

---

# Exzitonlokalisierung durch Symmetriebrechung in organischen Halbleitern

---



## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Philipp Wilhelm**

aus Deggendorf

im Jahr 2019



Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 17.07.2019.

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. John M. Lupton.

**Prüfungsausschuss:**

Vorsitzender: PD Dr. Meinulf Göckeler

1. Gutachter: Prof. Dr. John M. Lupton

2. Gutachter: Prof. Dr. Rupert Huber

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Sergey D. Ganichev



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen organischer Halbleiter</b>	<b>9</b>
2.1 Absorption und Emission.....	9
2.1.1 Das Exziton.....	11
2.1.2 Das Franck-Condon-Prinzip .....	13
2.2 Theoretische Beschreibung optischer Übergänge in $\pi$ -konjugierten Systemen.....	16
2.2.1 Geordnete, lineare Systeme .....	17
2.2.2 Der Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt in gebogenen Systemen.....	19
2.3 Kopplung zwischen $\pi$ -konjugierten Segmenten.....	23
2.3.1 Schwache Kopplung – Förster Resonanzenergietransfer.....	24
2.3.2 Starke Kopplung am Beispiel der H-Aggregation .....	26
2.4 Symmetriebrechung in angeregten Zuständen organischer Halbleiter.....	29
2.5 Chromophorlandschaft in ungeordneten Polymeren.....	31
<b>3 Messmethoden</b>	<b>37</b>
3.1 Absorptions-, Emissionsspektren und Quantenausbeute .....	37
3.2 Zeit- und wellenlängenaufgelöste Fluoreszenz-Anisotropie.....	39
3.3 Anrege-Abfrage-Spektroskopie .....	42
3.4 Einzelmolekülspektroskopie .....	46
3.4.1 Probenherstellung und experimenteller Aufbau .....	47
3.4.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung.....	49
3.4.3 Kreuzkorrelation des Photonensignals.....	50
3.4.4 Polarisationsmessungen .....	55
<b>4 Symmetriebrechung in Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen .....</b>	<b>59</b>
4.1 Energietransferwahrscheinlichkeiten im Akzeptor-Donor-Akzeptor-System .....	63
4.1.1 Bestimmung der Energietransferverhältnisse .....	63

4.1.2 Bestimmung der Energietransferzeiten .....	65
4.1.3 Diskussion der Ergebnisse .....	71
4.2 Emissionscharakteristik auf Einzelmolekülebene .....	72
4.2.1 Bestimmung des Energietransferverhältnisses für einzelne Moleküle.....	74
4.2.2 Zeitliche Dynamik des Energietransfers .....	77
4.2.3 Diskussion der Ergebnisse .....	81
4.3 Einfluss der Anregungspolarisation auf die Exzitonlokalisierung .....	83
4.3.1 Statistiken und Korrelationen der Observablen einzelner Moleküle.....	86
4.3.2 Diskussion der Ergebnisse .....	89
4.4 Zusammenfassung .....	91
<b>5 Bestimmung der interchromophoren Kopplungsstärke in <math>\pi</math>-konjugierten Modellsystemen .....</b>	<b>93</b>
5.1 Untersuchte Modellsysteme .....	95
5.2 Charakterisierung der Modellsysteme auf Einzelmolekülebene .....	98
5.2.1 Photon Antibunching-Messungen .....	98
5.2.2 Polarisationsmessungen .....	100
5.2.3 Diskussion der Ergebnisse .....	102
5.3 Einfluss der Anregungspolarisation auf den Energietransfer .....	105
5.3.1 Beispiele und Molekülstatistiken .....	107
5.3.2 Diskussion der Ergebnisse .....	109
5.4 Zusammenfassung .....	112
<b>6 Experimenteller Nachweis des R-H-T Effekts in gebogenen Chromophoren .....</b>	<b>115</b>
6.1 Charakterisierung der Modellsysteme im Ensemble .....	117
6.1.1 Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften.....	117
6.1.2 Anormale Emissionspolarisation .....	119
6.1.3 Diskussion der Ergebnisse .....	121
6.2 Charakterisierung der Modellsysteme auf Einzelmolekülebene .....	124
6.2.1 Heterogenität der Fluoreszenzlebenszeiten und der Emissionsspektren.....	126

6.2.2 Abhängigkeit der Fluoreszenzdepolarisation von der Delokalisierungslänge.....	129
6.2.3 Diskussion der Ergebnisse .....	133
6.3 Zusammenfassung.....	135
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>147</b>
<b>Publikationsliste .....</b>	<b>169</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>171</b>







# 1 Einleitung

Symmetrie ist in unserer Welt allgegenwärtig. Vor allem geometrische Symmetrien prägen in verschiedensten Formen unsere Umgebung. Bekannte Beispiele sind Schneekristalle (siehe Abbildung 1.1(a)) oder Pflanzenblüten (siehe Abbildung 1.1(b)). Oftmals verbinden Menschen symmetrische Formen mit Schönheit, beispielsweise werden symmetrische Gesichter als attraktiver wahrgenommen [1,2]. Aber auch Tiere scheinen von symmetrischen Formen angezogen zu werden: So zeigte Anders P. Møller, dass Bienen die symmetrischsten Blüten einer Art häufiger anfliegen [3].



**Abbildung 1.1:** (a) Schneekristall mit komplexer Symmetrie. Aus Ref. [4] übernommen. (b) Sich im Uhrzeigersinn windende Pflanzenblüte von *Datura metel*. Aus Ref. [5] übernommen. (c) Draufsicht des Lichtsammelproteins LH2 eines Purpurbakteriums. Das Proteingerüst (grau) beinhaltet zwei symmetrische Ringe aus Bakteriochlorophylle (farbig), die für die Lichtabsorption verantwortlich sind. Der äußere Ring besteht aus neun Chlorophyllenheiten (blau). Im inneren Ring sind die 18 Bakteriochlorophylle (hell und dunkel violett) dichter gepackt. Aus Ref. [6] übernommen.

Symmetrie ist auch in der Physik ein zentraler Begriff. Ihre Bedeutung wurde durch das Theorem von Emmy Noether Anfang des 20. Jahrhunderts deutlich. Emmy Noether erkannte, dass jedem physikalischen System mit einer kontinuierlichen Symmetrie eine entsprechende Erhaltungsgröße zugeordnet werden kann [7]. So folgt beispielsweise aus der Zeitinvarianz eines Systems die Energieerhaltung. In der Quantenmechanik finden sich weitere Symmetrien. Eine davon ist die Symmetrie der Wellenfunktion unter dem Austausch von Elementarteilchen. Werden zwei identische Teilchen miteinander

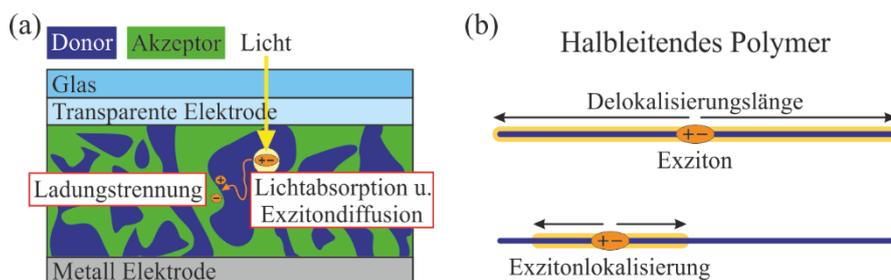
ausgetauscht, liegen genau dann Bosonen vor, wenn sich die Wellenfunktion der Teilchen nicht ändert. Bei Fermionen hingegen wechselt das Vorzeichen der Wellenfunktion [8]. Symmetrien können die Beschreibung von Systemen vereinfachen, manche Phänomene wie beispielsweise Magnetismus oder Supraleitung können aber nur durch das „Fehlen“ einer Symmetrie, also einer Symmetriebrechung, erklärt werden [9].

Bei Pflanzen beschränkt sich der Einfluss der Symmetrie nicht nur auf das Aussehen, sondern spielt auch auf molekularer Ebene eine große Rolle. So sind viele Lichtsammelkomplexe von Pflanzen und bestimmten Bakterien symmetrisch aufgebaut (siehe Abbildung 1.1(c)). Dieser Aufbau soll gewährleisten, dass die Energie bei der Photosynthese vom Ort der Lichtabsorption – den sogenannten Lichtsammelkomplexen – möglichst effizient zum Reaktionszentrum, in dem die Ladungstrennung stattfindet, gelangt. In den letzten 3,5 Milliarden Jahren hat die Natur die Effizienz dieses Energieflusses maximiert. So beträgt die Effizienz des Ladungstransfers von den Lichtsammelkomplexen zum Reaktionszentrum über 90 % und die Ladungstrennung im Reaktionszentrum läuft mit einer Effizienz von über 99 % ab [10,11].

Der Energietransfer des in Abbildung 1.1(c) gezeigten Lichtsammelkomplexes (LH2) ist Gegenstand intensiver Forschung [6,12-17]. Das Proteingerüst (grau) beinhaltet zwei Ringe aus Bakteriochlorophylle, auch Chromophore genannt (farbig) [12]. Absorbiert ein Chromophor Licht, entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, das mit einem Quasiteilchen namens Exziton beschrieben werden kann [18-21]. Für die Photosynthese muss dieses Exziton von seinem Entstehungsort zum Reaktionszentrum transportiert werden. Ist der Abstand zu benachbarten Chlorophyllmolekülen gering ( $\sim 2 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$ ) wie im Fall der blau gezeichneten Moleküle in Abbildung 1.1(c) kommt es zu einer schwachen Dipol-Dipol-Kopplung, durch die das Exziton auf andere Chromophore übertragen werden kann [14,22]. Da der Energietransfer über viele Stationen hinweg abläuft, wird dieser Vorgang auch Exzitondiffusion genannt. Das Exziton kann nicht nur zwischen den Chlorophyllmolekülen des äußeren Rings transferiert werden, sondern auch auf die Chromophore des inneren Rings übergehen (siehe Abbildung 1.1(c): hell und dunkel violett) [15]. Aufgrund des geringen Abstands ( $< 1 \text{ nm}$ ) und der speziellen Anordnung dieser Chlorophyllmoleküle kommt es im inneren Ring zu einer starken Dipol-Dipol-Kopplung [14]. Durch die starke Kopplung können alle Chlorophyllmoleküle als ein einziges symmetrisches Ring-Chromophor gesehen werden, über das im Idealfall das Exziton vollständig delokalisiert ist [16]. Kleine Unterschiede in den Abständen und Ausrichtungen der Chlorophyllmoleküle führen jedoch dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons nicht symmetrisch über den Ring verteilt ist,

sondern es zur Symmetriebrechung kommt, d. h. das Exziton ist nur über wenige Chlorophyllmoleküle im Ring delokalisiert [6,23]. Diese Symmetriebrechung führt dazu, dass Zustände, die für das delokalisierte Exziton dipolverboten waren, erlaubt sind und zum Energietransfer im Lichtsammelkomplex beitragen können [24]. Für die molekularen Prozesse bei der Photosynthese spielt also Symmetriebrechung eine entscheidende Rolle.

Die Ergebnisse, die aus der Untersuchung von Lichtsammelkomplexen in Bakterien und Pflanzen stammen, können auch helfen, künstliche Lichtsammelkomplexe wie etwa organische Solarzellen effizienter zu bauen [25,26]. Organische Solarzellen beinhalten bekanntermaßen Halbleitermaterialien, die aus Kohlenstoff bestehen. Ein schematisches Bild eines weitverbreiteten Aufbaus dieses Solarzellen-Typs ist in Abbildung 1.2(a) zu sehen. Zwischen zwei Elektroden befindet sich ein Bereich mit organischen Molekülen, die als Lichtabsorber/Elektronendonator (blau) bzw. Elektronenakzeptor (grün) fungieren [27]. Im Gegensatz zu Solarzellen, die aus anorganischen Halbleitern bestehen und bei denen Elektron und Loch in Valenz- und Leitungsband transportiert werden, ist das Elektron im organischen Halbleiter stark an das Loch gebunden [28,29]. Wie bei natürlichen Lichtsammelkomplexen entsteht auch hier ein Exziton. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, muss das Exziton möglichst effizient vom Ort der Absorption (gelber Punkt) zur Grenzfläche zwischen Elektronendonator und Elektronenakzeptor gelangen. An der Übergangsschicht findet die Ladungstrennung des Exzitons in Elektron und Loch statt. Dies ist nur möglich, falls sich die Grenzfläche in Reichweite der Diffusionslänge des Exzitons befindet. Ein entscheidender Faktor, von dem die Diffusionslänge abhängt, ist die Lebenszeit des Exzitons, also wie lange es dauert, bis Elektron und Loch rekombinieren. Um den räumlichen Abstand zwischen Absorption und Ladungstrennung zu minimieren, bestehen die Zellen daher häufig aus einer Mischung von Elektronendonator und Elektronenakzeptor. Außerdem wird die aktive Schicht, in der Lichtabsorption und Ladungstrennung stattfindet, sehr dünn gehalten (typischerweise: 100 nm – 200 nm) [30]. Dadurch soll sichergestellt werden, dass das Exziton die Grenzschicht erreicht, bevor eine Rekombination stattfindet. Um die Effizienz der organischen Solarzellen weiter zu erhöhen, sollte außerdem die Exzitonendiffusion zur Grenzfläche sehr schnell ablaufen und eine Exzitonlokalisierung im Donor vermieden werden [31,32].



**Abbildung 1.2:** (a) Schematischer Aufbau einer organischen Solarzelle. Das Gemisch aus einem Elektronendonator (blau) und einem Elektronenakzeptor (grün) befindet sich zwischen zwei Elektroden. Durch Absorption von Licht entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, auch Exziton genannt. Das Exziton muss an die Grenzschicht zwischen beiden Materialien gelangen, damit eine Ladungstrennung stattfinden kann. (b) Vereinfachtes Bild eines halbleitenden Polymers (blau). Im Idealfall kann das Exziton über das gesamte Polymer delokalisiert sein (oben). Durch Symmetriebrechung kann es aber auch zur Exzitonlokalisierung in einem kleineren Bereich des Polymers kommen (unten).

Organische haben gegenüber anorganischen Solarzellen den Vorteil, dass sie als dünne Filme produziert werden können, die biegsam sind [33,34]. Ein Nachteil ist jedoch ihre geringere Effizienz (flexible org. Solarzellen: ~ 10 %; nicht biegsam: ~ 17 %) gegenüber anorganischen Solarzellen (über 30 %) [35-37]. Um die Effizienz der Zellen zu steigern, wird intensiv nach immer besseren Halbleitermaterialien gesucht. 1986 stellte Ching W. Tang die erste organische Solarzelle mit einer Donor-Akzeptor-Grenzschicht vor [38]. Als Donor bzw. Akzeptor verwendete er Farbstoffmoleküle. Ein weiterer Durchbruch gelang Niyazi S. Sariciftci *et al.* 1992, als erstmals ein halbleitendes Polymer (Donor) und Fulleren C<sub>60</sub> (Akzeptor) verwendet wurden [39]. Die Kombination aus verschiedenen halbleitenden Polymeren als Donor und C<sub>60</sub> als Akzeptor wurde in den folgenden Jahrzehnten häufig in organischen Solarzellen verwendet [40-42]. In den letzten Jahren waren Forscher zunehmend an Alternativen zu C<sub>60</sub> interessiert und Polymere oder Farbstoffe als Akzeptormoleküle sind nun häufiger zu finden [43-45]. Aber wie bei natürlichen Lichtsammelkomplexen sind nicht nur die Moleküle entscheidend, sondern auch deren Anordnung. Sowohl die Beschaffenheit und Größe der Donor- und Akzeptor-Domänen als auch die Anordnung der Moleküle innerhalb dieser Bereiche ist für die Funktion der Solarzelle entscheidend [46-49]. Bei halbleitenden Polymeren hat die

Morphologie der Kette einen entscheidenden Einfluss auf deren physikalische Eigenschaften [50-52].

Eine vereinfachte Darstellung eines halbleitenden Polymers (blau) ist in Abbildung 1.2(b) zu sehen. Durch den Überlapp benachbarter  $\pi$ -Orbitale der Kohlenstoffatome sind die Elektronen in diesem Orbital über die gesamte Kette delokalisiert [53,54]. Als Folge dessen können diese sogenannten  $\pi$ -konjugierten Polymere Licht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und emittieren [55-58]. Durch Absorption eines Photons entsteht ein Exziton auf dem Polymer. Im Idealfall ist das Exziton über das Polymer delokalisiert, d. h. die Diffusionslänge erstreckt sich über das gesamte Polymer. Wie im Lichtsammelkomplex LH2 kann es aber auch hier zur Symmetriebrechung kommen, d. h. das Exziton lokalisiert auf einem kleineren Bereich des Polymers [59-61]. In organischen Solarzellen sind die einzelnen Polymere nicht isoliert, sondern bilden einen Film. Neben der Exzitondiffusion innerhalb eines Polymers kommt es auch durch Energietransfer zwischen den einzelnen Ketten zur Diffusion des Exzitons [62-64]. Dabei hat die Kopplungsstärke der Polymerketten starken Einfluss auf die Charakteristika der Exzitondiffusion [65,66].

Rekombiniert das Exziton auf dem Polymer, bevor eine Ladungstrennung stattfindet, kann es zur Emission eines Photons kommen. In diesem Fall spricht man von Photolumineszenz (PL). Aufgrund dieser Eigenschaft werden  $\pi$ -konjugierte Polymere nicht nur für organische Solarzellen, sondern auch für organische Leuchtdioden (OLEDs<sup>1</sup>) verwendet [67-69]. OLEDs haben einen sehr guten Hell-/Dunkelkontrast und extrem kurze Schaltzeiten im Mikrosekundenbereich [70]. Außerdem können sie, analog zu organischen Solarzellen, flexibel konstruiert werden, weshalb sie als Material für biegbare Handys oder rollbare Fernseher interessant sind [71]. Die Photolumineszenz kann aber auch genutzt werden, um festzustellen, an welcher Position das Exziton zur Zeit der Rekombination lokalisiert war. Dies wird möglich, da die Polarisation der Emission parallel zur Ausrichtung der Hauptachse der Polymerkette erfolgt. Außerdem lassen sich durch die Photolumineszenz Erkenntnisse über die Kopplung zwischen Polymeren gewinnen [72-75].

In vielen verschiedenen Polymermaterialien können mehrere Exzitonen in unterschiedlichen Bereichen lokalisieren und rekombinieren [51,58,76]. Aussagen über die Diffusion einzelner Exzitonen zu treffen, ist deshalb in Polymeren äußerst schwierig. Hierbei hilft der Blick auf Modellsysteme aus kurzen Oligomeren mit einer definierten Länge (5 nm – 10 nm). Oligomere sind in ihren photophysikalischen Eigenschaften

---

<sup>1</sup> Engl.: **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode

ähnlich zu Polymeren und eignen sich daher sehr gut, um Exzitondiffusion und Kopplungseffekte zu untersuchen [77,78]. Zu diesem Zweck werden in dieser Arbeit Modellsysteme mit einer definierten Struktur, die durch die chemische Synthese vorgegeben ist, herangezogen [79-82]. Eine Voraussetzung für Symmetriebrechung ist das anfängliche Vorhandensein einer Symmetrie. Im Allgemeinen liegen Polymerketten nicht – wie in Abbildung 1.2(b) gezeigt – als lineare Strukturen vor, sondern weisen eine gewisse Unordnung auf und sind dementsprechend nicht symmetrisch. Im Gegensatz dazu kann in Modellsystemen durch die kontrollierte chemische Struktur sichergestellt werden, dass die Moleküle eine Symmetrie besitzen. So wird es möglich, zu beleuchten, welche Auswirkung Exzitonlokalisierung durch Symmetriebrechung beispielsweise auf den Energietransfer hat. Außerdem kann die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Chromophoren identifiziert werden, und der Einfluss der Chromophor-Morphologie auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die genaue Charakterisierung dieser Effekte hilft, eine „Bauanleitung“ für effektivere Solarzellen zu finden, und bietet eine Alternative zur rein empirischen Suche nach besseren Materialien und Strukturen.

Im Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen organischer Halbleiter vorgestellt. Es wird gezeigt, wie Absorption und Emission von Licht in diesem Materialsystem ablaufen. Zudem werden theoretische Vorhersagen gegeben, wie sich die Biegung eines  $\pi$ -konjugierten Systems auf die spektroskopischen Eigenschaften auswirkt. Anschließend wird dargelegt, wie die unterschiedliche Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung den Energietransfer prägt. Des Weiteren wird auf den Einfluss der Symmetriebrechung auf die Exzitonlokalisierung eingegangen und abschließend die Entstehung mehrerer Chromophore innerhalb eines Polymers behandelt.

Die Messmethoden, mit denen die Molekülsysteme untersucht werden, sind in Kapitel 3 zu finden. Dabei wird zwischen Ensemble- und Einzelmolekülmessungen unterschieden. Einzelmolekülmessungen sind im Vergleich zu Ensemblemessungen zeitintensiver, bieten aber den Vorteil, dass eine Mittelung der gemessenen Observable über viele Moleküle vermieden wird. Dadurch lassen sich nicht nur Subpopulationen identifizieren, sondern auch Korrelationen zwischen mehreren Messgrößen erkennen.

Die nächsten drei Kapitel befassen sich mit den Messergebnissen und ihrer Interpretation. In Kapitel 4 werden Oligomere betrachtet, an deren Enden zwei unterschiedliche Farbstoffe angebracht sind. Nach Anregung der Oligomere kommt es zum Energietransfer zu einem der beiden Farbstoffe. Durch Symmetriebrechung wird einer der Energietransferwege bevorzugt, je nachdem an welcher Position das Exziton lokalisiert.

Somit lassen sich anhand des Energietransfers Erkenntnisse über die Exzitonlokalisierung und deren zeitliche Dynamik gewinnen.

In Kapitel 5 steht die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Chromophoren im Mittelpunkt. Es werden drei Modellsysteme vorgestellt, in denen es unterschiedliche Kopplungsstärken gibt. Durch Einzelmolekülmessungen wird analysiert, wie sich die Stärke der Kopplung auf den Energietransfer und die spektroskopischen Eigenschaften auswirkt.

In Kapitel 6 wird untersucht, welche Auswirkungen Biegung auf das  $\pi$ -konjugierte System hat. Dazu werden Modellsysteme verglichen, die aus den gleichen Oligomeren synthetisiert sind. Durch die Anzahl der Oligomere im Molekül lässt sich der Grad der Verbiegung der einzelnen Chromophore kontrollieren. Mit diesen Modellsystemen sollen die theoretischen Vorhersagen über Biegung aus Kapitel 2 experimentell verifiziert werden. Außerdem wird die Rolle der Exzitonlokalisierung in einer gebogenen Struktur näher beleuchtet.

