkens, S. De Feyter, M. Van der Auweraer und F. C. De Schryver. *Photoluminescence intensity fluctuations and electric-field-induced photoluminescence quenching in individual nanoclusters of poly(phenylenevinylene)*. Chemphyschem **4**: 260-267, 2003.
256. A. J. Gesquiere, S. J. Park und P. F. Barbara. *Photochemistry and kinetics of single organic nanoparticles in the presence of charge carriers*. European Polymer Journal **40**: 1013-1018, 2004.
257. C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kühn, I. Gerhardt und V. Sandoghdar. *Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules*. Science **298**: 385-389, 2002.
258. J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu und J. Cornil. *Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture*. Chemical Reviews **104**: 4971-5003, 2004.
259. V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova und H. Bässler. *Hot exciton dissociation in a conjugated polymer*. Physical Review Letters **82**: 1321-1324, 1999.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für *Photonik und Optoelektronik* des Physik Departments der Ludwig-Maximilians-Universität in München angefertigt. Für das erfolgreiche Gelingen der Arbeit haben eine Vielzahl von Personen beigetragen, bei denen ich mich hiermit herzlich bedanken möchte. Namentlich seien im folgenden die wichtigsten erwähnt.

Ein besonderer Dank gebührt *Prof. Dr. Jochen Feldmann*, dem Leiter des Lehrstuhls, der den Grundstein dieser Arbeit legte. Neben der Initiative und der Unterstützung des spannenden Themas, muß sein stetes Interesse an dem wissenschaftlichen Fortgang der Arbeit erwähnt werden, sowie auch die wissenschaftlichen Prägung, die ich in den letzten Jahren erfahren durfte. In diesem Zusammenhang darf der hohe wissenschaftliche Standard des Lehrstuhls nicht unerwähnt bleiben, der sich zum einen in einer exzellenten Ausstattung und zum anderen in der Möglichkeit auf Konferenzen und Workshops teilnehmen zu können zeigt.

Als nächstes bedanken möchte ich mich bei *Dr. John M. Lupton*, dem Assistenten des Lehrstuhls. Er war wissenschaftlicher Begleiter der Arbeit und hat durch seine Vielzahl an Ideen, seiner mitreißenden Begeisterung und seinem Wissen über konjugierte Polymere, aber auch mit seiner motivierenden Art maßgeblich zum Erfolg dieser Dissertation beitragen. Nicht zuletzt seine Aussage „jedes Molekül ein Paper ...“ führte bei kleinen Durchhängern zur Auflockerung und neuer Motivation.

Ohne externe Kollaborationen mit weiteren Gruppen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Hierbei sei zum einen *Prof. Dr. Ullrich Scherf* mit seinen Mitarbeitern an der Universität Wuppertal für die Synthese und zur Verfügungstellung der verwendeten Leiterpolymere gedankt. Zum anderen sei der Gruppe von *Prof. Dr. Klaus Müllen* mit *Dr. Andrew C. Grimsdale* und *Dr. Jasmon Jacob* vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die Überlassung des leiterartigen Undekamers gedankt.

Des weiteren sei gedankt *Dr. David Lidzey* mit seinen Mitarbeitern *Dr. Ashley Cadby* und *Richard Dean* von der University of Sheffield für die Durchführung der Raman-Experimente.

Ein herzlicher Dank geht an die „Einzelmolekülsgruppe“. Das ist zum einen *Dr. Jürgen G. Müller* für die Einweisung und den ersten Einblick in die Einzelmolekülspektroskopie von Polymeren. Zum anderen an *Dr. Josef Müller* für die enge und gute Zusammenarbeit. Hierbei ist die von ihm erstellte „Extrem-Fun“ Software zur Datenanalyse und sein Wissen in der Photolithographie hervorzuheben ohne das es nicht möglich gewesen wäre, diese Dissertation

in dem Zeitrahmen und dem Umfang abzuschließen. Innerhalb dieser Subgruppe seien auch *Florian Saas* und *Klaus Becker* erwähnt.

Im weiteren sei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls gedankt, die durch ihre offene und äußerst kollegiale Art eine Atmosphäre des Vertrauens, aber auch des regen wissenschaftlichen Austauschs geschaffen haben. Dies half Durststrecken zu überwinden, über den Tellerrand zu Blicken und Erfolge mit ihnen teilen zu dürfen. Hier sind zu erwähnen meine Zimmerkollegen *Dr. Gunnar Raschke* und *Thomas Franzl*, denen zusätzlich besonderer Dank für ihre Unterstützung in Computerangelegenheiten als Administratoren gebührt. Namentlich möchte ich ferner noch erwähnen *Robert Kraus*, *Andreas Biebersdorf*, *Dr. Martin Reufer*, *Joachim Stehr*, *Manfred Walther* und *Federico Bürgens*.

Ferner möchte ich mich noch bei den Post-Docs *Dr. Pavlos Lagoudakis* und *Dr. Andrei Susha* sowie den weiteren Assistenten *Dr. Thomas Klar* und *Dr. Andrey Rogach* für ihr offenes Ohr und ihre Unterstützung danken.

Neben den wissenschaftlichen Mitarbeitern ist auch dem Sekretariat mit *Frau Adam* und *Frau Beier* für die Unterstützung in administrativen Angelegenheiten zu danken.

Ferner sei auch besonders unseren Technikern Herrn *Werner Stadler*, *Christian Holopirek*, *Anna Helfrich*, *Franz Meier* und *Stefan Niedermaier* für ihre stets schnelle und kompetente Hilfe gedankt.

Es sei auch der Firma Habo-Engineering mit *Michael Obermaier* für die zu „Papierbringung der Arbeit“ gedankt.

Außerdem danke ich meinen Eltern *Erich* und *Klara Schindler* von Herzen für die stete Unterstützung und Hilfe während des Studiums und der Promotion, ohne die eine derartige Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter letzt danken möchte ich meiner Freundin *Maria Mitterleitner*, die mir Verständnis und eine langanhaltende Geduld, sowie Nachsicht für lange Laborabende und Wochenenden entgegenbrachte und mich auch in schwierigen Zeiten stützte.

Lebenslauf

Florian Schindler,

geboren am 22.06.1975 in Traunstein (Oberbayern)

- 06/1995 Abitur, Chiemgau-Gymnasium Traunstein
- 06/1995 – 07/1996 Zivildienst
- 10/1996 – 07/2001 Studium der Diplom-Physik an der Ludwig-Maximilians Universität München (LMU)
- 09/1999 – 04/2000 ERASMUS-Stipendium an der University of Nottingham, GB
- 02/2000 – 04/2000 Mitarbeit an einem Forschungsprojekt von Prof. Dr. L. Eaves und Prof. Dr. P. Main des Physics Departments der University of Nottingham, GB: *Piezoelektrischer Effekt an epitaktisch gewachsenen Halbleiter-Quantenpunkten*
- 06/2001 – 07/2002 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik von Prof. Dr. Jochen Feldmann der LMU: *Herstellung und optische Charakterisierung planarer photonischer Kristalle aus Edelmetall-Nanopartikeln*
- 09/2002 – 01/2006 Doktorand am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik des Physik Departments von Prof. Dr. Jochen Feldmann der LMU
- 02/2005 Forschungsaufenthalt am Physics Department (Dr. D. Lidzey) der University of Sheffield, GB
- 04/2006 Promotion: *Molekulare Optoelektronik mit einzelnen konjugierten Polymerelektronen*