Abschließend werden in Kapitel 7 nochmals alle Ergebnisse kurz zusammengefasst und deren Relevanz für die Herstellung organischer Bauteile erläutert. Außerdem wird ein Ausblick auf zukünftige Messungen gegeben.



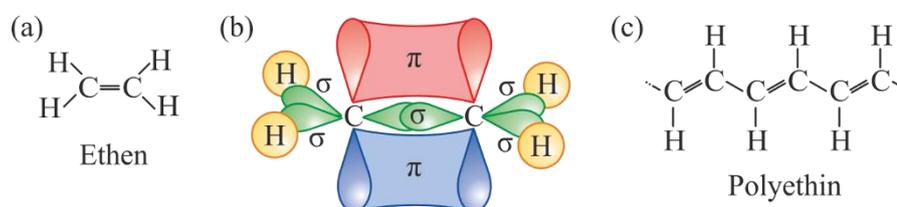
## 2 Physikalische Grundlagen organischer Halbleiter

Zu Beginn dieser Arbeit sollen die physikalischen Grundlagen organischer Halbleiter näher betrachtet werden. In Kapitel 2.1 wird gezeigt, warum diese Systeme Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren und emittieren. Des Weiteren werden die Charakteristika der Absorptions- und Emissionsspektren behandelt. Nachfolgend werden in Kapitel 2.2 die relevanten elektronischen Übergänge theoretisch beschrieben und der Einfluss der Morphologie auf die spektralen Eigenschaften gezeigt. Organische Halbleiter wie  $\pi$ -konjugierte Polymere bestehen oftmals aus einer großen Zahl Licht absorbierender und emittierender Segmente, welche Chromophore genannt werden. Bei hinreichender räumlicher Nähe kommt es zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Chromophoren. Wie in Kapitel 2.3 dargelegt wird, hat die Stärke der Kopplung unterschiedliche Einflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften. Anschließend wird in Kapitel 2.4 die Rolle der Symmetriebrechung in  $\pi$ -konjugierten Systemen präsentiert, und diskutiert, wie Symmetriebrechung Einfluss auf die Kopplung zu benachbarten Chromophoren nimmt. Abschließend wird in Kapitel 2.5 auf die Entstehung der Chromophorlandschaft in einem Polymer eingegangen, d. h. unter welchen Voraussetzungen entstehen  $\pi$ -konjugierte Segmente.

### 2.1 Absorption und Emission

Der Grund für die besonderen elektronischen Eigenschaften  $\pi$ -konjugierter Systeme liegt in der Hybridisierung der Kohlenstofforbitale. Ein einfaches Beispiel einer solcher Hybridisierung ist bei Ethen zu sehen (siehe Abbildung 2.1(a)): Durch Mischung des  $2s$ -Orbitals mit zwei  $2p$ -Orbitalen entstehen drei entartete  $sp^2$ -Orbitale. Die Orbitale liegen in einer Ebene mit einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander und sind mit jeweils einem Elektron besetzt. Das verbleibende Elektron befindet sich senkrecht zur Hybridisierungsebene im  $p_z$ -Orbital. In Ethen liegt eine Doppelbindung der Kohlenstoffatome vor. Zum einen kommt es zur sogenannten  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei Hybridorbitalen. Zum anderen entsteht durch die Überlappung benachbarter  $p_z$ -Orbitale eine  $\pi$ -Bindung (siehe Abbildung 2.1(b)). Die beteiligten Elektronen sind nicht mehr an

die Kohlestoffatome gebunden, sondern über die gesamte  $\pi$ -Bindung delokalisiert. Diese Delokalisierung wird auch  $\pi$ -Konjugation genannt und die Struktur, über die sich die Konjugation erstreckt, wird als Chromophor bezeichnet [54].



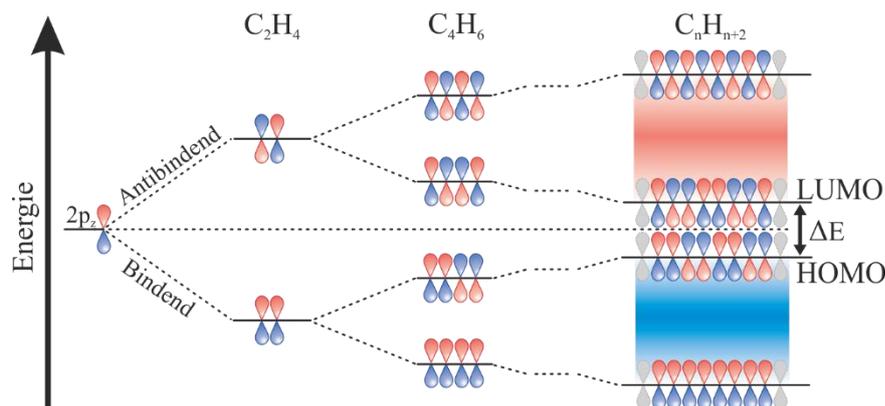
**Abbildung 2.1:** (a) Chemische Struktur von Ethen. (b) Molekülorbitale von Ethen. (c) Chemische Struktur von Polyethin.

In Polymerketten mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen wie z. B. Polyethin (siehe Abbildung 2.1(c)) trägt jedes Kohlenstoffatom ein Elektron zur  $\pi$ -Konjugation bei und es entsteht ein über die Polymerkette ausgedehntes  $\pi$ -Orbital. Auch in Polymeren mit abwechselnden Einfach- und Dreifachbindungen liegt eine  $\pi$ -Konjugation vor. Hier kommt es zu einer  $sp$ -Hybridisierung der Kohlenstofforbitale, wobei die Dreifachbindung in Form einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen, die senkrecht zueinander stehen, vorliegt [83].

Das entstehende  $\pi$ -Elektronensystem spaltet in bindende und antibindende Molekülorbitale auf (siehe Abbildung 2.2). Das energetisch höchstliegende besetzte Orbital wird HOMO<sup>2</sup> genannt, das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital LUMO<sup>3</sup>. Die Energielücke ( $\Delta E$ ) zwischen HOMO und LUMO liegt typischerweise im Bereich von 1 eV – 4 eV [55-58]. Im Gegensatz dazu ist  $\Delta E$  für die  $\sigma$ -Elektronen in den meisten Fällen größer als 10 eV [28]. Für optische Prozesse in Polymeren spielen deshalb die  $\sigma$ -Elektronen nur eine untergeordnete Rolle.

<sup>2</sup> Engl.: **Highest Occupied Molecular Orbital**

<sup>3</sup> Engl.: **Lowest Unoccupied Molecular Orbital**



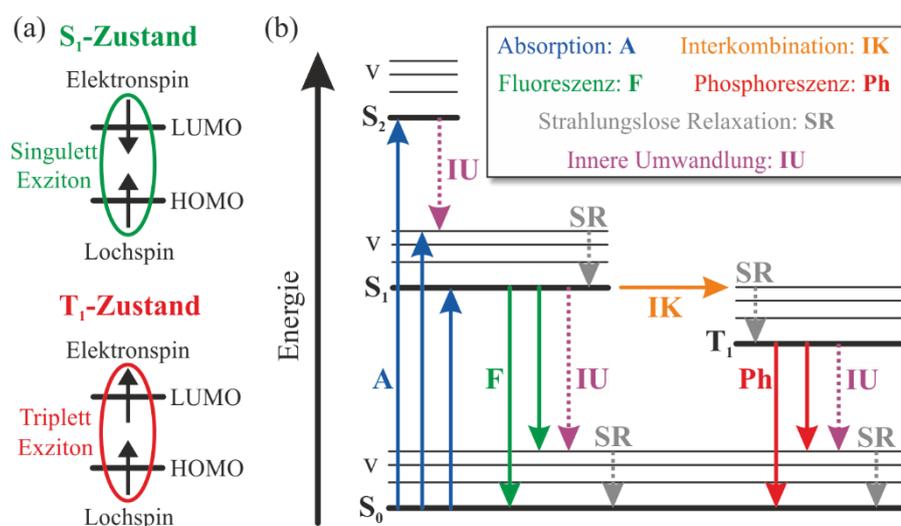
**Abbildung 2.2:** Energiediagramm der  $\pi$ -Orbitale von Ethen ( $C_2H_4$ ), über Vinylethylen ( $C_4H_6$ ), bis Polyethin ( $C_nH_{n+2}$ ). Es kommt zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Molekülorbitale. Zwischen dem höchsten besetzten bindenden Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten antibindenden Orbital (LUMO) bildet sich eine Energielücke ( $\Delta E$ ). Abgeändert aus Ref. [84] übernommen.

Die Energielücke ( $\Delta E$ ) zwischen HOMO und LUMO kann durch das Bild eines Teilchens im Kasten genähert werden, wobei der Kasten die Länge der  $\pi$ -Konjugation darstellt [53]. In diesem Bild ist  $\Delta E$  abhängig von der Kastenlänge und verschwindet für den Grenzfall eines unendlich langen Kastens. Für lange Polymere nähert sich  $\Delta E$  jedoch einen festen Wert an [85,86]. Das Bild eines einzelnen Teilchens im Kasten ist, vor allem bei langen Polymeren, nicht mehr korrekt, da in der  $\pi$ -Konjugation eine Vielzahl von Elektronen vorliegen, die sich gegenseitig beeinflussen. Außerdem tritt eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen des Polymers auf [87,88]. Elektron-Elektron- und Elektron-Kern-Wechselwirkungen sind für die elektronischen Eigenschaften von Polymeren essentiell und sind dafür verantwortlich, dass sich  $\Delta E$  für lange Polymerketten einen festen Wert annähert [89-91].

### 2.1.1 Das Exziton

Durch Anregung eines negativ geladenen Elektrons in das LUMO verändert sich die Ladungsverteilung im HOMO. Diese Änderung kann durch ein positiv geladenes Loch beschrieben werden. Aufgrund der Coulomb-Kraft entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, das durch ein Quasiteilchen namens Exziton beschrieben wird [18-21]. Im

Gegensatz zu anorganischen Volumenhalbleitern besitzen Exzitonen in organischen Halbleitern eine relativ große Bindungsenergie (0,5 eV – 1,5 eV) [92,93]. Das Exziton hat, je nach Ausrichtung des Elektronen- und Loch-Spins, unterschiedliche Zustände. Sind beide Spins antiparallel ausgerichtet, liegt ein (einfach entarteter) Singulett-Zustand ( $S_1$ ) vor, und bei paralleler Spinausrichtung ein (dreifach entarteter) Triplett-Zustand ( $T_1$ ) (siehe Abbildung 2.3(a)).



**Abbildung 2.3:** (a) Spinausrichtung von Elektron und Loch im  $S_1$ - bzw.  $T_1$ -Zustand. (b) Im Jablonski-Diagramm sind mögliche Zerfallswege des Exzitons nach Absorption eines Photons dargestellt.

Abbildung 2.3(b) zeigt die verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten des Exzitons. Je nach Wellenlänge des Anrege-Photons entsteht durch Absorption ein Exziton im  $S_1$ - oder einem energetisch höheren Orbital ( $S_n$ ). Ein Exziton im  $S_n$ -Zustand geht durch innere Umwandlung strahlungslos in den  $S_1$ -Zustand über. Erfolgt die Anregung in einen vibronischen Zustand ( $v \neq 0$ ) findet außerdem eine strahlungslose Relaxation in den schwingungslosen Zustand ( $v = 0$ ) statt. Das Exziton im  $S_1$ -Zustand kann entweder strahlungslos durch innere Umwandlung in den  $S_0$ -Grundzustand zerfallen oder strahlend durch die Emission eines Photons. Der strahlende Prozess wird Fluoreszenz genannt und erfolgt nach einer charakteristischen Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ). Diese Lebenszeit ist abhängig von der strahlenden ( $k_r$ ) und nicht-strahlenden Übergangsrate ( $k_{nr}$ ) und berechnet sich aus [53]:

$$\tau_{FL} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.1)$$

Mit  $k_r$  und  $k_{nr}$  lässt sich auch die Quantenausbeute ( $QY$ ) eines Moleküls bestimmen:

$$QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.2)$$

$QY$  gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das angeregte Molekül strahlend zerfällt.

Ein zusätzlicher nicht-strahlender Prozess neben der inneren Umwandlung ist die Spin-Umkehrung des Elektrons, und folglich ein Übergang in den Triplett-Zustand. Dieser Prozess, auch Interkombination genannt, ist in organischen Halbleitern aufgrund der meist geringen Spin-Bahn Wechselwirkung normalerweise unwahrscheinlich. Befindet sich das Exziton im Triplett-Zustand ist eine weitere Spin-Umkehrung notwendig, damit das Exziton zerfallen kann. Deshalb ist die Lebenszeit im Triplett- bedeutend länger als im Singulett-Zustand [53,94]. Bei Messungen an Luft wird das Triplett-Exziton strahlungslos durch den paramagnetischen Sauerstoff gelöscht<sup>4</sup> [95,96]. Als Folge ist der strahlende Zerfall, auch Phosphoreszenz genannt, in der Regel nicht zu beobachten. Beide strahlenden Übergänge – Fluoreszenz und Phosphoreszenz – werden mit dem Begriff Photolumineszenz (PL) zusammengefasst.

### 2.1.2 Das Franck-Condon-Prinzip

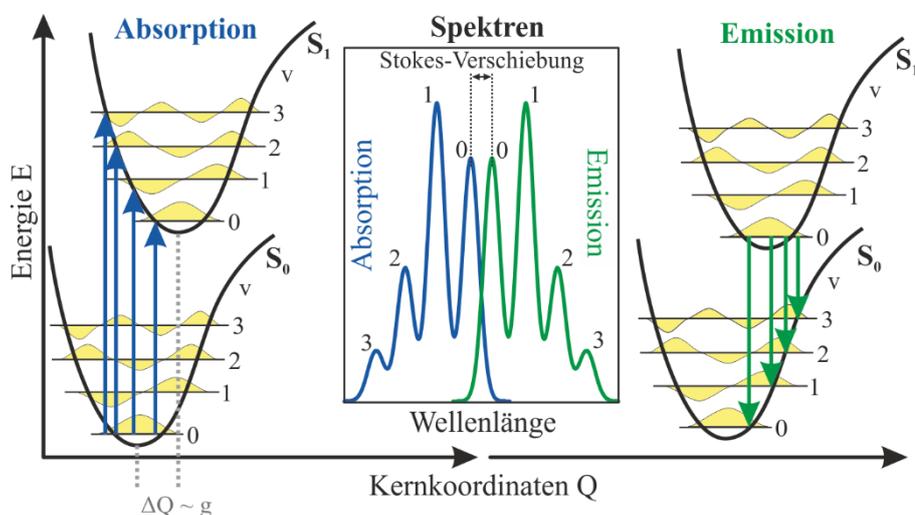
Um Übergänge zu beschreiben, sind nicht nur die verschiedenen Wege, sondern auch die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten entscheidend. Generell gilt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments ( $\mu$ ) ist:

$$|\mu|^2 \sim \langle \psi^* | \hat{\mu} | \psi \rangle \quad (2.3)$$

---

<sup>4</sup> Der Paramagnetismus des Sauerstoffs setzt voraus, dass bei molekularem Sauerstoff ( $O_2$ ) zwei ungepaarte Elektronen vorliegen. Da es energetisch günstiger ist, wenn die Elektronenspins parallel sind, liegt ein Triplett-Zustand bei  $O_2$  vor. Durch Kollisionen und Elektronenaustausch mit dem angeregten  $\pi$ -konjugierten System wird dessen Triplett-Zustand gelöscht und gleichzeitig der Sauerstoff angeregt.

Wobei  $\hat{\mu}$  den Übergangsdipoloperator bezeichnet und  $\psi$  bzw.  $\psi^*$  die Wellenfunktion des Anfangs- bzw. Endzustandes. Um die Übergangswahrscheinlichkeit genauer zu analysieren wird das Franck-Condon-Prinzip genutzt, das graphisch in Abbildung 2.4 gezeigt ist. In diesem Graph sind die Potentialkurven des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes zu sehen. Zusätzlich sind die Energielevel des elektronischen Zustandes ( $v = 0$ ) und der ersten drei vibronischen Zustände ( $v = 1, 2, 3$ ) eingezeichnet. Absorbiert das Molekül ein Photon (siehe linke Seite), findet ein elektronischer Übergang statt (blaue Pfeile). Die Emission erfolgt analog dazu (siehe rechte Seite).



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Absorption (links) und Emission (rechts). In die Potentialkurven des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes sind vibronische Energieniveaus eingezeichnet. Die elektronischen Übergänge werden aufgrund der Franck-Condon-Näherung mit vertikalen Pfeilen dargestellt. Nach Anregung in einen höheren vibronischen Zustand ( $v \neq 0$ ) kommt es zur Relaxation in den elektronischen Zustand ( $v = 0$ ). Die Änderung der Kernkoordination ( $\Delta Q$ ) zwischen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand ist proportional zum Huang-Rhys-Faktor ( $g$ ). Mittig ist ein schematisches Absorptions- und Emissionsspektrum zu sehen. Die Stokes-Verschiebung führt zu einer Abweichung des elektronischen Übergangs in Absorption und Emission.

Die Masse der Atomkerne ist sehr viel höher als die der Elektronen. Die Born-Oppenheimer-Näherung sagt aus, dass sich auf Grund dieses großen Masseunterschieds

die Zeiten von Elektronen- und Kernbewegungen stark unterscheiden. Aus Sicht der sich bewegenden Elektronen befinden sich die Kerne in Ruhe [97]. Die Wellenfunktion der Elektronen ( $\psi_e$ ) und Kerne ( $\psi_N$ ) sind daher näherungsweise voneinander unabhängig und die Gesamtwellenfunktion ( $\psi$ ) kann geschrieben werden als

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_N \quad (2.4)$$

Woraus für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$|\mu|^2 \sim \langle \psi_e^* \psi_N^* | \hat{\mu} | \psi_e \psi_N \rangle \quad (2.5)$$

folgt. Die Franck-Condon-Näherung bezieht die Born-Oppenheimer-Näherung auf den Fall von elektronischen Übergängen. Während des elektronischen Übergangs und der anschließenden Neuausrichtung der Elektronenladungsdichte findet keine Positionsänderung der Kerne statt [98-100]. Der Übergang in die unterschiedlichen Zustände wird deshalb mit vertikalen Pfeilen dargestellt. Für Formel (2.5) bedeutet dies, dass  $\hat{\mu}$  nur auf  $\psi_e$  wirkt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit kann deshalb umgeformt werden zu

$$|\mu|^2 \sim \langle \psi_N^* | \psi_N \rangle \cdot \langle \psi_e^* | \hat{\mu} | \psi_e \rangle \quad (2.6)$$

$\langle \psi_N^* | \psi_N \rangle$  ist das Überlappungsintegral der Kernwellenfunktionen. Das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals wird auch Franck-Condon-Faktor ( $F$ ) genannt. Das sogenannte Franck-Condon-Prinzip sagt aus, dass der Übergang in einen vibronischen Zustand umso wahrscheinlicher ist, je ähnlicher die Kernkoordinaten des Anfangs- und des Endzustandes sind, folglich je größer  $F$  ist. Beim Übergang in einen vibronischen Zustand ist die Position der Kerne dabei eine Momentaufnahme der Schwingung des Moleküls.

Eng verknüpft mit den Franck-Condon-Faktor ( $F$ ) ist der Huang-Rhys-Faktor ( $g$ ). Durch die neue Ladungsverteilung der Elektronen im angeregten Zustand ändert sich die Kernkoordinate ( $Q$ ), bei der die Potentialkurve ihr Minimum hat. Der Huang-Rhys-Faktor ( $g$ ) ist proportional zur Positionsänderung ( $\Delta Q$ ) zwischen Ausgangs- und Endzustand. In Kapitel 2.2 wird näher darauf eingegangen, dass  $g$  eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten spielt.

Befindet sich das Molekül nach der Anregung in einem höheren vibronischen Zustand, findet eine strahlungslose Relaxation statt. Die unterschiedlichen Minima der Potentialkurve des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes und die strahlungslose Relaxation in diese, führen zur sogenannten Stokes-Verschiebung des Emissionsspektrums hin zu niedrigeren Energien [101]. Zuletzt sei anzumerken, dass Absorptions- und Emissionsspektrum im Idealfall spiegelsymmetrisch zueinander sind. In  $\pi$ -konjugierten Polymeren kommt es aufgrund von Energietransfer und Exzitonlokalisierung (siehe Kapitel 2.3 – 2.5) oft zur Aufhebung dieser Spiegelsymmetrie [102].

## 2.2 Theoretische Beschreibung optischer Übergänge in $\pi$ -konjugierten Systemen

Es gibt verschiedene theoretische Modelle, die die optischen Übergänge von Chromophoren beschreiben. Im einfachsten Modell, benannt nach dem Chemiker und Physiker Erich Hückel, wird angenommen, dass die Elektronen voneinander unabhängig sind und die Atomkerne eine feste Position einnehmen [103]. Eine Erweiterung davon ist das Pariser-Parr-Pople (P-P-P) Modell, in welchem zwar weiterhin von festen Atomkernpositionen ausgegangen wird, jedoch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt wird [104-106]. Auf das P-P-P Modell baut wiederum das Frenkel-Holstein Modell auf, in welchem auch die Elektron-Kern-Wechselwirkung einbezogen wird [72,107,108]. William Barford und Frank C. Spano nutzten dieses Modell, um die optischen Übergänge in  $\pi$ -konjugierten Polymeren zu berechnen. Da ihre Voraussagen durch die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden sollen, werden im Folgenden einige wichtige Überlegungen ihrer Theorie vorgestellt. Für ausführlichen Rechnungen und zusätzliche Informationen sei auf die Referenzen [72,109-113] verwiesen.

Das Frenkel-Holstein Modell geht davon aus, dass ein Polymer aus Monomereinheiten besteht. Weiter werden stark gebundene Exzitonen angenommen, d. h. die räumliche Distanz zwischen Elektron und Loch ist gering. Als Folge dessen kann davon ausgegangen werden, dass sich Elektron und Loch auf demselben Monomer im Polymer befinden. Dies verringert den rechnerischen Aufwand erheblich, da die Position des Exzitons mit nur einer Variablen ausgedrückt werden kann. Die stark gebundenen

Elektron-Loch-Paare, auch Frenkel-Exzitonen genannt, wurden zuerst von Jakow Iljitsch Frenkel eingeführt [114]. Das Frenkel-Holstein Modell beschreibt die Delokalisierung eines solchen Exzitons über alle Monomereinheiten und seine Kopplung an vibronische Zustände.

### 2.2.1 Geordnete, lineare Systeme

In geordneten, linearen<sup>5</sup> Polymeren kann das Frenkel-Exziton als Teilchen im eindimensionalen Kasten gesehen werden. Die Wellenfunktion, mit der das Frenkel-Exziton beschrieben wird, ist deshalb auch ähnlich zu der Wellenfunktion im Potentialkasten. Abbildung 2.5 illustriert diesen Zusammenhang näher. Stellvertretend für ein Polymer, ist ein Chromophor mit  $N=6$  Monomereinheiten (grüne Punkte) gezeigt. Dargestellt sind die ersten vier angeregten Zustände ( $S_1$  bis  $S_4$ ). Die zugehörigen Wellenfunktionen befinden sich oberhalb der Chromophore. Die Abbildung zeigt zudem die Übergangsdipolmomente ( $\mu_{k-v}$ ): Ein grüner bzw. oranger Pfeil repräsentiert das Übergangsdipolmoment des rein elektronischen Zustandes ( $\mu_{k-0}$ ) bzw. der vibronischen Zustände ( $\mu_{k-v}$ ) für  $S_1$  ( $k = 1$ ) bis  $S_4$  ( $k = 4$ ). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments und berechnet sich aus [112]:

$$|\mu_{k-v}|^2 = \mu_{k-v}(N)^2 \cdot F_{k-v}(N) \quad (2.7)$$

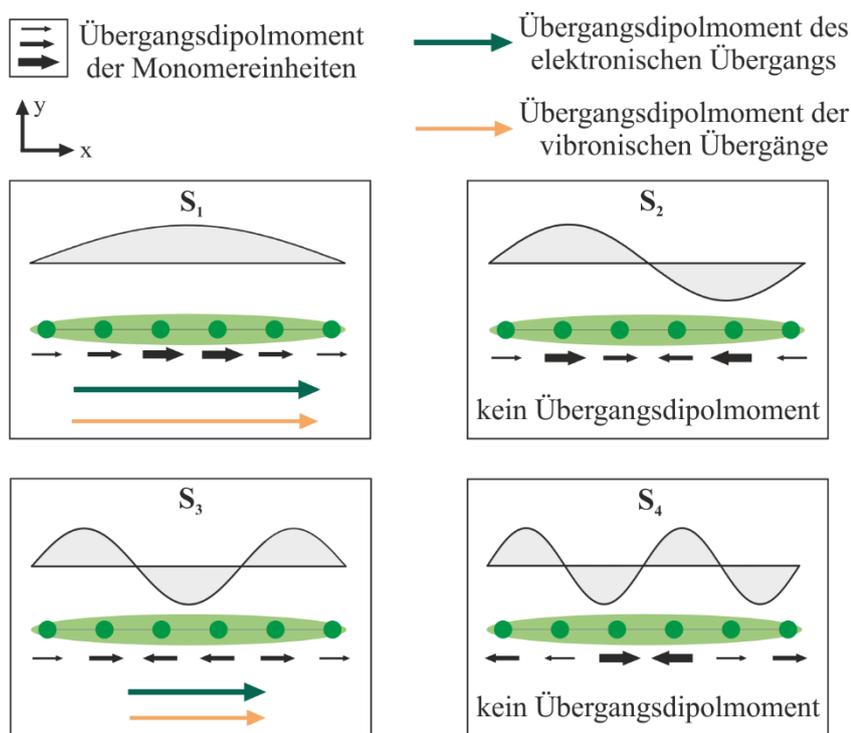
$F_{k-v}(N)$  ist dabei der Franck-Condon-Faktor, und

$$\mu_{k-v}(N)^2 = \left| \sum_{n=1}^N \mu_n^{mono} \cdot \psi_k \right|^2 \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\mu_{k-v}(N)^2$  das Betragsquadrat der Summe der Monomer-Übergangsdipolmomente ( $\mu_n^{mono}$ ) (schwarze Pfeile). Deren Stärke und Richtung ist abhängig von der lokalen Amplitude und dem Vorzeichen der Wellenfunktion ( $\psi_k$ ). So addieren sich die Übergangsdipolmomente der Monomere für  $S_1$  auf, während sie sich für  $S_2$  aufheben. Liegt kein Übergangsdipolmoment vor, bedeutet dies, dass Absorption in diesen Zustand (bzw. Emission aus diesem Zustand) dipolverboten ist. Analoges gilt für  $S_3$  und  $S_4$ .

<sup>5</sup> Linear bedeutet, dass das Polymer bzw. Chromophor keine Biegung aufweist.

Das Übergangsdipolmoment vom Grundzustand ( $k = 0$ ) in einen angeregten Zustand ( $\mu_{k-v}$ ) ist gleich dem Übergangsdipolmoment aus diesem Zustand in den Grundzustand ( $\mu_{0-v}$ ). Da bei der Absorption in höhere angeregte Zustände eine strahlungslose innere Umwandlung in den  $S_1$ -Zustand stattfindet, ist für die Emission nur das Übergangsdipolmoment des  $S_1$ -Zustandes von Belang. Deshalb werden im weiteren Verlauf nur die Übergangswahrscheinlichkeiten des  $S_1$ -Zustandes in den elektronischen Grundzustand ( $|\mu_{0-0}|^2$ ) bzw. in die vibronischen Zustände ( $|\mu_{0-v}|^2$ ) betrachtet.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des elektronischen Übergangs (grüner Pfeil) und der vibronischen Übergänge (oranger Pfeil) für die ersten vier angeregten Zustände ( $S_1$  bis  $S_4$ ) eines linearen Chromophors (grüne Ellipse). Das Gesamtübergangsdipolmoment ergibt sich aus der Summe der einzelnen Monomereinheiten (grüne Punkte). Die Stärke und Richtung der Übergangsdipolmomente der Monomere (schwarze Pfeile) ist proportional zur Amplitude und zum Vorzeichen der zugehörigen Wellenfunktion des Zustandes. Abgeändert aus Ref. [112] übernommen.

Mithilfe des in Kapitel 2.1 vorgestellten Huang-Rhys-Faktors ( $g(N)$ ) lassen sich die Franck-Condon-Faktoren wie folgt berechnen [112]:

$$F_{0-v}(N) = g(N)^v \cdot \frac{\exp(-g(N))}{v!} \quad (2.9)$$

Daraus lassen sich wiederum die Peak-Verhältnisse des Absorptions- bzw. Emissionsspektrums bestimmen. Zwischen dem ersten vibronischen und dem rein elektronischen Übergang ergibt sich beispielsweise ein Verhältnis von

$$\frac{|\mu_{0-1}|^2}{|\mu_{0-0}|^2} = \frac{F_{0-1}(N)}{F_{0-0}(N)} = g(N) \quad (2.10)$$

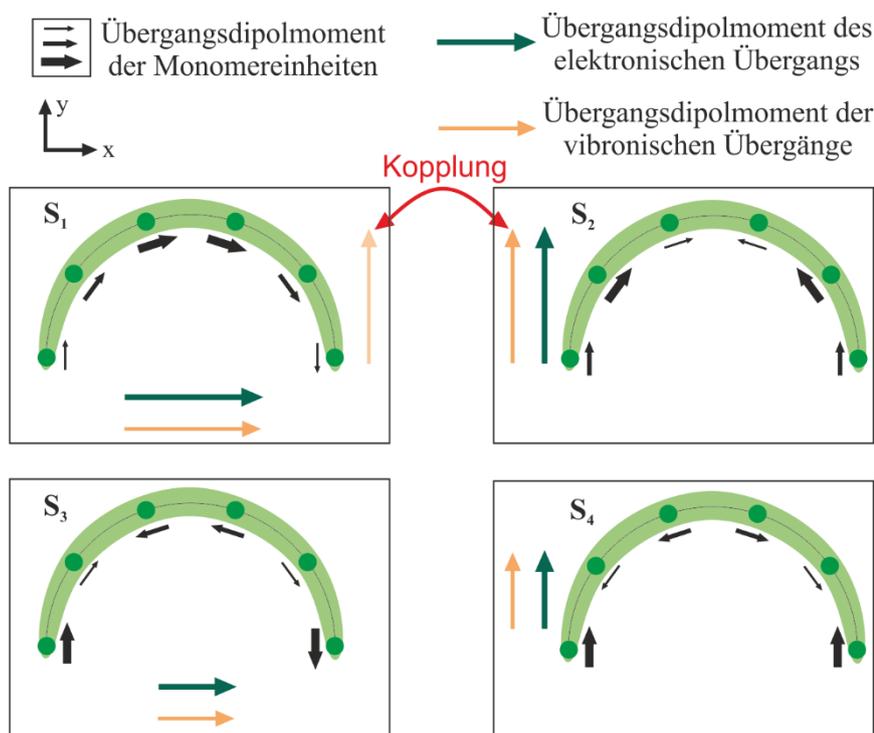
Formel (2.10) gilt nur für kurze, lineare Systeme [72,109]. Wie im nächsten Unterkapitel gezeigt wird, ist die Franck-Condon-Näherung für gebogene Chromophore nicht mehr gültig. Als Folge dessen erhöht sich das Übergangsdipolmoment der vibronischen Übergänge.

### 2.2.2 Der Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt in gebogenen Systemen

Anders als im vorherigen Kapitel angenommen, sind Chromophore meist keine perfekt linearen Systeme. Aber welchen Einfluss hat eine Verbiegung auf die photophysikalischen Eigenschaften des Chromophors? Abbildung 2.6 veranschaulicht die Änderungen. Gezeigt sind die ersten vier angeregten Zustände ( $S_1$  bis  $S_4$ ) eines halbkreisförmig verbogenen Chromophors, das aus  $N=6$  Monomereinheiten besteht. Analog zum geraden Chromophor ist das Übergangsdipolmoment der Monomereinheiten mit schwarzen Pfeilen dargestellt. Für  $S_1$  ist zu erkennen, dass sich die x-Komponenten der Übergangsdipolmomente weiterhin aufaddieren, wohingegen sich die y-Komponenten aufheben. Als Folge dessen nimmt das Gesamtübergangsdipolmoment des elektronischen (grüner Pfeil) bzw. der vibronischen Übergänge (oranger Pfeil) im Vergleich zu einer linearen Struktur ab. Verringert sich das Übergangsdipolmoment, sinkt auch die strahlende Rate ( $k_r$ ) des Übergangs. Somit erhöht sich die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) und die Quantenausbeute ( $QY$ ) sinkt im Vergleich zur linearen Struktur (siehe Formeln (2.1) und (2.2)).

Im Gegensatz zum linearen Chromophor ist der  $S_2$ -Zustand in der gebogenen Struktur nicht mehr dipolverboten. Auf Grund der Biegung addieren sich die

Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten in  $y$ -Richtung auf. Dies führt zu einem Gesamtübergangsdipolmoment, das senkrecht zu dem des  $S_1$ -Zustandes steht. Gleiches gilt auch für den  $S_3$ - bzw.  $S_4$ -Zustand, der ein Übergangsdipolmoment in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung besitzt.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des elektronischen (grüner Pfeil) und der vibronischen Übergänge (oranger Pfeil) eines gebogenen Chromophors (grüne Ellipse). Das Gesamtübergangsdipolmoment ergibt sich aus der Summe der Übergangsdipolmomente (schwarze Pfeile) der Monomere (grüne Punkte). Durch den Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt kommt es zu einer Kopplung zwischen  $S_1$  und  $S_2$ . Dies führt zu einem zusätzlichen Dipolmoment der vibronischen Übergänge in  $y$ -Richtung im  $S_1$ -Zustand. Abgeändert aus Ref. [112] übernommen.

Neben den zusätzlichen Übergangsdipolmomenten in  $y$ -Richtung des  $S_2$ - und  $S_4$ -Zustandes kommt es in gebogenen Chromophoren außerdem zu einer Kopplung zwischen  $S_1$  und  $S_2$ . Dabei koppelt der elektronische ( $\nu = 0$ )  $S_1$ -Zustand an die vibronischen Zustände ( $\nu \neq 0$ ) von  $S_2$  und erhält dadurch ein zusätzliches vibronisches Dipolmoment

in y-Richtung [110]. Um diese Kopplung zu erklären ist ein genauerer Blick in das Frenkel-Holstein Modell nötig, welches  $\pi$ -konjugierte Systeme beschreibt. Der zugehörige Hamilton-Operator ( $H_{FH}$ ) setzte sich aus drei Teilen zusammen [112]:

$$H_{FH} = H_{ex} + H_{vib} + H_{ex-vib} \quad (2.11)$$

$H_{ex}$  beschreibt das Frenkel-Exziton und dessen Transfer zwischen den Monomereinheiten. Der zweite Summand ( $H_{vib}$ ) beschreibt die auftretenden Kernschwingungen im Polymer. Der letzte Term ( $H_{ex-vib}$ ) berücksichtigt, dass Exziton und Kerne nicht unabhängig voneinander sind, sondern aneinander koppeln können.

Das Vorhandensein eines Kopplungsterms kann sich auch auf das Übergangsdipolmoment auswirken und dazu führen, dass die Franck-Condon-Näherung, die annimmt, dass elektronische Übergänge unabhängig von den Kernpositionen und deren Schwingung sind, nicht mehr gültig ist. Aber wie können die Atomkerne die elektronischen Übergänge beeinflussen? Die Physiker Rudolf Renner sowie Gerhard Herzberg und Edward Teller beschäftigten sich bereits 1933 bzw. 1934 mit dieser Frage. Sie stellten theoretische Auswahlregeln für die Elektronenübergänge in mehratomigen Systemen auf [115,116]. Eine anschauliche Erklärung, wie das Übergangsdipolmoment von den Kernkoordinaten abhängen kann, liefert ein Satz, zu lesen in Referenz [116]: *„Denn bei mehratomigen Molekülen können die Symmetrieeigenschaften durch Kernverrückungen geändert werden, und dadurch wird das schwache Auftreten von Elektronenübergängen, die bei der ursprünglichen Molekülsymmetrie verboten sind, möglich.“* Die Beeinflussung der Elektronenübergänge durch die Kernbewegung wird auch Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt genannt.

Der R-H-T Effekt kann auch im Frenkel-Holstein Modell, das Elektron-Kern-Kopplung im Hamilton-Term  $H_{ex-vib}$  miteinbezieht, berücksichtigt werden. Die Normalkoordinate der Kernschwingung ist  $Q^{(q)}$ , wobei  $q$  die Wellenzahl der Schwingung darstellt. Das elektronische Übergangsdipolmoment ( $\mu_{k-v}$ ) kann als Taylorreihe um die Ruhelage der Schwingung ( $Q_0^{(q)}$ ) entwickelt werden [112]:

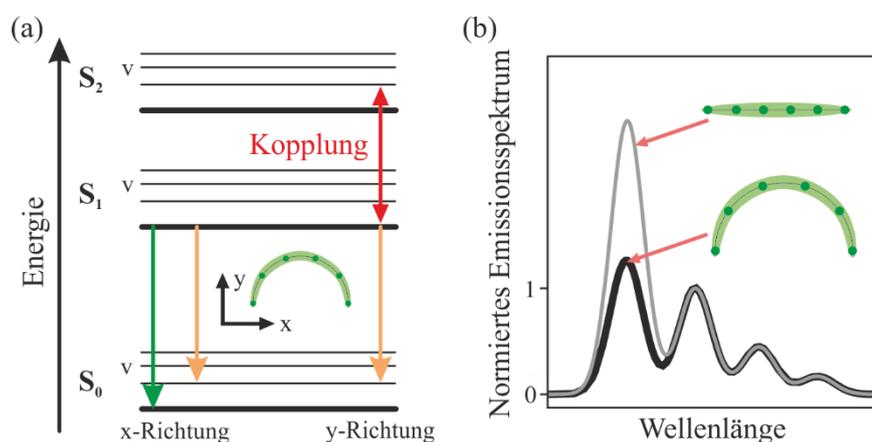
$$\mu_{k-v} = \mu_{k-v}(Q_0^{(q)}) + \left. \frac{\partial \mu_{k-v}}{\partial Q^{(q)}} \right|_{Q_0^{(q)}} (Q^{(q)} - Q_0^{(q)}) + \dots \quad (2.12)$$

In der Franck-Condon-Näherung wird nur der erste Term verwendet. Der zweite Term repräsentiert den R-H-T Effekt. Dieser kann mithilfe der Störungstheorie bei der

Berechnung des Übergangsdipolmoments berücksichtigt werden. Die Störung ist die Exziton-Kern-Kopplung ( $\hat{H}_{ex-vib}$ ) des Frenkel-Holstein Hamilton Operators. Durch diese Störung kann die Wellenfunktion des ersten elektronischen Zustandes ( $k = 1$ ) geschrieben werden als

$$\psi_1(Q^{(q)}) = \psi_1 + \sum_{k'=2}^N \frac{\langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_{k'} \rangle}{\Delta E_{1k'}} \psi_{k'} + \dots \quad (2.13)$$

Die Größe der Störung ist indirekt proportional zum Energieunterschied ( $\Delta E_{1k'}$ ) der koppelnden Zustände. Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten ist es ausreichend, nur die Kopplung mit dem energetisch nächstgelegenen Zustand ( $S_2$ ) zu berücksichtigen, da der Beitrag höher energetischer Zustände vernachlässigbar ist [112].



**Abbildung 2.7:** (a) Jablonski-Diagramm des Grundzustandes ( $S_0$ ) und der ersten beiden angeregten Zustände ( $S_1$  und  $S_2$ ) für ein gebogenes Chromophor. Durch den R-H-T Effekt kommt es zu einer Kopplung des  $S_1$ -Zustandes mit dem ersten vibronischen  $S_2$ -Zustand. Dies führt zu Emission in den ersten vibronischen  $S_0$ -Zustand. Da der  $S_2$ -Zustand nur ein Übergangsdipolmoment in y-Richtung besitzt, ist die Emission in y-Richtung polarisiert. Analoges gilt für die Emission in höhere vibronische Zustände. (b) Schematische Emissionsspektren eines geraden und eines gebogenen Chromophors. Durch die Biegung und dem damit verbundenen Auftreten des R-H-T Effekts verändert sich das Peak-Verhältnis zwischen dem elektronischen Übergang und den vibronischen Übergängen.

Die Kopplung führt dazu, dass bei Emission aus dem  $S_1$ -Zustand eines gebogenen Chromophors neben dem Übergangsdipolmoment in x-Richtung ein zusätzliches Dipolmoment in y-Richtung auftritt (siehe Abbildung 2.7(a)). Da diese Kopplung nur für vibronische Übergänge<sup>6</sup> stattfindet [110,113], kommt es durch die Biegung zu einer Abnahme des Peak-Verhältnisses zwischen dem elektronischen Übergang und den vibronischen Übergängen im Vergleich zu einem geraden Chromophor (siehe Abbildung 2.7(b)).

Zusammengefasst ergibt sich aus den theoretischen Vorhersagen folgendes Bild: Aufgrund der Biegung einer  $\pi$ -konjugierten Struktur kommt es, durch die Abnahme des elektronischen sowie der vibronischen Übergangsdipolmomente in x-Richtung, zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) und zu einer Abnahme der Quantenausbeute ( $QY$ ). Des Weiteren ist aufgrund des R-H-T Effekts ein zusätzliches vibronisches Übergangsdipolmoment in y-Richtung vorhanden. Dies führt zu einer Veränderung der Peak-Verhältnisse. Gleichzeitig hat das zusätzliche Übergangsdipolmoment eine Depolarisation der vibronischen Übergänge im Vergleich zum elektronischen, linear polarisierten Übergang zur Folge. Da in Ensemblemessungen eine Vielzahl von Molekülen mit unterschiedlichen Ausrichtungen und dementsprechend mit unterschiedlichen Emissionspolarisationen betrachtet werden, ist die Depolarisation aufgrund des R-H-T Effekts nur schwer messbar. Abhilfe bietet die Einzelmolekülspektroskopie: Durch die Betrachtung einzelner Moleküle und deren Emissionscharakteristika lassen sich Depolarisationseffekte untersuchen.

## 2.3 Kopplung zwischen $\pi$ -konjugierten Segmenten

Durch Absorption eines Photons wird ein Chromophor in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht. Diese Anregung kann durch Energietransfer auf räumlich benachbarte Chromophore übertragen werden. Voraussetzung für diesen Energietransfer ist eine Kopplung in Form einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem energieabgebenden Chromophor (Donor) und dem energieaufnehmenden Chromophor (Akzeptor) [64]. Die Kopplung wird umso stärker, je kleiner der Abstand zwischen Donor und Akzeptor ist. Die Kopplungsstärke spiegelt auch wider, in welchem Zeitverhältnis der Energietransfer

---

<sup>6</sup> Zur Vereinfachung wurde nur die Kopplung mit dem ersten vibronischen Zustand gezeigt. Analog kommt es auch zur Kopplung mit höheren vibronischen Zuständen.

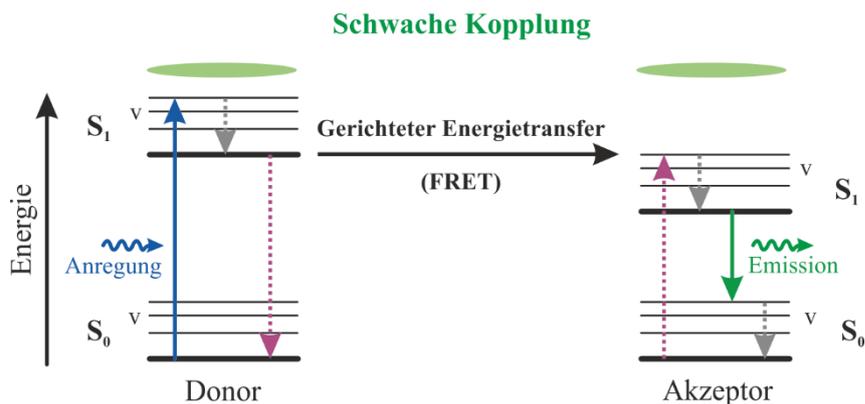
und die Relaxation des Donors stehen [117]. Die Relaxation beschreibt die Neuausrichtung der Atomkerne auf die veränderte Elektronendichte infolge der Anregung. Im Folgenden wird näher auf die unterschiedlichen Kopplungsstärken eingegangen. Bei der schwachen Kopplung ist die Relaxation der Kerne sehr viel schneller als der Energietransfer. Koppeln Chromophore stark, entsteht ein neuer elektronischer Zustand. In diesem Fall kann nicht mehr von Energietransfer gesprochen werden.

### 2.3.1 Schwache Kopplung – Förster Resonanzenergietransfer

Man spricht von schwacher dipolarer Kopplung zwischen Chromophoren, falls

$$\left| \frac{V_{Kopplung}}{\Delta E_{Abweich}} \right| \ll 1 \quad (2.14)$$

ist [118]. Wobei  $V_{Kopplung}$  die Kopplungsstärke zwischen den Chromophoren repräsentiert und  $\Delta E_{Abweich}$  die Abweichung der Energielücken der einzelnen Chromophore im Vergleich zur durchschnittlichen Energielücke ( $\langle \Delta E \rangle$ ) der koppelnden Partner.  $V_{Kopplung}$  hängt stark vom Abstand ( $r$ ) der Chromophore ab ( $V_{Kopplung} \sim \frac{1}{r^6}$ ). Bei chemisch gleichen Chromophoren mit nahezu identischen Energielücken hat die Relaxation der Chromophore nach deren Anregung einen großen Einfluss auf  $\Delta E_{Abweich}$ . Bei schwacher Kopplung ist die Energietransferzeit ( $\tau_{ET}$ ) sehr viel länger als die Relaxationszeit ( $\tau_{Rel}$ ) der Chromophore. Für einen solchen Fall folgt der Energietransfer einem klaren Ablauf (siehe Abbildung 2.8): Nach Anregung des Donors kommt es zur Relaxation in den elektronischen  $S_1$ -Zustand. Anschließend findet Energietransfer infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Chromophoren statt. Der Donor geht dabei strahlungslos in den  $S_0$ -Zustand über. Gleichzeitig kommt es zur Anregung des Akzeptors. Anschließend relaxiert der Akzeptor, und ein Rücktransfer zum energetisch höherliegenden Donor ist nicht mehr möglich, weshalb der Energietransfer gerichtet ist und die Emission vom Akzeptor erfolgt. Die Effizienz des Energietransfers ist unter anderem vom Verhältnis der Energietransferzeit ( $\tau_{ET}$ ) zur Fluoreszenzlebenszeit des Donors ( $\tau_{Do}$ ) abhängig. Ist  $\tau_{Do}$  zum Beispiel sehr viel kürzer als  $\tau_{ET}$ , überwiegt die Emission des Donors.



**Abbildung 2.8:** Schwache Kopplung zwischen zwei Chromophoren. Nach Anregung des Donor findet Relaxation in den elektronischen  $S_1$ -Zustand statt. Von dort kann es zum gerichteten Energietransfer (FRET) zum Akzeptor kommen. Auch der Akzeptor relaxiert nach der Anregung. Ein Rücktransfer zum energetisch höhergelegenen Donor ist nicht mehr möglich. Der Akzeptor emittiert ein Photon gemäß seiner Fluoreszenzlebenszeit.

Der Physiker Theodor Förster lieferte in den 1940ern eine Beschreibung dieses gerichteten Energietransfers, auch Förster Resonanzenergietransfer (FRET) genannt [22]. Der Abstandsbereich der Chromophore, bei dem Försters Theorie gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert, ist 2 nm – 10 nm [53]. Die Energietransferrate ( $k_{FRET}$ ) ist definiert als

$$k_{FRET} = 8,79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{QY_{Do} \cdot \kappa^2 \cdot J}{\tau_{Do} \cdot n^4 \cdot r^6} \quad (2.15)$$

und abhängig von der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{Do}$ ) und Quantenausbeute des Donors ( $QY_{Do}$ ) in Abwesenheit des Akzeptors. Weiterhin ist  $n$  der Brechungsindex des Mediums und  $J = \int_0^\infty F_{Do}(\lambda) \cdot \varepsilon_{Akz}(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda$  ist das Überlappungsintegral zwischen dem Emissionsspektrum des Donors<sup>7</sup> und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors<sup>8</sup>. Ohne eine Überschneidung der Spektren kann kein Energietransfer stattfinden. Auch die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor zueinander beeinflusst den Energietransfer über den Orientierungsfaktor  $\kappa$ . Für zwei parallele

<sup>7</sup> Das Emissionsspektrum  $F_{Do}(\lambda)$  ist normiert, sodass  $\int_0^\infty F_{Do}(\lambda) d\lambda = 1$ .

<sup>8</sup> Repräsentiert durch den Extinktionskoeffizienten des Akzeptors  $\varepsilon_{Akz}(\lambda)$ .

Dipolmomente ist  $\kappa^2 = 1$  und falls beide Dipolmomente senkrecht zueinander stehen, ist  $\kappa^2 = 0$ .

FRET kann auch zwischen zwei gleichartigen Chromophoren auftreten, wenn es einen Überlapp zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum gibt. In diesem Spezialfall, auch Homo-FRET genannt, gibt es keine spektrale Unterscheidung zwischen Donor- und Akzeptor-Emission. Ein Nachweis von Homo-FRET ist jedoch über Polarisationsmessungen möglich. Bei diesen Messungen wird ausgenutzt, dass beide Chromophore unterschiedliche Ausrichtungen ihrer Übergangsdipolmomente haben können. Dementsprechend führt Homo-FRET zu einer Depolarisation der Emission [119]. Wie in Formel (2.15) zu sehen ist, ist der Energietransfer sehr stark vom Abstand der beiden Partner ( $r$ ) abhängig. Deshalb eignet sich FRET gut, um die Entfernung zwischen Donor und Akzeptor genau zu bestimmen und um Abstandänderungen nachzuverfolgen. Diese Möglichkeit wird vor allem bei der Betrachtung von biologischen Molekülen wie Proteinen genutzt<sup>9</sup> [120-122].

FRET ist ein inkohärenter Prozess, da sich die Phase der Wellenfunktion beim Energietransfer ändert [123]. Verkleinert sich die Distanz zwischen Donor und Akzeptor soweit, dass  $\left| \frac{V_{Kopplung}}{\Delta E_{Abweich}} \right| \approx 1$  ist, findet die Energietransferzeit ( $\tau_{ET}$ ) auf der gleichen Zeitskala statt wie die Relaxationszeit der Chromophore ( $\tau_{Rel}$ ) und es kann zur kohärenten Kopplung kommen. Försters Theorie ist in diesem Bereich nicht mehr anwendbar.

### 2.3.2 Starke Kopplung am Beispiel der H-Aggregation

Bei starker Kopplung ist  $\left| \frac{V_{Kopplung}}{\Delta E_{Abweich}} \right| \gg 1$ . Im Gegensatz zur schwachen Kopplung können die Begriffe Donor, Akzeptor und Energietransfer nicht mehr verwendet werden. In diesem Fall spielt auch die Relaxation der einzelnen Chromophore keine Rolle mehr. Bei einer Anregung des Systems ist das Exziton über alle koppelnden Chromophore delokalisiert [124]. Es entsteht ein angeregter Zustand, der sich in seinen spektralen Eigenschaften stark von denen der einzelnen Chromophore unterscheiden kann. Eine Relaxation findet über den gesamten delokalisierten Zustand statt. Da eine

---

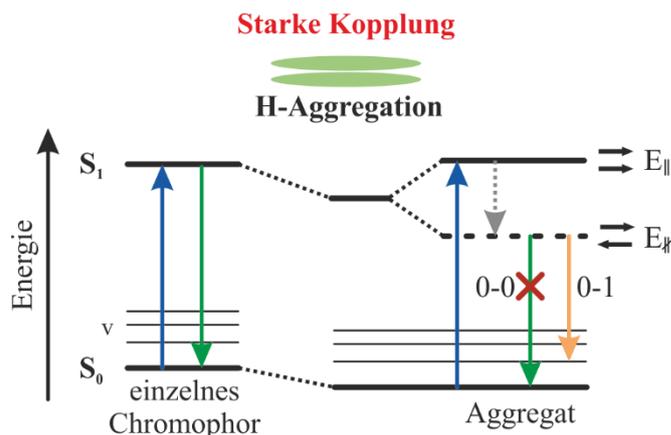
<sup>9</sup> Durch Anbringen von Farbstoffen an bestimmten Stellen des Proteins kann eine Änderung der Proteinstruktur durch die Variation der Energietransfereffizienz nachgewiesen werden.

Wellenfunktion zur Beschreibung des Systems ausreicht, wird die Kopplung als kohärent bezeichnet [125,126].

Ein Beispiel für eine starke Wechselwirkung ist die H-Kopplung<sup>10</sup>. Sie tritt bei einer parallelen Anordnung von Chromophoren auf. Da die einzelnen Chromophore in diesem Fall einen sehr geringen Abstand zueinander haben, hat sich der Name H-Aggregation etabliert. In Abbildung 2.9 ist schematisch dargestellt, wie sich die Kopplung von zwei identischen Chromophoren auf die Energieniveaus auswirkt. Die Wellenfunktion des angeregten H-Aggregats kann als Linearkombination der Wellenfunktionen der einzelnen Chromophore ausgedrückt werden. Dies führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus im angeregten Zustand [21,124]. Die theoretische Beschreibung der elektronischen Übergänge im H-Aggregat folgt dabei den in Kapitel 2.2 vorgestellten Zusammenhängen: Jedes Chromophor besitzt ein eigenes Übergangsdipolmoment (schwarzer Pfeil). Das Gesamtübergangsdipolmoment der beiden Zustände kann als Summe der einzelnen Übergangsdipolmomente gesehen werden. Im energetisch höheren Zustand ( $E_{\parallel}$ ) sind die Dipolmomente (schwarze Pfeile) der beiden Chromophore parallel zueinander, im energetisch niedrigeren Zustand ( $E_{\perp}$ ) sind sie antiparallel. Deshalb ist das Gesamtübergangsdipolmoment für  $E_{\perp}$  null, und der Übergang ist dipolverboten [124,127]. Aus diesem Grund findet die Absorption bei H-Aggregaten überwiegend in den  $E_{\parallel}$ -Zustand statt und das Absorptionsspektrum schiebt im Vergleich zu den einzelnen Chromophor-Spektren hin zu höheren Energien (Blauverschiebung). Nach der Anregung in den  $E_{\parallel}$ -Zustand kommt es zu einer strahlungslosen Relaxation in den  $E_{\perp}$ -Zustand. Da ein Übergang von  $E_{\perp}$  in den Grundzustand dipolverboten ist, ist keine Emission im H-Aggregat zu erwarten.

---

<sup>10</sup> Das „H“ steht für hypsochromer Effekt (Blauverschiebung) und bezieht sich auf die Verschiebung des Absorptionsspektrums hin zu kürzeren Wellenlängen.

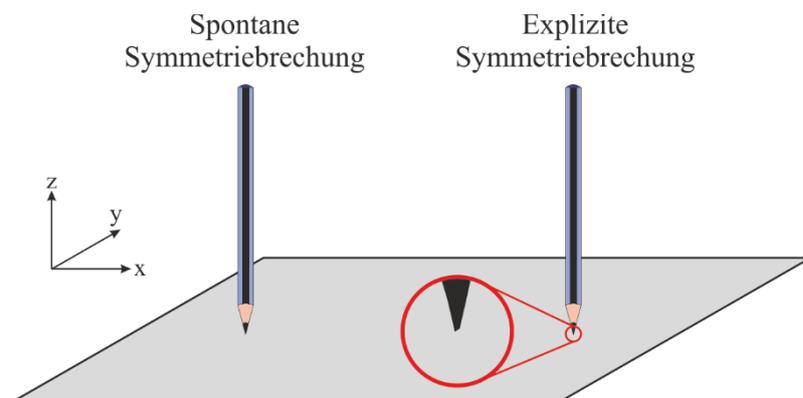


**Abbildung 2.9:** Starke Kopplung zwischen Chromophoren. Bei paralleler Anordnung zweier Chromophore entsteht durch die starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Chromophore ein neuer Zustand (H-Aggregat). Im  $S_1$ -Zustand spalten die Energieniveaus des Aggregats auf. Der energetisch niedrigere Zustand ( $E_{\perp}$ ) ist dipolverboten, weshalb die Absorption in den energetisch höheren Zustand ( $E_{||}$ ) stattfindet. Von diesem relaxiert das System in  $E_{\perp}$ . Da eine Emission in den Grundzustand dipolverboten ist, ist unter idealen Bedingungen keine Emission zu erwarten. Durch Exziton-Kern-Kopplung werden jedoch vibronische Übergänge möglich.

Der Übergang in den elektronischen (0-0) Grundzustand ist in Experimenten dennoch zu beobachten, da die Übergangsdipolmomente beider Chromophore unter realen Bedingungen nie perfekt parallel sind. Außerdem kommt es bei Temperaturen von  $T \neq 0\text{ K}$  zu einer thermischen Aktivierung des Übergangs [128,129]. Wie auch bei gebogenen Chromophoren erhöht sich das Übergangsdipolmoment der vibronischen Übergänge durch die Exziton-Kern-Kopplung. Der Renner-Herzberg-Teller Effekt (R-H-T Effekt) ist auch in H-Aggregaten zu beobachten und führt zu einer erhöhten Emission der vibronischen Übergänge im Vergleich zum elektronischen Übergang [130-132]. Im Vergleich zu den einzelnen Chromophoren erniedrigt sich dennoch die strahlende Rate in den Grundzustand und die Fluoreszenzlebenszeit ist beim H-Aggregat erhöht.

## 2.4 Symmetriebrechung in angeregten Zuständen organischer Halbleiter

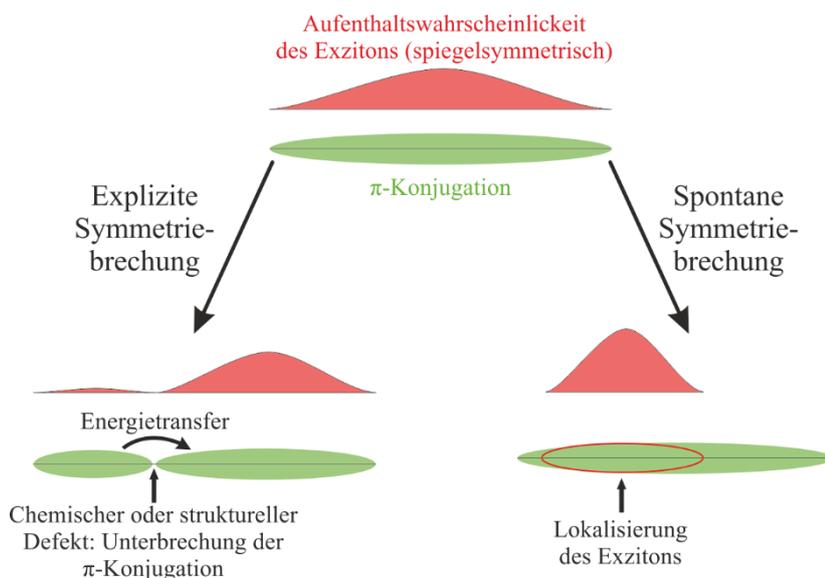
Wie bereits in der Einleitung angeschnitten wurde, ist Symmetrie – aber auch Symmetriebrechung – äußerst bedeutend in der Physik. Auch bei  $\pi$ -konjugierten Systemen spielt beides eine Rolle. Allgemein können zwei verschiedene Arten von Symmetriebrechung unterschieden werden: explizite und spontane Symmetriebrechung. In Abbildung 2.10 ist der Unterschied beider Mechanismen anhand eines einfachen Beispiels dargestellt: Wird ein Bleistift auf seiner Spitze balanciert, kann dies als angeregter Zustand gesehen werden, der rotationssymmetrisch im Bezug zur z-Achse ist. Seine Rotationssymmetrie wird spontan gebrochen, wenn Fluktuationen in der Umgebung ihn aus dem Gleichgewicht bringen und er umfällt<sup>11</sup>. Dabei kippt der Bleistift nach jedem Aufstellen in eine zufällige Richtung (nicht-deterministisch). Im Umkehrschluss impliziert die spontane Symmetrieverletzung, beispielsweise in der Festkörperphysik, die Existenz von Fluktuationen. Diese können durch masselose Teilchen repräsentiert werden [133]. Explizite Symmetriebrechung liegt vor, wenn der Bleistift nur auf den ersten Blick symmetrisch erscheint. Falls die Symmetrieverletzung hinreichend klein ist, kann das System als symmetrisch betrachtet werden und die Symmetriebrechung wird als Korrektur berücksichtigt. In Abbildung 2.10 ist die Spitze des Stifts abgebrochen (roter Kreis). Beim Loslassen kippt er immer in dieselbe Richtung (deterministisch), die durch den Bruch vorgegeben ist [133].



**Abbildung 2.10:** Anschauliche Darstellung von Symmetriebrechung eines zur z-Achse rotationssymmetrischen Bleistifts.

<sup>11</sup> Durch das Umfallen geht der Bleistift in einen energetisch günstigeren Zustand über.

Auch bei der Exzitonlokalisierung in  $\pi$ -konjugierten Systemen ist Symmetriebrechung zu beobachten. Abbildung 2.11 zeigt dies schematisch. Wird eine lineare  $\pi$ -konjugierte Struktur in den  $S_1$ -Zustand angeregt, müsste die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons spiegelsymmetrisch sein. In der Realität kommt es jedoch meist zu einer Symmetriebrechung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Chemische aber auch strukturelle Defekte wie Verdrehung oder Biegung können dazu führen, dass der Überlapp der Orbitale nicht mehr gegeben ist [59,134-136]. Es kommt zu einer Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation. Dies führt meist zu einer expliziten Symmetriebrechung (siehe linke Seite von Abbildung 2.11). Es entstehen zwei  $\pi$ -konjugierte Segmente und Energietransfer zum energetisch niedrigeren Chromophor findet statt. Dadurch ist das Exziton mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auf diesem Segment zu finden.



**Abbildung 2.11:** Nach Anregung eines linearen Chromophors ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons spiegelsymmetrisch. In der Realität kann die Symmetrie der Struktur durch die Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation explizit gebrochen werden. Das Exziton ist vorrangig im energetisch niedrigerem Chromophor zu finden. Spontane Symmetriebrechung kann durch Exzitonlokalisierung innerhalb des  $\pi$ -konjugierten Bereichs stattfinden. Die Lokalisierungsposition kann bei jedem Exziton unterschiedlich sein.

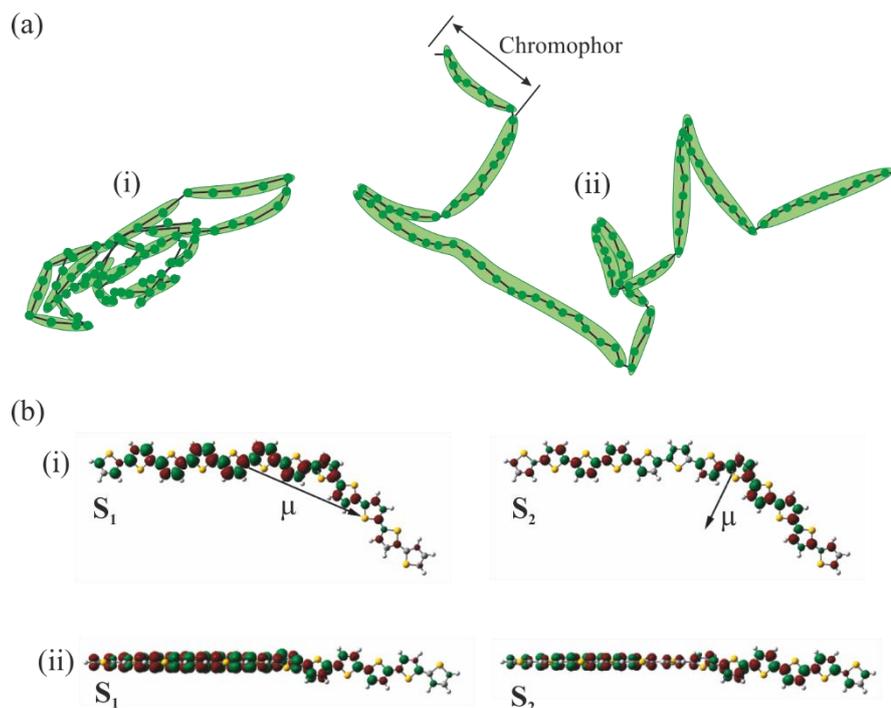
Neben der expliziten findet auch spontane Symmetriebrechung in  $\pi$ -konjugierten Systemen statt, beispielsweise durch Selbstlokalisierung des Exzitons. Durch die Anwesenheit des Exzitons ändern die Kerne lokal ihre Gleichgewichtslage. Die neue Position der Kerne wirkt wiederum auf das Exziton. Diese „Rückkopplung“ führt zu einer Lokalisierung des Exzitons [60,137]. Dieser Effekt wird auch Landau-Lokalisierung genannt, benannt nach dem russischen Physiker Lev Landau, der 1933 erstmals die Lokalisierung von Elektronen durch Wechselwirkung mit Gitteratomen beschrieb [138]. Neben der Landau-Lokalisierung kann auch die sogenannte Anderson-Lokalisierung zu einer spontanen Symmetriebrechung führen. Philip W. Anderson zeigte 1958, dass in eindimensionalen Systemen, wie  $\pi$ -konjugierten Polymeren, jegliche Art von Unordnung die Wellenfunktion lokalisiert [139]. Sowohl die Landau- als auch die Anderson-Lokalisierung können zur räumlichen Lokalisierung eines Exzitons innerhalb eines Chromophors führen (siehe rechte Seite von Abbildung 2.11) [61,140]. Dabei ist es jedoch schwierig zu unterscheiden, ob die Lokalisierung innerhalb eines Chromophors stattfindet, oder ob ein Chromophor durch die Lokalisierung entsteht. In Bezug auf die Symmetrie des Systems ist diese Frage aber zweitrangig: In beiden Fällen wird die ursprüngliche Symmetrie der Struktur gebrochen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Symmetriebrechung die räumliche Position des Exzitons bestimmt. Bei expliziter Symmetriebrechung lokalisiert das Exziton immer an derselben Stelle, wohingegen bei spontaner Symmetriebrechung die Lokalisierung des Exzitons nicht-deterministisch geschieht.

## 2.5 Chromophorlandschaft in ungeordneten Polymeren

Ähnlich wie Chromophore, die Biegungen aufweisen, sind Polymerketten, die aus einzelnen Monomereinheiten gebildet werden, nie perfekt linear. Unordnung ist ein fundamentales Merkmal dieser Moleküle [141]. Der Grad der Unordnung hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab wie der Anzahl der chemischen Defekte in der Kette, der Anziehung zwischen einzelnen Monomereinheiten, und der Steifheit der Kette [142-145]. Auch die Umgebung hat Einfluss auf die Morphologie [51,146]. Dehong Hu *et al.* zeigten den Einfluss der genannten Faktoren, indem sie Monte-Carlo-Simulationen an Polymeren durchführten [142]. Abbildung 2.12(a) stellt die Morphologie von Polymeren unter unterschiedlichen Bedingungen dar. Grüne Punkte repräsentieren die einzelnen

Monomereinheiten der Kette. Die An- (i) bzw. Abwesenheit (ii) eines Anziehungspotentials<sup>12</sup> zwischen den einzelnen Monomereinheiten (grüne Punkte) hat auf die Struktur des Polymers einen großen Einfluss.



**Abbildung 2.12:** (a) Monte-Carlo-Simulationen der Morphologie von Polymeren in An- (i) bzw. Abwesenheit (ii) eines Anziehungspotentials zwischen den Monomereinheiten (grüne Punkte). Hellgrün hinterlegte Bereiche stellen mögliche  $\pi$ -konjugierte Teilbereiche, Chromophore genannt, dar. Abgeändert aus Ref. [142] übernommen. (b) Quantenchemische Simulationen von Thiophen-Oligomeren. Die Übergangsdichten, die die Delokalisierung des Exzitons repräsentieren, (grün bzw. rot eingezeichnet) gehen im ersten ( $S_1$ ) und zweiten angeregten Zustand ( $S_2$ ) über die strukturellen Defekte (in (i) Biegung und in (ii) Verdrehung) hinaus, d. h. durch die Defekte wird die  $\pi$ -Konjugation nicht unterbrochen. Für (i) ist die Orientierung des Übergangsdipolmoments ( $\mu$ ) angegeben. Abgeändert aus Ref. [60] übernommen.

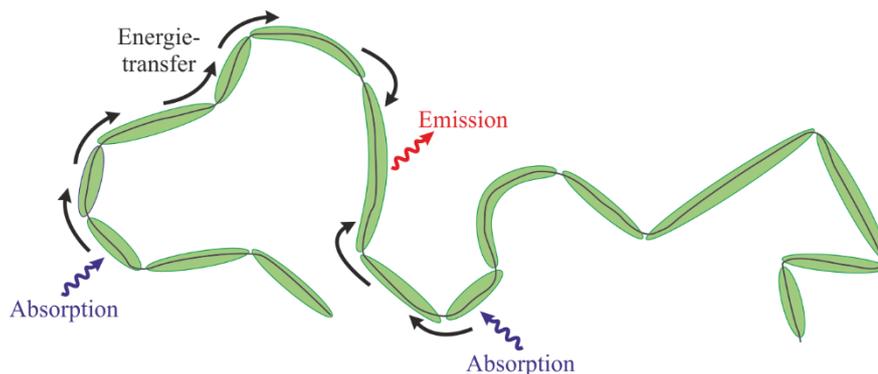
<sup>12</sup> Van-der-Waals-Anziehung simuliert durch ein Lennard-Jones-Potential.

In Polymeren erstreckt sich die  $\pi$ -Konjugation normalerweise nicht über die gesamte Kette, vielmehr bilden sich  $\pi$ -konjugierte Segmente, Chromophore genannt [147-149]. In Abbildung 2.12(a) sind denkbare Chromophore als hellgrüne Bereiche eingezeichnet. Die Anzahl bzw. Länge der Chromophore ist von der Morphologie des Polymers abhängig.

Chemische aber auch strukturelle Defekte wie Verdrehung oder Biegung können dazu führen, dass der Überlapp der  $\pi$ -Orbitale nicht mehr gegeben ist und es zu einer Unterbrechung der Konjugation kommt [59,134-136]. Wichard J. D. Beenken *et al.* zeigten aber durch quantenchemische Simulationen, dass sowohl Biegung (i) als auch Verdrehung (ii) die Konjugation nicht zwangsläufig unterbricht (siehe Abbildung 2.12(b)) [60]. Die Übergangsdichten, die die Delokalisierung des Exzitons repräsentieren, gehen über den strukturellen Defekt hinaus. Sie folgerten deshalb, dass die Segmentierung der Polymerkette durch chemische und strukturelle Defekte nur unzureichend erklärt wird. Als zusätzlichen Grund für der Bildung von Chromophoren zogen sie die Landau-Lokalisierung des Exzitons in Betracht. Diese Rückkopplung zwischen Exziton und den benachbarten Kernen führt zur Bildung von Chromophoren [60,137].

Strittig ist, ob die Landau-Lokalisierung für die Bildung der Chromophore verantwortlich ist, oder ob sie nur die Delokalisierungslänge des Exzitons innerhalb eines  $\pi$ -konjugierten Bereichs beeinflussen kann [74,150]. Weitere Veröffentlichungen führen an, dass die Landau-Lokalisierung im Allgemeinen wenig Einfluss auf die Ausbildung der  $\pi$ -konjugierten Segmente hat [151,152]. In diesen Arbeiten wird der Anderson-Lokalisierung größerer Einfluss auf die Bildung von  $\pi$ -konjugierten Segmenten beigemessen. Unordnung lokalisiert die Wellenfunktion und führt zur Entstehung von Chromophoren, ohne dass eine Unterbrechung der Konjugation zwingend notwendig wäre [139,153].

Schlussendlich ist ein Zusammenspiel aller Faktoren, zum einen die Unterbrechung der Konjugation durch chemische und strukturelle Defekte, zum anderen die Landau- bzw. Anderson-Lokalisierung, für die Bildung der Chromophorlandschaft im Polymer wahrscheinlich. Dabei führt eine größere Unordnung in der Kette zu einer stärkeren Segmentierung des Polymers. Deshalb kann angenommen werden, dass eine Struktur wie in Abbildung 2.12(a) (i) aus vielen, kurzen Segmenten besteht, wohingegen in einer Struktur wie in Abbildung 2.12(a) (ii) dargestellt, eher wenige, lange Chromophore zu finden sind. Da jedes einzelne dieser Chromophore Licht absorbieren und emittieren kann, bestimmen sie maßgeblich die photophysikalischen Eigenschaften des Polymers.



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung einer Polymerkette mit Chromophoren. Nach der Anregung einiger Chromophore finden mehrere Energietransferschritte statt. Die Exzitondiffusion verläuft zu energetisch niedrigeren Chromophoren, von welchen Emission stattfinden kann.

Es ist jedoch zur Vorhersage der photophysikalischen Eigenschaften nicht ausreichend, nur die einzelne Chromophore zu betrachten, da die Chromophore eines Polymers nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander wechselwirken. So kann es beispielsweise zur Übertragung des Exzitons, also zum Energietransfer, zwischen unterschiedlichen Chromophoren kommen. Bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren, in denen eine hohe Anzahl an Chromophoren vorliegen kann, ist eine Vielzahl von Energietransferschritten möglich (siehe Abbildung 2.13). Allgemein wird das Exziton bevorzugt zu den energetisch niedrigsten Chromophoren transportiert [154,155]. Dieser Vorgang wird auch Exzitondiffusion genannt. Die Diffusionslänge, in Abbildung 2.13 der durchschnittliche Abstand zwischen absorbierendem und emittierendem Chromophor, spielt für organische Bauteile eine große Rolle [156,157].

In organischen Leuchtdioden ist eine möglichst geringe Diffusionslänge wünschenswert, um eine verlustfreie strahlende Rekombination des Exzitons zu gewährleisten. In organischen Solarzellen ist genau das Gegenteil der Fall: Eine möglichst große Diffusionslänge ist erstrebenswert, damit Exzitonen die Grenzschicht zwischen Elektronendonator und -akzeptor erreichen können und dort Ladungstrennung stattfinden kann [158]. Um die Diffusionslänge zu optimieren, ist ein Verständnis der zugrundeliegenden Kopplung von entscheidender Bedeutung. Für die Exzitondiffusion spielt außerdem die Symmetriebrechung bei Chromophoren eine Rolle. Vor allem spontane Symmetriebrechung kann dazu führen, dass sich die Energietransferwege ändern. Lokalisiert beispielsweise das Exziton an unterschiedlichen Orten eines

Chromophors, kann sich je nach Position der Energietransferweg verändern. Da die Exzitonlokalisierung nicht-deterministisch stattfindet, kann dies zu Variationen der Exzitudiffusionswege in Lichtsammelkomplexen und organischen Solarzellen führen.



## 3 Messmethoden

In diesem Kapitel wird auf die Messmethoden eingegangen, die zur Charakterisierung der Moleküle verwendet werden. Die Experimente lassen sich in Ensemblemessungen (Kapitel 3.1 – 3.3) und Einzelmolekülmessungen (Kapitel 3.4) einteilen. Um die einzelnen Experimente anschaulich zu erklären, werden Beispielmessungen<sup>13</sup> gezeigt.

Ensemblemessungen, d. h. die Messung vieler Moleküle, liefern einen Gesamteindruck und haben den Vorteil, dass die Messzeit deutlich geringer ist als bei Einzelmolekülmessungen. Zudem ergibt sich im Ensemble meist ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Außerdem lassen sich Prozesse beobachten, die auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden ablaufen. Bei inhomogenen Proben, in denen die Messobservable von Molekül zu Molekül stark streut, können jedoch Probleme auftreten. Im Extremfall gibt es Subpopulationen mit deutlich anderen spektroskopischen Eigenschaften. Im Ensemble ist es schwierig anhand der gemessenen Größe, z. B. des Emissionsspektrums, auf die Verteilung bzw. auf das Vorhandensein von Subpopulationen zu schließen.

Hier zeigt sich die Stärke der Einzelmolekülspektroskopie. Die Messung wird auf die kleinstmögliche Einheit reduziert – ein einzelnes Molekül. Somit lässt sich nicht nur die Verteilung einer Größe bestimmen, sondern es können auch Korrelationen zwischen verschiedenen Observablen gefunden werden. In dieser Arbeit werden die Vorteile beider Bereiche – Ensemble und einzelnes Molekül – miteinander verknüpft, um so ein möglichst umfangreiches Bild der Modellsysteme zu erhalten.

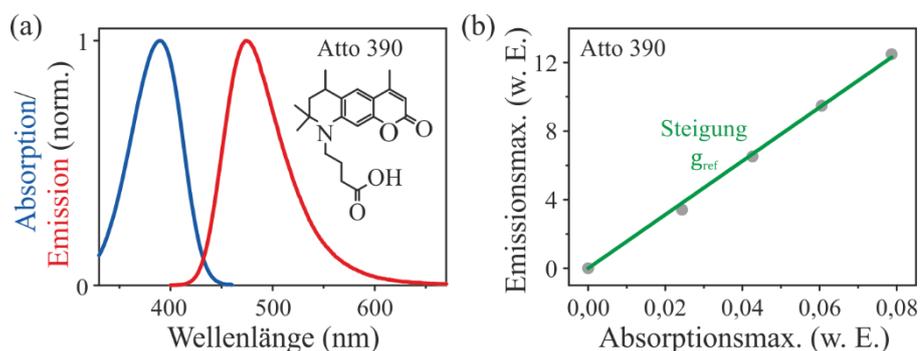
### 3.1 Absorptions-, Emissionsspektren und Quantenausbeute

Das Absorptions- bzw. Emissionsspektrum der Moleküle wird mit kommerziellen Geräten (Lambda 650 S, Perkin Elmer bzw. FluoroMax 4, Horiba Jobin-Yvon) gemessen. Eine geringe Menge der Moleküle (< 1 mg) wird in Toluol aufgelöst und soweit

---

<sup>13</sup> Für diese Messungen werden kommerziell verfügbare Farbstoffe verwendet.

verdünnt, dass der innere Filtereffekt und Reabsorption vermieden werden [159]. Normierte Beispielspektren des Farbstoffes Atto 390 sind in Abbildung 3.1(a) zu sehen. Durch Analyse der Spektren lässt sich nicht nur leicht beurteilen, welche Wellenlänge optimal für die Anregung der Moleküle ist, sondern die Spektren können auch Hinweise darauf geben, ob Kopplungseffekte vorliegen oder ob Energietransfer im Molekül stattfindet [160,161].



**Abbildung 3.1:** (a) Normiertes Absorptions- (blau) und Emissionsspektrum (rot) des Farbstoffs Atto 390. (b) Die Stärke der Absorption ist gegen die maximale Emissionsintensität bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen aufgetragen. Die lineare Korrelation (grün) hat die Steigung  $g_{ref}$ .

Mithilfe der Absorptions- und Emissionsspektren kann auch die Quantenausbeute ( $QY$ ) bestimmt werden. Hierzu wird ein Referenzfarbstoff<sup>14</sup> vermessen, dessen Quantenausbeute ( $QY_{ref}$ ) bekannt ist. Für diesen Farbstoff wird bei verschiedenen Konzentrationen jeweils das Absorptions- und Emissionsspektrum gemessen und die maximale Absorptionsstärke bzw. Emissionsintensität bestimmt. Wird das Absorptions- gegen das Emissionsmaximum aufgetragen, können die Messpunkte mit einer Geraden der Steigung  $g_{ref}$  gefittet werden (für Atto 390 siehe Abbildung 3.1(b)). Für die Probe, dessen  $QY$  unbekannt ist, wird die gleiche Messung durchgeführt und ebenfalls die Geradensteigung ( $g_x$ ) bestimmt. Die gesuchte Quantenausbeute ( $QY_x$ ) berechnet sich zu [162,163]:

<sup>14</sup> Atto 390, Atto 665 von ATTO-TEC und Rhodamin 6G von Sigma-Aldrich

$$QY_x = QY_{ref} \cdot \left( \frac{g_x}{g_{ref}} \right) \cdot \left( \frac{n_x}{n_{ref}} \right)^2 \quad (3.1)$$

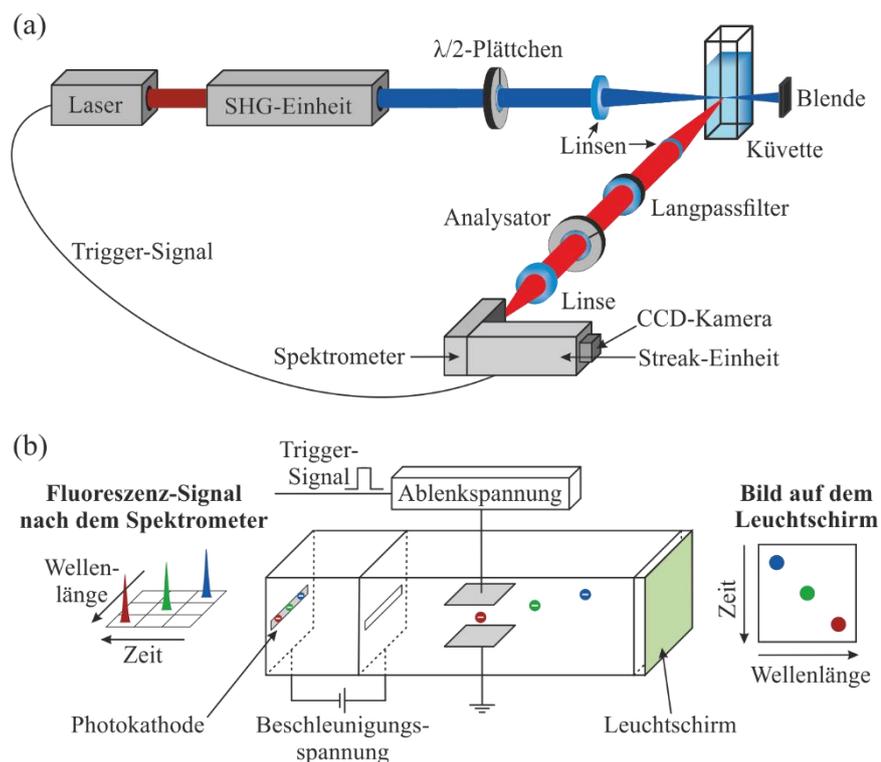
Der Korrekturfaktor<sup>15</sup>  $\left( \frac{n_x}{n_{ref}} \right)^2$  setzt sich aus den Brechungsindizes der Lösungsmittel zusammen, in denen die Stoffe jeweils gelöst werden.

### 3.2 Zeit- und wellenlängenaufgelöste Fluoreszenz-Anisotropie

Mit Anisotropiemessungen lässt sich abschätzen, welche Richtung das Emissions- im Bezug zum Absorptionsübergangsdipolmoment hat. Mit Hilfe einer zeitaufgelösten Messung der Fluoreszenz-Anisotropie kann bestimmt werden, wie schnell die Rotationsdiffusion der Moleküle in Lösung ist [164]. Ebenso können Effekte wie Exzitonlokalisierung und Energietransfer Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Anisotropie nehmen [140,165,166].

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.2(a) zu sehen. Ein frequenzverdoppelter Ti:Saphir-Laser (Chameleon Ultra II, Coherent Inc; HarmoniXX, APE GmbH) dient als Anregungslaser. Durch ein geeignetes  $\lambda/2$ -Plättchen kann die Polarisation vertikal (senkrecht zur Messebene) oder horizontal (parallel zur Messebene) eingestellt werden. Eine Linse fokussiert den Laser auf eine Küvette, in der die Moleküle in Toluol gelöst sind. Der Aufbau bildet eine „L“-Anordnung, d. h. die Detektion erfolgt im 90° Winkel zur Anregung [159]. Nachdem das Laserlicht mit einem Langpassfilter geblockt wurde, kann mit einem Analysator die Detektionspolarisation der Fluoreszenz eingestellt werden. Anschließend wird die Fluoreszenz in ein Streak-Kamera-System fokussiert. Die Streak-Kamera besteht aus einem Spektrometer (Bruker 520IS, Bruker Corporation), einer Streak-Einheit (C5680, Hamamatsu Corporation) und einer CCD-Kamera (C4742-95, Hamamatsu Corporation).

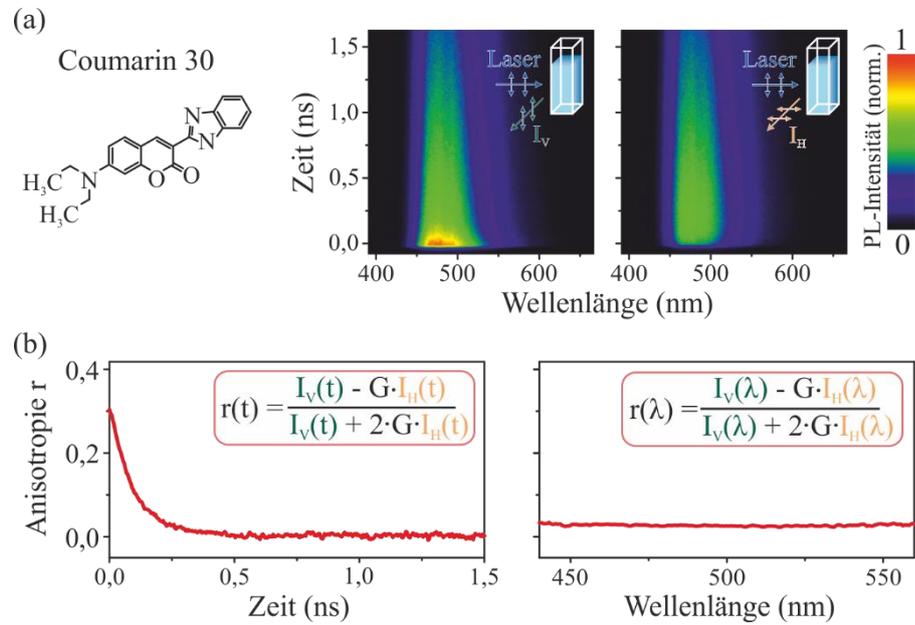
<sup>15</sup> Die Notwendigkeit eines Korrekturfaktors lässt sich wie folgt veranschaulichen: Betrachtet man die fluoreszierenden Moleküle als Punktlichtquellen, so wird aufgrund der Detektorgröße nicht die gesamte Photolumineszenz der Moleküle gemessen, sondern nur ein Raumkegel mit einem gewissen Öffnungswinkel. Beim Übergang vom jeweiligen Lösungsmittel zur Glasküvette ändert sich der Öffnungswinkel unterschiedlich stark. Dies führt zu einer Veränderung der gemessenen Photolumineszenz und muss korrigiert werden.



**Abbildung 3.2:** (a) Schematischer Aufbau zur Messung der Fluoreszenz-Anisotropie in Lösung. Für die Messung wird eine „L“-Anordnung gewählt, d. h. Anregungs- und Detektionspfad stehen senkrecht zueinander. (b) Schematischer Aufbau der Streak-Einheit. Durch ein zeitabhängige Ablenkspannung wird die Zeitinformation der Fluoreszenz-Photonen in eine Ortsinformation umgewandelt.

Das Spektrometer zerlegt das Fluoreszenz-Signal in seine spektralen Komponenten. Die Photonen sind also je nach Wellenlänge räumlich getrennt. Gleichzeitig hat jedes Photon eine gewisse Zeitverzögerung gegenüber dem Laserpuls, der die Fluoreszenz-Moleküle angeregt hat. In der Streak-Einheit wird diese Zeitinformation in eine Ortsinformation umgewandelt (siehe Abbildung 3.2(b)). Dazu treffen die Fluoreszenz-Photonen auf eine Photokathode und lösen dort Elektronen aus. Mit einer Spannung werden die Elektronen beschleunigt und durchfliegen ein zeitabhängiges elektrisches Feld, das die Elektronen ablenkt. Die Änderung der Ablenkspannung wird durch den Anregungslaser getriggert. Je nach Zeitpunkt des Durchflugs werden die Elektronen unterschiedlich stark abgelenkt und treffen deshalb an unterschiedlichen Orten auf einen Leuchtschirm. Das Bild auf dem Leuchtschirm wird mit einer CCD-Kamera detektiert. Im Bild ist sowohl die spektrale als auch die zeitliche Information des Fluoreszenz-Signals ablesbar. Dieser Aufbau eignet

sich deshalb sehr gut, um die Anisotropie gleichzeitig zeit- und wellenlängenaufgelöst zu messen [159].



**Abbildung 3.3:** (a) Streak-Kamera-Messbilder des Farbstoffs Coumarin 30 zur Bestimmung der Fluoreszenz-Anisotropie. Zu sehen ist die zeitliche Entwicklung der vertikal ( $I_V$ ) und horizontal polarisierten Fluoreszenz ( $I_H$ ). (b) Zeit- und wellenlängenabhängige Entwicklung der Anisotropie  $r$ .

Nach der Anregung mit einem vertikal polarisierten Laser wird die zeitliche Entwicklung des Spektrums unter einem vertikal ( $I_V$ ) oder horizontal ausgerichteten Analysator ( $I_H$ ) detektiert. Abbildung 3.3(a) zeigt den Fluoreszenzabfall des Farbstoffs Coumarin 30 von Sigma-Aldrich für beide Polarisationsrichtungen. Aus  $I_V$  und  $I_H$  kann die zeit- ( $r(t)$ ) und wellenlängenabhängige Fluoreszenz-Anisotropie ( $r(\lambda)$ ) berechnet werden [159]:

$$r(t) = \frac{I_V(t) - G \cdot I_H(t)}{I_V(t) + 2 \cdot G \cdot I_H(t)} \quad (3.2)$$

$$r(\lambda) = \frac{I_V(\lambda) - G \cdot I_H(\lambda)}{I_V(\lambda) + 2 \cdot G \cdot I_H(\lambda)} \quad (3.3)$$

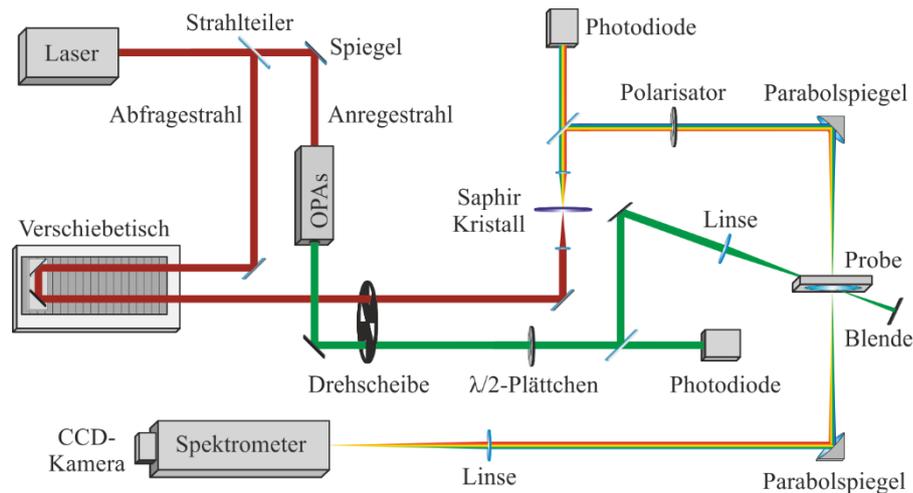
Um die polarisationsabhängige Detektionseffizienz des Aufbaus zu berücksichtigen, werden  $I_V$  und  $I_H$  auch unter einem horizontal polarisierten Anregungslaser gemessen. Aus diesen Messungen lässt sich ein Korrekturfaktor ( $G = \frac{I_V}{I_H}$ ) bestimmen, der in die Berechnung miteinfließt. Für ein lineares Chromophor, dessen Emissionsübergangsdipolmoment parallel zur Absorption liegt, ergibt sich eine Ausgangsanisotropie ( $r_0$ ) von 0,4. Durch Rotationsdiffusion verringert sich die Anisotropie. Wenn im Durchschnitt zwischen Absorption- und Emissionsdipolmoment der Winkel  $\beta$  liegt, erniedrigt sich die Ausgangsanisotropie zu [159]:

$$r_0 = \left(\frac{2}{5}\right) \cdot \left(\frac{3 \cdot \cos^2 \beta - 1}{2}\right) \quad (3.4)$$

Liegen  $45^\circ$  zwischen den Übergangsdipolmomenten, ist  $r_0 = 0,1$ , bei ca.  $54,7^\circ$  ist  $r_0 = 0$  und bei  $90^\circ$  ist  $r_0 = -0,2$ . In Abbildung 3.3(b) ist die zeitliche Entwicklung (links) der Fluoreszenz-Anisotropie des Coumarin 30 Farbstoffs zu sehen. Die Ausgangsanisotropie ( $r_0$ ) ist über 0,3. In den ersten 0,5 ns fällt die Anisotropie aufgrund der Rotationsdiffusion der Moleküle auf null ab. Die wellenlängenaufgelöste Fluoreszenz-Anisotropie ( $r(\lambda)$ ) ist normalerweise über das Emissionsspektrum hinweg konstant, deshalb ist bei Coumarin 30 kein Unterschied zwischen verschiedenen Wellenlängen feststellbar (rechts) [159]. Im Fall eines gebogenen Chromophors ändern sich jedoch die Polarisationsseigenschaften zwischen dem elektronischen 0-0 Übergang und den vibronischen Übergängen (siehe Kap. 2.2.2). In Systemen, in denen eine Verbiegung der Chromophore vorliegen kann, ist deshalb auch ein Blick auf die Wellenlängenabhängigkeit der Anisotropie sinnvoll.

### 3.3 Anrege-Abfrage-Spektroskopie

Die Anrege-Abfrage-Spektroskopie, häufig Pump-Probe-Spektroskopie genannt, hat ihre größte Stärke bei der Messung von Dynamiken im Femto- und Pikosekundenbereich [167-169]. Das Funktionsprinzip ist wie folgt: Das zu untersuchende System wird mit einem intensiven Laserpuls (Anregepuls) bestrahlt. Dieser verursacht eine Änderung des Molekülsystems. Mit einem zweiten zeitlich verzögerten Puls (Abfragepuls) kann die Änderung des Systems sichtbar gemacht werden. Durch die Variation der Zeit zwischen beiden Pulsen können zeitliche Dynamiken aufgelöst werden.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Versuchsaufbau der Anrege-Abfrage-Experimente. Der Abfragestrahl läuft über einen Verschiebetisch, mit dem der zeitliche Abstand zum Anregepuls variiert werden kann. Der transmittierte Abfragestrahl wird mit einem Spektrometer/CCD-Kamera-System detektiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mithilfe der Anrege-Abfrage-Spektroskopie die Änderung der optischen Dichte ( $\Delta OD$ ) einer Analyten/Toluol-Lösung untersucht.  $\Delta OD$  wird durch die veränderte Absorption der Analyten verursacht. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt. Als Laserquelle dient ein Ti:Saphir-Laser (CPA-2110, Clark-MXR Inc.) mit einer Repetitionsrate von 1000 Hz, einer Pulsbreite von  $< 150$  fs und einer Emissionswellenlänge von 770 nm. Der Laser wird in einen Anrege- und Abfragestrahl aufgeteilt. Anschließend wird der Anregestrahls in einen optisch parametrischen Verstärker (kurz: OPA<sup>16</sup>) (TOPAS-C, Light Conversion) geleitet. Mit diesem kann die Eingangswellenlänge in jede beliebige Wellenlänge im Bereich von 290 nm – 2600 nm<sup>17</sup> umgewandelt werden. Der Abfragestrahl wird auf einen Verschiebetisch gelenkt. Mit diesem lässt sich der zeitliche Abstand zwischen Anrege- und Abfragepuls über eine Laufwegänderung variieren. Beide Laserstrahlen gehen durch eine Drehscheibe mit einer Rotationsfrequenz von 250 Hz. Die Rotationsfrequenz und Öffnungen der

<sup>16</sup> Engl.: Optical Parametric Amplifier

<sup>17</sup> Der Ti:Saphir-Laser ( $\omega_{\text{Laser}}$ ) wird im OPAs aufgespalten. Mit einem Teil des Lichts wird durch Fokussierung auf einen Saphir-Kristall Weißlicht erzeugt. Durch Mischung des Lasers und des Weißlichts in einem Bariumborat-Kristall kann durch die Stellung des Kristalls und den zeitlichen Unterschied zwischen Weißlicht und Laser bestimmt werden, welche Frequenz des Weißlichts ( $\omega_{\text{Signal}}$ ) verstärkt wird. Bei diesem Prozess (Dreiwellen-Mischung) entsteht ein dritter Strahl (Idler), sodass gilt:  $\omega_{\text{Laser}} = \omega_{\text{Signal}} + \omega_{\text{Idler}}$ . Um Wellenlängen zu erhalten, die kleiner sind als die des Lasers, kann eine (zweifache) Frequenzverdoppelung von  $\omega_{\text{Signal}}$  durchgeführt werden.

Scheibe sind so gewählt, dass vier verschiedene Fälle auftreten können, die sich wiederholen:

- Beide Laserstrahlen können die Drehscheibe passieren (1).
- Der Abfragestrahl kann passieren, der Anregestrahls wird geblockt (2).
- Der Anregestrahls kann passieren, der Abfragestrahl wird geblockt (3).
- Beide Strahlen werden geblockt (4).

Mit Hilfe von Photodioden wird festgestellt, welcher Fall vorliegt. Nach dem Durchlaufen der Drehscheibe kann die Polarisierung des Anregestrahls mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen verändert werden. Eine Linse fokussiert den Strahl auf die Probenlösung. Der Abfragestrahl wird auf einen Saphir-Kristall fokussiert. Durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation des Strahls im Kristall entsteht Weißlicht (ca. 430 nm – 1800 nm) [170]. Das Weißlicht durchläuft einen Polarisator, mit dem die lineare Polarisationsrichtung des Lichts definiert wird. Die Stellung des Polarisators und des  $\lambda/2$ -Plättchens sind so gewählt, dass die Polarisationsrichtungen des Anrege- und Abfragepulses einen Winkel von  $54,7^\circ$  einschließen. Bei diesem Winkel, auch „magic angle“ genannt, wird die Änderung der Absorption nicht durch die Rotationsdiffusion der Moleküle beeinflusst<sup>18</sup> [170,171]. Der Abfragestrahl wird mit einem Parabolspiegel so auf die Probe fokussiert, dass sich beide Strahlen räumlich in der Probenlösung überlappen. Nach dem Durchlaufen der Lösung wird der Abfragestrahl mit einer CCD-Zeilenkamera detektiert (SpectraPro 2500i, Princeton Instruments; CCD200, Entwicklungsbüro G. Stresing). Je nach Drehscheibenposition können vier verschiedene Spektren gemessen werden:  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  und  $X_4$ .

Bei Anrege-Abfrage-Messungen wird die zeitliche Änderung des Molekülsystems untersucht. Um diese zu messen, wird das Spektrum, bei dem nur der Abfragestrahl die Probe erreicht ( $X_2$ ), mit dem Spektrum verglichen, bei dem beide Strahlen auf die Probe treffen ( $X_1$ ). Aus dem Vergleich beider Spektren kann auf den Unterschied in der Absorption ( $\Delta OD$ ) geschlossen werden. Dies ist möglich, da die Absorption ( $A(\lambda)$ ) aus der Transmission ( $T(\lambda)$ ) berechnet werden kann [170]:

---

<sup>18</sup> Durch den Abfragestrahl soll die Änderung der Absorption ( $\Delta OD$ ) gemessen werden.  $\Delta OD(\parallel)$  bzw.  $\Delta OD(\perp)$  bezeichnet die Änderung parallel bzw. senkrecht zum Anregestrahls.  $\Delta OD(\parallel)$  nimmt durch die Rotation der Moleküle zeitlich ab, wohingegen  $\Delta OD(\perp)$  zunimmt. Schließen Anrege- und Abfragestrahl den Winkel  $\alpha$  ein, so ist  $\Delta OD(\alpha) = \Delta OD(\parallel) \cdot \cos^2(\alpha) + \Delta OD(\perp) \cdot \sin^2(\alpha)$ . Unter dem Winkel  $\alpha = 54,7^\circ$  ist die Änderung der Absorption ( $\Delta OD(54,7^\circ) = \frac{1}{3} \cdot \Delta OD(\parallel) + \frac{2}{3} \cdot \Delta OD(\perp)$ ) zeitlich unabhängig von der Rotationsdiffusion der Moleküle [171].

$$A(\lambda) = -\log_{10}T(\lambda) \quad (3.5)$$

Somit ergibt sich für den Unterschied in der Absorption:

$$\begin{aligned} \Delta OD(\lambda) &= A_1(\lambda) - A_2(\lambda) = -(\log_{10}T_1(\lambda) - \log_{10}T_2(\lambda)) = \\ &= -\log_{10} \frac{T_1(\lambda)}{T_2(\lambda)} = -\log_{10} \frac{X_1(\lambda) - X_3(\lambda)}{X_2(\lambda) - X_4(\lambda)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$X_3(\lambda)$  und  $X_4(\lambda)$  dienen als Hintergrundkorrektur der beiden Spektren  $X_1(\lambda)$  und  $X_2(\lambda)$ . Eine Änderung der Absorption ( $\Delta OD(\lambda) \neq 0$ ) ist schematisch in Abbildung 3.5 gezeigt und ist meist folgenden drei Effekten geschuldet [172]:

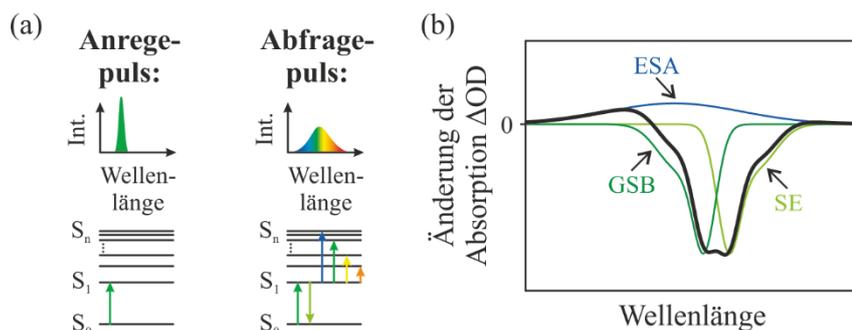
- 1) *Grundzustandsbleichung* (kurz: GSB<sup>19</sup>): Durch den Anregepuls wird ein Teil der Analyten in den  $S_1$ -Zustand angeregt (grüner Pfeil). Dementsprechend verringert sich die Anzahl der Moleküle, die durch den Abfragepuls angeregt werden kann. Dadurch erhöht sich  $T_1$  im Vergleich zu  $T_2$  und  $\Delta OD$  wird negativ. GSB ist im selben Wellenlängenbereich wie das Absorptionsspektrum des Analyten.
- 2) *Stimulierte Emission* (kurz: SE<sup>20</sup>): Durch den Abfragepuls kann es zur stimulierten Emission der  $S_1$ -Population kommen (hellgrüner Pfeil). Die Emission trägt zu  $T_1$  bei, welche sich im Vergleich zu  $T_2$  erhöht. SE tritt im Wellenlängenbereich der Fluoreszenz des Analyten auf. Wie bei GSB hat auch bei SE  $\Delta OD$  ein negatives Vorzeichen.
- 3) *Absorption des angeregten Zustandes* (kurz: ESA<sup>21</sup>): Trifft der Abfragepuls auf die angeregte  $S_1$ -Population, kann Absorption in energetisch höhere Zustände ( $S_2$  bis  $S_n$ ) stattfinden.  $T_1$  verringert sich in den Bereichen, in denen Absorption auftritt, gegenüber  $T_2$ , und  $\Delta OD$  hat dementsprechend ein positives Vorzeichen.

Wird die Zeitdifferenz zwischen Anrege- und Abfragepuls verändert, so können aus der Entwicklung von GSB, SE und ESA Rückschlüsse auf die photophysikalischen Dynamiken der Analyten gezogen werden. In dieser Arbeit ist vor allem die Bewegung und Lokalisierung der Anregungsenergie von Interesse.

<sup>19</sup> Engl.: **Ground State Bleaching**

<sup>20</sup> Engl.: **Stimulated Emission**

<sup>21</sup> Engl.: **Excited State Absorption**



**Abbildung 3.5:** (a) Durch den Anregepuls (grün) werden die Analyten in den  $S_1$ -Zustand angeregt (grüner Pfeil). Anschließend trifft der Abfragepuls (Weißlicht) die Probe. Dieser kann zusätzliche Analyten in den  $S_1$ -Zustand anregen (grüner Pfeil) oder bei bereits angeregten Molekülen zur stimulierten Emission führen (hellgrüner Pfeil). Außerdem ist eine Anhebung der Analyten vom  $S_1$ -Zustand in energetisch höhere Zustände ( $S_2$  bis  $S_n$ ) möglich. (b) Schema der Beiträge zum  $\Delta OD$ -Spektrum: Für die Grundzustandsbleichung (GSB; grün) und stimulierte Emission (SE; hellgrün) ist  $\Delta OD$  negativ und für die Absorption des angeregten Zustandes (ESA; blau) ist  $\Delta OD$  positiv. Alle Beiträge aufsummiert ergeben das  $\Delta OD$ -Spektrum (schwarz). Abgeändert aus Ref. [172] übernommen.

### 3.4 Einzelmolekülspektroskopie

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 3 erwähnt, haben Ensemblemessungen einen entscheidenden Nachteil: Für die Messobservable findet eine Mittelung über viele Moleküle statt. Die Verteilung der Messgröße und die Anwesenheit von Subpopulationen sind deshalb nur schwer bestimmbar. Gerade bei Molekülen mit chemisch identischer Struktur kann der Energietransfer und die Exzitonlokalisierung in jedem Molekül unterschiedlich sein. Um diese Eigenschaften näher zu charakterisieren, muss deshalb jedes Molekül einzeln betrachtet werden. Dies kann mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie realisiert werden. Durch die Bestimmung der Verteilung einer Messgröße (beispielsweise der Anregungs- und Emissionspolarisation) kann unter anderem auf die Art der Symmetriebrechung oder die Dipol-Dipol-Kopplungsstärke in einem Molekül geschlossen werden. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die

Probenherstellung und den experimentellen Aufbau eingegangen. Außerdem werden die unterschiedlichen Einzelmolekülmessungen näher erklärt.

### 3.4.1 Probenherstellung und experimenteller Aufbau

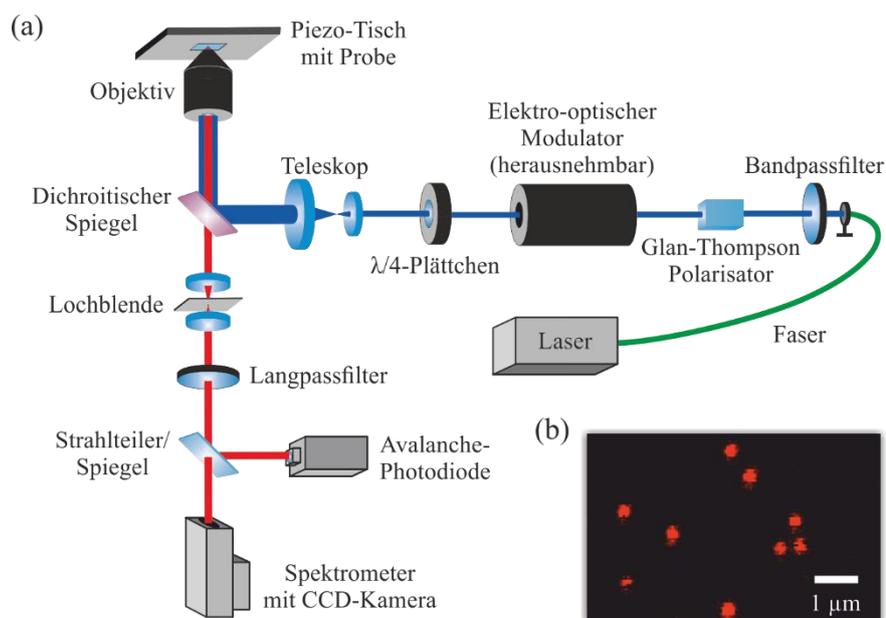
Für die Einzelmolekülproben werden Borosilikatgläser verwendet. Die Substrate werden in einen Behälter getaucht, der mit Reinstwasser und zwei Volumenprozent eines hochwirksamen Glasreinigers gefüllt ist, und darin 15 Minuten in einem Ultraschallbad gesäubert. Nach dieser Behandlung werden die Gläser mit Reinstwasser gespült und anschließend in einen UV-Ozonreiniger gelegt (30 Minuten bei 100 °C). Die zu untersuchenden Moleküle werden in Toluol aufgelöst und schrittweise verdünnt (typischerweise zu  $10^{-10}$  mol/l). Als letzten Schritt wird die Verdünnung in eine Lösung aus Toluol und einem Gewichtsprozent Polymethylmethacrylat<sup>22</sup> (kurz: PMMA) gegeben. PMMA dient als Matrixmaterial, in der die Moleküle bei den Messungen eingebettet sind. Die Fertigstellung der Proben erfolgt durch Rotationsbeschichtung der gereinigten Borosilikatgläser. Dazu wird ein Substrat in einen Rotationsbeschichter eingesetzt und 10 µl der Analyt/Toluol/PMMA-Lösung auf das Glas gegeben. Durch Rotation des Substrats mit 2000 Umdrehungen pro Minute wird das Glas mit einem dünnen Analyten/PMMA-Film überzogen. Eine Überprüfung der Schichtdicke mit einem Weißlichtinterferometer (ContourGT, Bruker) ergibt einen Durchschnittswert von 31 nm mit einer Standardabweichung von 2 nm.

Für die Einzelmolekülmessungen werden die Proben in ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop eingebaut. Ein schematisches Bild des Aufbaus ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Je nach Experiment dient ein Laser mit einer Wellenlänge von 405 nm (LDH-C-405, PicoQuant), 485 nm (LDH-C-485, PicoQuant) oder 600 nm (SuperK Extreme, NKT Photonics) als Anregungsquelle. Alle Laser können mit unterschiedlichen Repetitionsraten (bis 80 MHz) betrieben werden. Das Laserlicht wird mit einer Faser in den Aufbau eingekoppelt. Anschließend läuft der Laserstrahl durch einen geeigneten Bandpassfilter und einen Glan-Thompson Polarisator. Ein  $\lambda/4$ -Plättchen im Strahlengang ändert die Polarisierung zu zirkular. Diese Polarisierung wird in Experimenten verwendet, bei denen alle Moleküle, unabhängig von der Orientierung ihres Absorptionsdipols, mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angeregt werden sollen. Für Anregungsanisotropie-Experimente (siehe Kapitel 3.4.4) ist es notwendig, die Orientierung der linearen

---

<sup>22</sup> Molekulargewicht: 97 kDa; Hersteller: Sigma-Aldrich

Polarisation zu drehen. In diesem Fall wird ein elektro-optischer Modulator (3079-4PW, Fast-Pulse Technology Inc.) vor der Verzögerungsplatte eingesetzt. Durch Erhöhung der Spannung am Modulator ist es – in Verbindung mit dem  $\lambda/4$ -Plättchen – möglich, die lineare Polarisation des Lasers zu drehen.



**Abbildung 3.6:** (a) Schematischer Aufbau der Einzelmolekülexperimente. Der Laser (blau) wird auf die Probe fokussiert. Mit einem Piezo-Tisch kann die Probe abgerastert werden. Die Fluoreszenz der Moleküle (rot) wird mit Avalanche-Photodioden detektiert. Ein Teil des Signals kann auf ein Spektrometer geleitet werden, um das Emissionsspektrum der Moleküle zu messen. (b) Scanbild, das durch Abrasterung der Probe mit dem Laser entstanden ist. Die einzelnen Moleküle sind als rote Punkte zu sehen.

Im nächsten Schritt wird der Laser durch ein Teleskop aufgeweitet und anschließend in das Mikroskop (IX71, Olympus) geleitet. Dort trifft er auf einen geeigneten dichroitischen Spiegel, der das Laserlicht reflektiert und in das Ölimmersionsobjektiv (UPLSAPO 60OX, NA=1,35, Olympus) einkoppelt. Das Objektiv fokussiert den Laser in der Probenebene. Der auf ein Substrat aufgebrachte Analyt/PMMA-Film wird mit einem Piezo-Verschiebetisch (P-527.3CL, PI) abgerastert<sup>23</sup>. Durch dieses Scannen kann die Position der fluoreszierenden Analyten bestimmt werden (siehe Abbildung 3.6(b)). Auf

<sup>23</sup> Schrittweite: 50 nm; Integrationszeit pro Position: 1 ms

Grund der Stokes-Verschiebung wird die Emission der Moleküle am dichroitischen Spiegel transmittiert. Zusätzlich wird die Hintergrundlumineszenz der Probe durch das Einbringen einer Lochblende in den Strahlengang verringert. Mit einem geeigneten Langpassfilter<sup>24</sup> wird das restliche Laserlicht entfernt. Die Emission der Moleküle wird mit Avalanche-Photodioden (kurz: APDs) ( $\pi$ -Spad-20, PicoQuant) detektiert. Je nach Experiment werden ein bis zwei APDs verwendet. Ein Teil der Fluoreszenz wird bei Bedarf auf ein Spektrometer mit CCD-Kamera (Shamrock 303i und iDus DU401A-BV, Andor) gelenkt, um so das Emissionsspektrum der Analyten zu messen.

### 3.4.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Der gepulste Anregungslaser (Repetitionszeit:  $t_{\text{Laser}}$ ) und die APD werden mit einem „Stoppuhr“-Modul (HydraHarp 400, PicoQuant) verbunden. Beim Aussenden eines Laserpulses (Start) bzw. bei der Detektion eines Photons (Stopp) wird jeweils ein Trigger-Signal an das Modul gesendet. Damit kann für jedes detektierte Photon festgestellt werden, nach welchem Laserpuls  $i$  es registriert wurde (Makrozeit:  $i \cdot t_{\text{Laser}}$ ) und welche Zeit zwischen Aussenden des Laserpulses und Detektion lag (Mikrozeit:  $t_i$ ) (siehe Abbildung 3.7(a)). Diese Messmethode wird zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (kurz: TCSPC<sup>25</sup>) genannt.

Wird die Photolumineszenz (PL) eines Moleküls gemessen, so kann durch Betrachten der Makrozeiten die Anzahl der Photonen in einem Zeitintervall bestimmt werden. Dies liefert die in Abbildung 3.7(b) gezeigte PL-Intensitätsspur<sup>26</sup> (blau). Als Einheit wird Kilohertz (kHz) verwendet, also die Anzahl an Photonen pro Millisekunde. Der plötzliche Abfall der Intensität nach 7 s zeigt das Photobleichen des Moleküls. Die Häufigkeit der Mikrozeiten ist als ein monoexponentieller Abfall (rot) zu sehen. Mithilfe des Zerfallsgesetzes kann dieser Abfall angefüttet und die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) des Moleküls bestimmt werden:

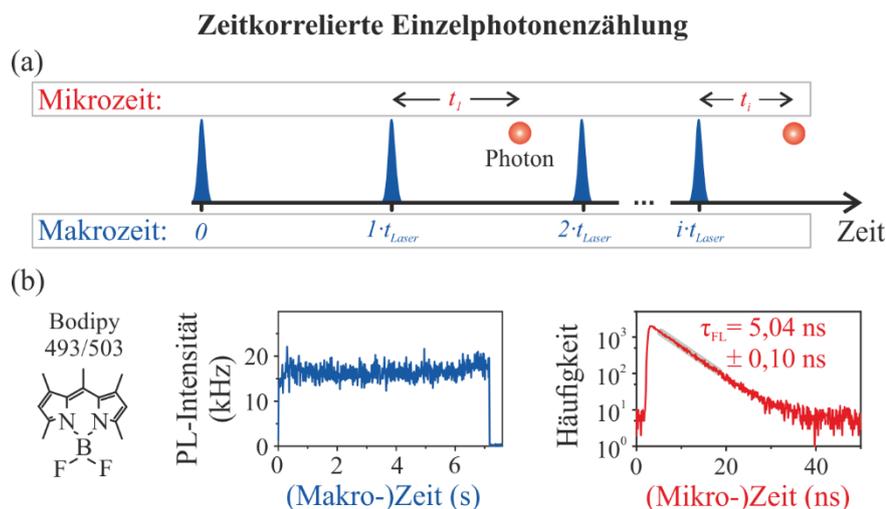
$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) \quad (3.7)$$

<sup>24</sup> Der Filter ist auf den Bandpassfilter des Lasers abgestimmt. Er transmittiert nur Wellenlängen, die vom Bandpass geblockt werden.

<sup>25</sup> Engl.: Time-Correlated Single Photon Counting

<sup>26</sup> PL-Spur eines Bodipy 493/503 Moleküls von Thermo Fisher Scientific

Wobei  $I_0$  die Anfangsintensität und  $I(t)$  die Intensität zur Mikrozeit  $t$  ist. Um sicherzustellen, dass der Intensitätsabfall vollständig innerhalb der Repetitionszeit des Lasers stattfindet, wird diese ca. eine Größenordnung länger gewählt als die erwartete Fluoreszenzlebenszeit. Außerdem wird, um Messartefakte zu vermeiden, die Leistung des Lasers so gewählt, dass höchstens jeder 100. Puls das Molekül anregt [173].



**Abbildung 3.7:** (a) Schema der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Für jedes Photon wird festgehalten, nach welchem Laserpuls es detektiert wurde (Makrozeit:  $i \cdot t_{\text{laser}}$ ) und welche Zeit zwischen Laseranregung und Detektion lag (Mikrozeit:  $t_i$ ). (b) PL-Intensitätsspur und Intensitätsabfall eines einzelnen Bodipy 493/503 Farbstoffs. Für die PL-Intensitätsspur (blau) wird die Anzahl der Photonen in bestimmten Makrozeitintervallen betrachtet. Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{\text{FL}}$ ) wird die Häufigkeit der Mikrozeiten (rot) untersucht. Aus dem monoexponentiellen Abfall lässt sich  $\tau_{\text{FL}}$  bestimmen.

### 3.4.3 Kreuzkorrelation des Photonensignals

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Fluktuationen der PL-Intensitätsspur einzelner Moleküle mithilfe der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (kurz: FCS<sup>27</sup>) untersucht.

<sup>27</sup> Engl.: Fluorescence Correlation Spectroscopy

Hierbei wird das Signal mit einem Strahlteiler aufgeteilt und die Kreuzkorrelation ( $g_{kreuz}^{(2)}$ ) der zwei entstehenden Intensitätskanäle ( $I_1(t)$  und  $I_2(t)$ ) berechnet:

$$g_{kreuz}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \cdot \langle I_2(t) \rangle} - 1 \quad (3.8)$$

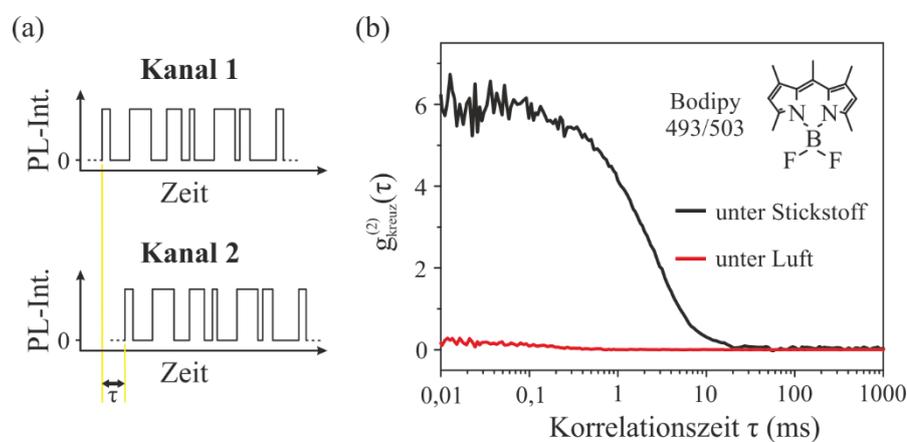
In Formel (3.8) bezeichnet  $\tau = n \cdot t_{laser}$  die Verschiebung der beiden Intensitätsspur zueinander. Bei den durchgeführten Messungen ist der Schrittabstand der Verschiebung ein ganzzahliges Vielfaches ( $n$ ) des zeitlichen Abstandes zweier Laserpulse ( $t_{laser}$ ). Die verwendeten Detektoren können nach jedem Laserpuls maximal ein Photon detektieren. Nachfolgend bezeichnet  $F_i = 1$  bzw.  $F_i = 0$  den Fall, dass ein bzw. kein Photon nach dem  $i$ -ten Laserpuls auf Detektor 1 registriert wird.  $F_j = 1$  bzw.  $F_j = 0$  steht für die Detektion eines bzw. keines Photons nach dem  $j$ -ten Laserpuls auf Detektor 2. Die Intensität zu einer bestimmten Zeit ist durch  $I_1(i) = \frac{F_i}{t_{laser}}$  bzw.  $I_2(j) = \frac{F_j}{t_{laser}}$  gegeben. Formel (3.8) vereinfacht sich dadurch zu:

$$\begin{aligned} g_{kreuz}^{(2)}(\tau = n \cdot t_{laser}) &= \frac{\sum_{i,j=0}^{N_{Laser}-n} F_i \cdot F_{j+n}}{(T - \tau) \cdot t_{laser}} - 1 = \\ &= \frac{\left( \frac{\sum_{i=0}^{N_{Laser}} F_i}{T} \right) \cdot \left( \frac{\sum_{j=0}^{N_{Laser}} F_j}{T} \right)}{\left( \frac{\sum_{i,j=0}^{N_{Laser}-n} F_i \cdot F_{j+n}}{N_i \cdot N_j} \right)} - 1 = \\ &= \frac{T^2}{t_{Laser} \cdot (T - \tau)} \cdot \frac{\sum_{i,j=0}^{N_{Laser}-n} F_i \cdot F_{j+n}}{N_i \cdot N_j} - 1 \quad (3.9) \end{aligned}$$

$N_{Laser}$  bezeichnet die Anzahl der Laserpulse bei der Messung,  $T = N_{Laser} \cdot t_{Laser}$  die Messzeit, und  $N_i$  bzw.  $N_j$  die Gesamtzahl der gemessenen Photonen auf Detektor 1 bzw. 2. Sind die PL-Intensitätsfluktuationen auf beiden Kanälen korreliert, ist  $g_{kreuz}^{(2)}(\tau) > 0$ . Sind sie anti-korreliert, d. h. nimmt die PL-Intensität auf einem Kanal zu und erniedrigt sich gleichzeitig die PL-Intensität auf dem anderen Kanal, so ist  $g_{kreuz}^{(2)}(\tau) < 0$ .

Eine Anwendung der FCS-Spektroskopie ist die Identifikation von Dunkelzuständen, z. B. eines Triplets. Bei Anwesenheit eines solchen Zustandes springt die PL-Intensitätsspur des Moleküls immer wieder auf null (siehe Abbildung 3.8(a)). Wird das Signal auf zwei Detektoren aufgeteilt, so ist die Kreuzkorrelation für geringe Verschiebungen von  $\tau$  am größten, und für längere  $\tau$  nimmt  $g_{kreuz}^{(2)}(\tau)$  ab. Wann dieser Abfall stattfindet, wird durch die An- und Auszeiten der PL-Spur bestimmt [174]. In Abbildung 3.8(b) sind die FCS-Kurven von zwei Bodipy 493/503 Molekülen zu sehen.

Unter einer Stickstoffatmosphäre ist für  $t < 10$  ms eine hohe Amplitude der Kreuzkorrelation (schwarze Kurve) zu sehen. Die Korrelation der beiden Detektionskanäle wird durch einen Dunkelzustand verursacht, in diesem Fall durch einen Triplet-Zustand. Bestätigen lässt sich dies, indem unter Luft gemessen wird (rote Kurve), da dadurch der Triplet-Zustand durch den Sauerstoff gelöscht wird (siehe Kapitel 2.1.1) [95,96]. Als Folge verschwindet auch die Korrelation in  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau)$  und die FCS-Kurve ist annähernd flach.



**Abbildung 3.8:** (a) Schematische PL-Spur zweier Detektionskanäle. Die Kreuzkorrelation  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}$  wird durch die zeitliche Verschiebung eines Kanals um  $\tau$  berechnet. (b) FCS-Kurve von einzelnen Bodipy 493/503 Molekülen. Unter Stickstoff (schwarz) zeigt sich eine starke Korrelation bei  $\tau < 10$  ms. Dies deutet auf einen Dunkelzustand im Molekül hin. Unter Luft verschwindet die Korrelation, und die FCS-Kurve ist annähernd flach. Durch den großen Unterschied zwischen Stickstoff und Luft lässt sich der Dunkelzustand als Triplet identifizieren, da dieser durch Sauerstoff gelöscht wird [95,96].

In den Beispielen in Abbildung 3.8(b) werden die PL-Intensitätsfluktuationen einzelner Farbstoffmoleküle betrachtet. In diesen Molekülen führt der Übergang in einen Dunkelzustand zu einem vollständigen Verschwinden des PL-Signals. In anderen Systemen ist dies nicht zwangsläufig der Fall. So können  $\pi$ -konjugierte Polymere aus einer Vielzahl von Chromophoren bestehen. Der Übergang eines einzelnen Chromophors in einen Dunkelzustand hat deswegen nur sehr wenig Einfluss auf die Gesamtintensität.

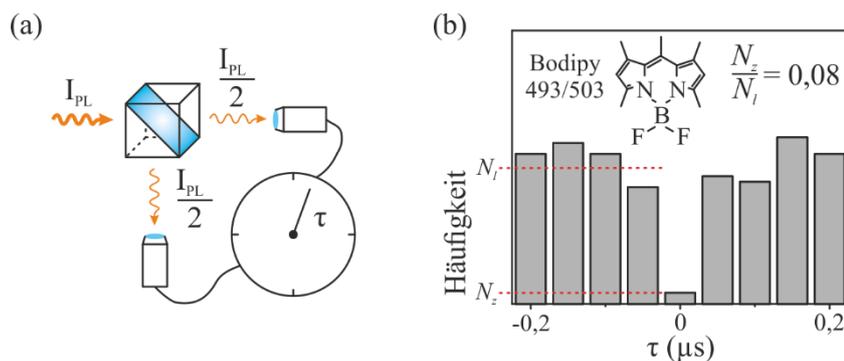
Als Folge wäre in diesem System keine positive Amplitude von  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau)$  zu erwarten. Für die Interpretation von FCS-Kurven – wie auch von vielen anderen Ergebnissen – ist es deshalb von großer Bedeutung, wie viele Emitter in einem System gleichzeitig aktiv sind. Aufschluss über die Anzahl der Emitter geben Photon Antibunching-Messungen. Für das Antibunching wird bestimmt, wie oft zwei Photonen gleichzeitig registriert werden ( $N_z$ ), was dem Fall  $\tau = 0$  entspricht, und wie oft Photonen mit einer Zeitdifferenz von  $\tau > 0$  auftauchen ( $N_{l,n}$ ):

$$N_z = \sum_{i,j=0}^{N_{\text{Laser}}} F_i \cdot F_j \quad (3.10)$$

$$N_{l,n} = \sum_{i,j=0}^{N_{\text{Laser}}-n} F_i \cdot F_{j+n} \quad (3.11)$$

Für zeitliche Verschiebungen ( $\tau = n \cdot t_{\text{Laser}}$  mit  $n = 1..10$ ), die sehr viel kleiner sind als die Messzeit und eventuell auftretende Dunkelzustände, können die lateralen Koinzidenzen ( $N_{l,n}$ ) als konstant betrachtet werden. In realen Messungen mit begrenzten Fluoreszenz-Signalen unterscheiden sich hingegen die lateralen Koinzidenzen für unterschiedliche  $\tau$ . Deshalb wird der Mittelwert der lateralen Koinzidenzen ( $\langle N_{l,n} \rangle$ ) berechnet und im Folgenden mit  $N_l$  abgekürzt.

Ein schematischer Versuchsaufbau für Photon Antibunching-Messungen ist in Abbildung 3.9(a) zu sehen. Das PL-Signal wird mit einem 50/50 Strahlteiler auf zwei Detektionskanäle aufgeteilt und es wird jeweils der Zeitunterschied ( $\tau$ ) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen gemessen. Die Häufigkeit der  $\tau$ -Werte wird in Zeitintervallen der Breite  $t_{\text{Laser}}$  bestimmt und in ein Histogramm aufgetragen (siehe Abbildung 3.9(b)). Der Quotient  $\frac{N_z}{N_l}$  wird Antibunching-Verhältnis genannt. Für zwei unabhängige, gleich helle Emitter ist die Detektionswahrscheinlichkeit von zwei zeitlich versetzten Photonen doppelt so hoch wie die gleichzeitige Ankunft [175].  $\frac{N_z}{N_l}$  ist deshalb 0,5. Im Spezialfall einer Einzelphotonenquelle ist es unmöglich, zwei Photonen zur gleichen Zeit zu detektieren und somit ist  $\frac{N_z}{N_l} = 0$ .



**Abbildung 3.9:** (a) Schematischer Aufbau der Photon Antibunching-Messungen. Die Photolumineszenz ( $I_{PL}$ ) wird mit einem 50/50 Strahlteiler auf zwei Detektoren aufgeteilt. Mit diesem Aufbau wird die Zeitdifferenz ( $\tau$ ) zwischen zwei aufeinanderfolgenden detektierten Photonen gemessen. (b) Histogramm über die Anzahl der  $\tau$ -Werte eines Bodipy 493/503 Moleküls. Der Mittelwert der lateralen Balken ist  $N_l$ . Aus dem Antibunching-Verhältnis ( $\frac{N_z}{N_l}$ ) lässt sich auf die Emitterzahl schließen.

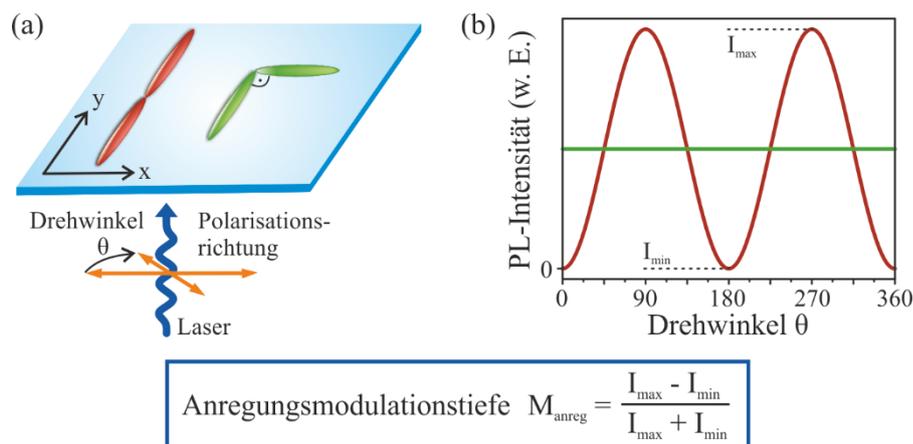
Im gezeigten Beispielmolekül ist das Antibunching-Verhältnis recht niedrig ( $\frac{N_z}{N_l} = 0,08$ ) und weist auf den Charakter des Farbstoffs als Einzelphotonenquelle hin. Bei realen Messungen ist selbst bei Einzelphotonenemittern das Antibunching-Verhältnis nicht exakt null, da es aufgrund der Hintergrundfluoreszenz der PMMA-Matrix mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zu einer gleichzeitigen Detektion zweier Photonen kommt [175]. Das Antibunching-Verhältnis, das man durch die Hintergrundphotonen der Probe erhält, wird im weiteren Verlauf als Signal-Rausch-Grenze bezeichnet. Auch andere Einflüsse wie unterschiedliche PL-Intensitäten der Emitter oder Kopplung zwischen Chromophoren können das Antibunching-Verhältnis verändern [80].

Bei Dipol-Dipol-Kopplung ist es auch möglich anhand von  $\frac{N_z}{N_l}$  auf die Effizienz des Energietransfers zwischen den koppelnden Chromophoren zu schließen. Werden beispielsweise zwei Chromophore angeregt und es kommt zum Energietransfer, wird der Akzeptor dadurch in einen höheren energetischen Zustand angeregt und der Donor fällt zurück in den Grundzustand. Dieser Effekt wird Singulett-Singulett-Annihilation genannt [53]. Nach Anregung in einen höheren energetischen Zustand fällt der Akzeptor strahlungslos in den ersten angeregten Zustand zurück und kann maximal ein Photon emittieren. Je größer die Energietransfereffizienz, desto unwahrscheinlicher ist es also,

dass zwei Photonen gleichzeitig emittiert werden. Für eine Energietransfereffizienz von 100 % ist  $\frac{N_z}{N_l} = 0$  und die zwei gekoppelten Chromophore sind in den Photon Antibunching-Messungen nicht von einem Chromophor zu unterscheiden.

### 3.4.4 Polarisationsmessungen

Chromophore besitzen ein Absorptions- bzw. Emissionsdipol. In einem linearen Chromophor ist der Dipol des ersten angeregten Zustandes ( $S_1$ ) parallel zur Molekülstruktur [72]. Deshalb können Polarisationsmessungen helfen, die Morphologie von  $\pi$ -konjugierten Polymeren zu bestimmen [51,142]. Des Weiteren lässt sich mit Polarisationsmessungen auch der Energietransfer in Molekülen näher charakterisieren [176,177].



**Abbildung 3.10:** Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Anregungsmodulationstiefe ( $M_{\text{anreg}}$ ). (a) Die Moleküle (rot, grün) in der  $x$ - $y$ -Probenebene werden mit einem linear polarisierten Laser angeregt. Die Polarisation wird gedreht und die PL-Intensität des Moleküls wird für jeden Drehwinkel ( $\theta$ ) gemessen. (b) PL-Intensität beider Moleküle (rot, grün) in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\theta$ . Aus der minimalen ( $I_{\text{min}}$ ) und maximalen PL-Intensität ( $I_{\text{max}}$ ) kann die Anregungsmodulationstiefe ( $M_{\text{anreg}}$ ) berechnet werden. Für ein linear ausgedehntes Molekül (rot) ergibt sich  $M_{\text{anreg}} = 1$  und für ein geknicktes Molekül, ein isotroper Absorber (grün), ist  $M_{\text{anreg}} = 0$ .

Um die Ausrichtung der Absorptionsdipole zu bestimmen, wird die lineare Polarisation des Anregungslasers gedreht. Werden mit diesem Laser beispielsweise zwei identische Chromophore mit gleicher Ausrichtung angeregt (siehe rote Struktur in Abbildung 3.10(a)), ist eine starke Modulation der Emission zu sehen (siehe rote Modulationskurve in Abbildung 3.10(b)). Die Emission ist maximal ( $I_{max}$ ), wenn die Laserpolarisation parallel zu den Chromophorachsen liegt (y-Richtung), und minimal ( $I_{min}$ ), wenn die Laserpolarisation senkrecht zu den Chromophorachsen ist (x-Richtung). Stehen zwei Chromophore in einem Molekül senkrecht zueinander (grüne Struktur), ist keine Modulation zu beobachten (grüne Modulationskurve). Das Molekül absorbiert Licht jeglicher Polarisation mit der gleichen Wahrscheinlichkeit und wird deshalb als isotroper Absorber bezeichnet.

Für die Intensitätsmodulation ergibt sich [142]:

$$I(\theta) \sim 1 + M_{anreg} \cdot \cos(2(\theta - \varphi)) \quad (3.12)$$

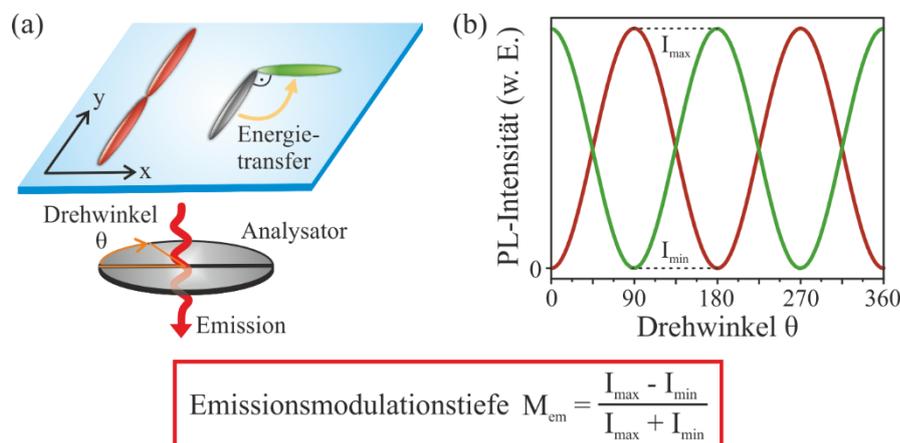
Wobei maximale Absorption bei dem Phasen-Winkel  $\varphi$  stattfindet.  $M_{anreg}$  bezeichnet die Modulationstiefe des Signals und kann aus  $I_{max}$  und  $I_{min}$  berechnet werden:

$$M_{anreg} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (3.13)$$

Wie in den Beispielen in Abbildung 3.10(b) leicht abzulesen ist, ergibt sich für ein perfekt lineares Molekül (rot) eine Modulationstiefe von  $M_{anreg} = 1$  und für ein isotrop absorbierendes Molekül (grün)  $M_{anreg} = 0$ .

Die Orientierung der Emissionsdipole von Molekülen wird auf eine ähnliche Art gemessen (siehe Abbildung 3.11(a)). Für die Anregung der Moleküle wird ein zirkular polarisierter Laser verwendet. Ein Analysator wird im Emissionsstrahlengang gedreht und aus den Intensitätsmaxima und -minima kann auch hier eine Emissionsmodulationstiefe ( $M_{em}$ ) berechnet werden (siehe Abbildung 3.11(b)). Für ein lineares Molekül (rote Struktur) ist analog zur Absorption  $M_{em} = 1$ . Da in diesem Fall die zwei Chromophore die gleiche Ausrichtung haben, ist es nicht von Belang, ob die zwei Emitter unabhängig voneinander sind oder ob Energietransfer zwischen beiden auftritt. Dies ändert sich, wenn die Chromophore nicht mehr parallel liegen (grüne Struktur): Für zwei unabhängige Emitter wäre wie in der Absorption keine Modulation zu sehen ( $M_{em} = 0$ ). Aber für den Fall, dass beide Chromophore gekoppelt sind und

Energietransfer zu einem Chromophor stattfindet, ergibt sich eine Emissionsmodulationstiefe von  $M_{em} = 1$ . Ein Anstieg der Modulationstiefe von  $M_{anreg}$  zu  $M_{em}$  deutet also auf Energietransfer im Molekül hin, aber auch Exzitonlokalisierung kann die Modulationstiefe beeinflussen [74,176].



**Abbildung 3.11:** Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Emissionsmodulationstiefe. (a) Die Moleküle (rot, grün) in der x-y-Probenebene werden mit zirkular polarisiertem Laserlicht angeregt. Im Emissionsstrahlengang wird ein Analysator gedreht und für jeden Drehwinkel ( $\theta$ ) die PL-Intensität des Moleküls gemessen. (b) PL-Intensität beider Moleküle (rot, grün) in Abhängigkeit von  $\theta$ . Aus der minimalen ( $I_{min}$ ) und maximalen Intensität ( $I_{max}$ ) kann die Emissionsmodulationstiefe ( $M_{em}$ ) berechnet werden. Für ein lineares Molekül (rot) ergibt sich  $M_{em} = 1$ . Liegt im isotropen Absorber (grün) effizienter Energietransfer zu einem Chromophor vor, ist auch in diesem Fall  $M_{em} = 1$ .

In den gezeigten Fällen wurde angenommen, dass sich die Moleküle parallel zur x-y-Ebene befinden. Bei konfokaler<sup>28</sup> Anregung bzw. Detektion verändert sich jedoch die Modulationstiefe, wenn das Molekül nicht flach in der Probenebene liegt. Bei Herstellung der dünnen (< 50 nm) PMMA-Filme mittels Rotationsbeschichtung sind die meisten Moleküle vorzugsweise parallel zur Probenebene ausgerichtet [178,179]. In manchen Molekülen können jedoch andere Ausrichtungen vorliegen und so die Modulationstiefen

<sup>28</sup> Das verwendete Objektiv besitzt eine hohe numerische Apertur (1,35).

in Absorption bzw. Emission beeinflusst werden. Bei der Interpretation der Polarisationsmessungen muss dieser Einfluss deshalb berücksichtigt werden.

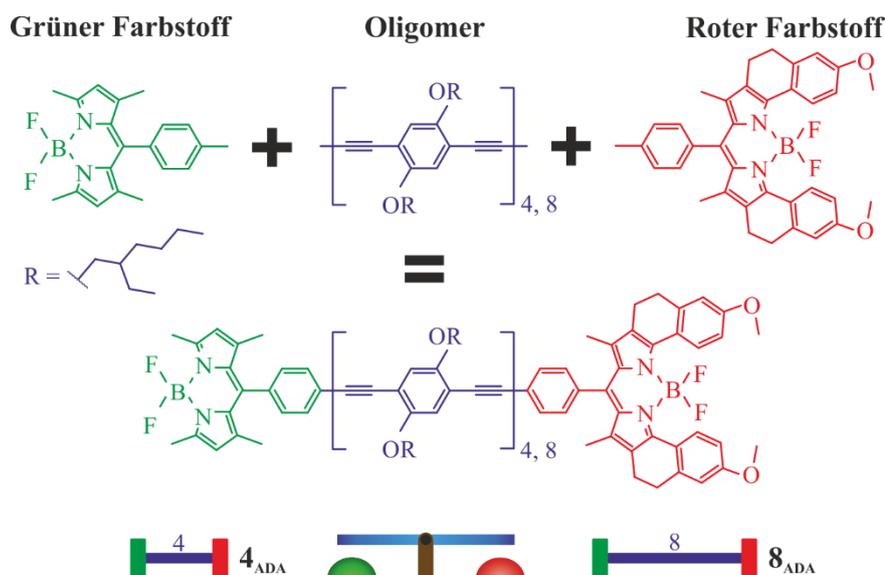
## 4 Symmetriebrechung in Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen

Wie in Kapitel 2.4 vorgestellt, spielt Symmetriebrechung in Form von Exzitonlokalisierung auch in  $\pi$ -konjugierten Polymeren eine Rolle. Die Lokalisierung des Exzitons kann Einfluss auf die Energietransferwege und somit auch auf die Emissionseigenschaften des Polymers nehmen. Da Polymere in der Regel aus einer Vielzahl von Chromophoren bestehen, ist es problematisch, zwischen Exzitonlokalisierung, die innerhalb eines Chromophors stattfindet, und Energietransfer zwischen Chromophoren zu unterscheiden. Eine experimentelle Charakterisierung der Exzitonlokalisierung gestaltet sich in Polymeren deshalb als schwierig.

Abhilfe bieten kürzere  $\pi$ -konjugierte Oligomere. Durch ihre definierte Länge und die geringe Anzahl an Chromophoren eignen sie sich als Modellsysteme, um Kopplung, Aggregation und Exzitonlokalisierung durch Symmetriebrechung zu untersuchen [140,180,181]. Symmetriebrechung lässt sich beispielsweise gut in  $\pi$ -konjugierten Ringmolekülen analysieren. Durch deren Form ist der Übergang vom ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) in den elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) dipolverboten, da sich das Dipolmoment des 0-0 Übergangs aufhebt [113]. Kommt es zur expliziten Symmetriebrechung, z. B. durch Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation infolge von chemischen oder strukturellen Defekten, ist der Übergang erlaubt und Fluoreszenz tritt auf [182,183]. Auch spontane Symmetriebrechung, beispielsweise durch Selbstlokalisierung des Exzitons auf einen kleinen Bereich der Ringstruktur, führt zu einem Übergangsdipolmoment und folglich zur Emission [184].

Eine Abschätzung, welche Symmetriebrechungsmechanismen in einem Ring vorliegen, ist über Emissionspolarisationsmessungen möglich. A. Vikas Aggarwal *et al.* zeigten dies, indem sie die Emissionspolarisation einzelner immobilisierter  $\pi$ -konjugierter Ringe zeitlich verfolgten [74]. Für explizite Symmetriebrechung ist zu erwarten, dass sich die Polarisation der Emission bei mehrmaliger Anregung des Ringmoleküls nicht ändert, da das Exziton immer an der gleichen Position des Moleküls lokalisiert. Bei spontaner Symmetriebrechung ist die Lokalisierung des Exzitons rein zufällig und im zeitlichen Mittel ist eine unpolarisierte Emission zu erwarten. Bei den meisten untersuchten Ringmolekülen war nur eine leichte Vorzugsrichtung der Emissionspolarisation zu

beobachten. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass sowohl spontane wie auch explizite Symmetriebrechung in diesem Ringsystem eine Rolle spielen [74,140]. Eine Ringstruktur repräsentiert aber nur bedingt ein lineares Polymer, das aus Chromophoren besteht. Für lineare Chromophore hat das Exziton immer dieselbe Polarisierung, egal an welcher Position auf der Chromophorstruktur es lokalisiert. Ein Nachweis der Symmetriebrechung über die Emissionspolarisation ist in diesem Fall nicht möglich.



**Abbildung 4.1:** Chemische Struktur des Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems. An das Oligomer (vier bzw. acht Monomereinheiten) (blau), das den Donor darstellt, werden zwei unterschiedliche Akzeptor-Farbstoffe (grün, rot) angebracht. Einer der Farbstoffe absorbiert und emittiert im grünen, der andere im roten Wellenlängenbereich. Die Moleküle (4<sub>ADA</sub> und 8<sub>ADA</sub>) stellen molekulare Wippen dar: Je nachdem, an welcher Position das Exziton auf dem Oligomer lokalisiert, „kippt“ der Energietransfer zum grünen oder roten Farbstoff.

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die Exzitonlokalisierung nicht nur durch die Polarisationsseigenschaften, sondern auch mithilfe von Energietransfer untersucht werden kann. Die Ergebnisse sind in Referenz [80] veröffentlicht. Es werden lineare Poly(*para*-Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen) (PEB) Oligomere betrachtet. Je nach Anzahl an Wiederholeinheiten (vier bzw. acht) haben die Oligomere eine Länge von ca. 4 nm bzw. 8 nm (siehe Abbildung 4.1). Die Oligomere absorbieren im blauen Wellenlängenbereich

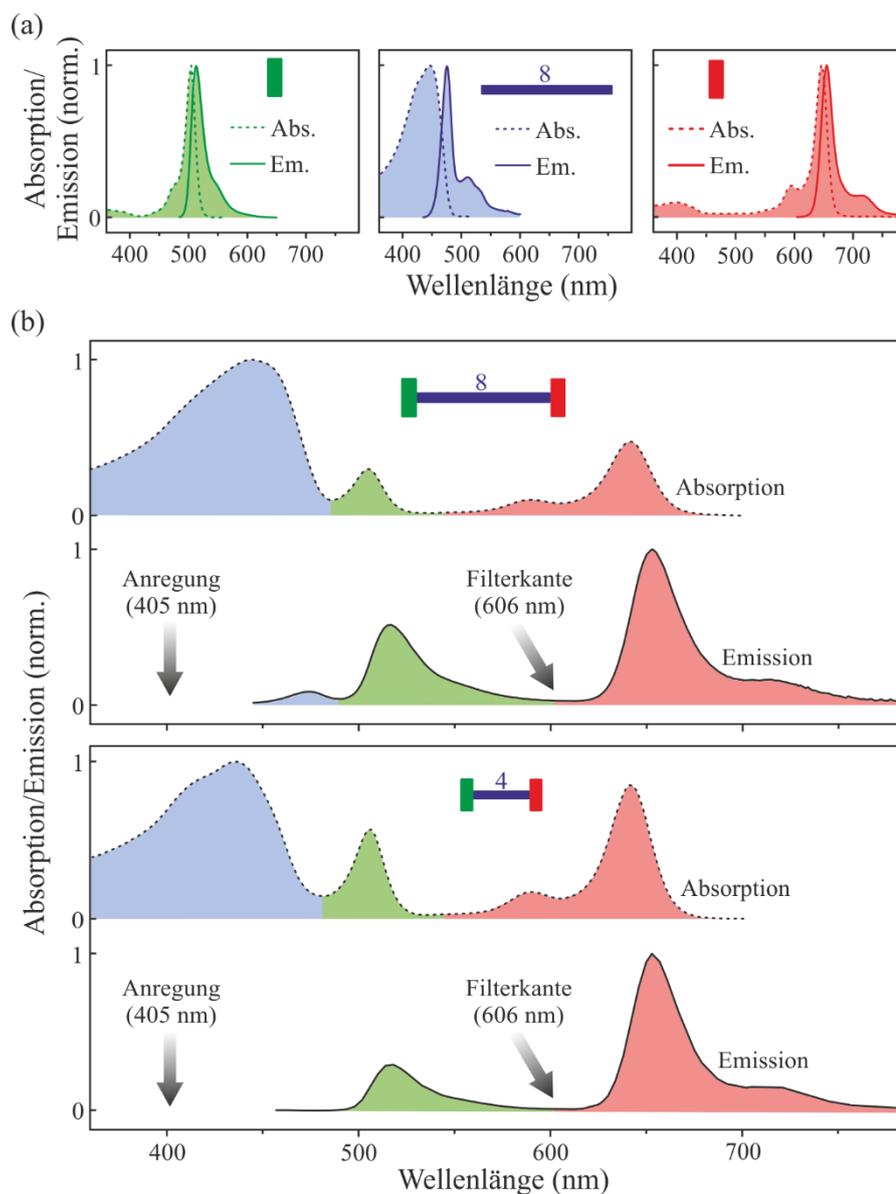
und fungieren jeweils als Donor. Um die Exzitonlokalisierung in diesen Oligomeren zu untersuchen, werden zwei unterschiedliche Bor-Dipyrromethen (kurz: Bodipy) Farbstoffe, die die Akzeptoren darstellen, an die Enden des Oligomers angebracht. Einer der Farbstoffe absorbiert und emittiert im grünen, der andere im roten Wellenlängenbereich. Wird die Emissionswellenlänge der Moleküle detektiert, kann festgestellt werden, welcher der beiden Farbstoffe emittiert hat.

Mithilfe dieser Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme (im Folgenden mit **4<sub>ADA</sub>** und **8<sub>ADA</sub>** abgekürzt) kann die Symmetriebrechung der Oligomere untersucht werden: Lokalisiert das Exziton auf dem Oligomer in der Nähe des grünen bzw. des roten Bodipy-Farbstoffs, ist ein Energietransfer zu dem entsprechenden Farbstoff wahrscheinlicher. Anschaulich kann dieses Molekül als Wippe betrachtet werden: Je nachdem an welcher Position das Exziton lokalisiert, „kippt“ der Energietransfer entweder zum grünen oder roten Farbstoff.

In Abbildung 4.2(a) sind die Absorptions- und Emissionsspektren<sup>29</sup> des 8 nm langen Oligomers und des grünen und roten Bodipy-Farbstoffs dargestellt. Das Absorptionsmaximum des Oligomers liegt bei ca. 450 nm, und das des grünen bzw. des roten Farbstoffs bei ca. 510 nm bzw. 650 nm. Wie in Abbildung 4.2(b) zu sehen ist, bleibt die typische Absorption der einzelnen Bestandteile (blau, grün und rot hinterlegt) in **8<sub>ADA</sub>**-Molekülen erhalten. Durch die kovalente Bindung der einzelnen Bestandteile aneinander ändern sich deren spektrale Eigenschaften nicht. Bei einer Anregung des Oligomers bei 405 nm dominiert in der Emission die Fluoreszenz der beiden Farbstoffe. Eine Emission des Oligomers ist bei **8<sub>ADA</sub>** nur schwach zu sehen und verschwindet bei **4<sub>ADA</sub>** vollständig. Da zwischen der Emission des grünen und roten Farbstoffs nur ein minimaler Überlapp besteht, kann deren Emission in späteren Messungen mit einem geeigneten Filter (Filterkante: 606 nm) gut getrennt werden.

---

<sup>29</sup> Die Messung der Ensemblespektren wurde in einer Toluol-Lösung durchgeführt.



**Abbildung 4.2:** (a) Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Bestandteile des Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systems  $8_{ADA}$  in Toluol-Lösung. (b) Absorption und Emission von  $8_{ADA}$  und  $4_{ADA}$ . Die Absorptions- und Emissionscharakteristika der einzelnen Bestandteile (farblich gekennzeichnet) bleiben erhalten. Nach Anregung des Oligomers bei 405 nm dominiert die Emission der beiden Farbstoffe. Da zwischen den Emissionsspektren der Farbstoffe nur ein minimaler Überlapp besteht, kann in späteren Messungen die Emission durch einen geeigneten Filter bei 606 nm getrennt werden.

Im nächsten Kapitel soll untersucht werden, ob der Energietransfer zu den einzelnen Farbstoffen gleich wahrscheinlich ist oder ob es einen bevorzugten Farbstoff gibt, zu dem das Exziton transferiert wird. Die Emissionsspektren von  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  und  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  legen nahe, dass der Energietransfer hin zum roten Bodipy-Farbstoff, dem globalen energetischen Minimum des Systems, dominiert (siehe Abbildung 4.2(b)). Aus der Emission kann jedoch nicht direkt auf die Energietransferwahrscheinlichkeit geschlossen werden. Wie diese bestimmt werden kann, soll das nächste Unterkapitel zeigen.

## 4.1 Energietransferwahrscheinlichkeiten im Akzeptor-Donor-Akzeptor-System

Unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren kann die Emission des roten und grünen Farbstoffs Aufschluss über das Energietransferverhältnis geben. Ein weiterer Weg, um auf das Energietransferverhältnis zu schließen, bietet ein Blick auf die Energietransferzeiten: Sind die Zeiten für die unterschiedlichen Farbstoffe identisch, ist auch der Energietransfer gleich wahrscheinlich.

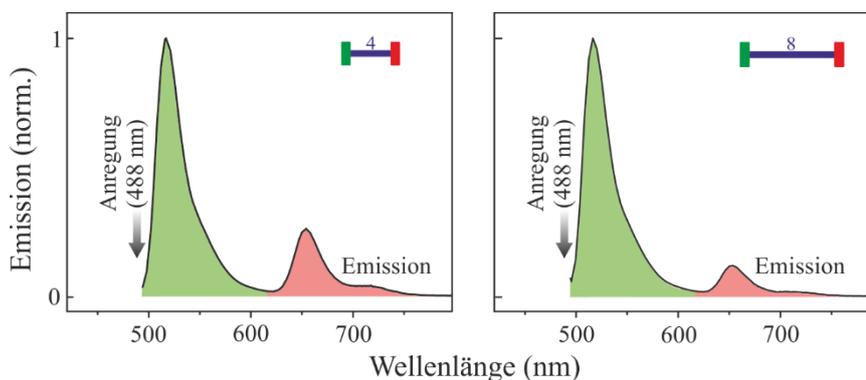
### 4.1.1 Bestimmung der Energietransferverhältnisse

Wie in Abbildung 4.2(b) zu sehen ist, dominiert der rote Farbstoff das Emissionsspektrum bei  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  und auch bei  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$ . Die gemessene Fluoreszenz ist dabei direkt proportional zur Anzahl der emittierten Photonen des grünen ( $N_{\text{grün}}^{405}$ ) und roten Farbstoffs ( $N_{\text{rot}}^{405}$ ) bei einer Anregung des Oligomers mit einer Laserwellenlänge von 405 nm. Das Emissionsverhältnis ( $f_{\text{grün/rot}}^{4,8}$ ) kann aus

$$f_{\text{grün/rot}}^{4,8} = \frac{N_{\text{grün}}^{405}}{N_{\text{grün}}^{405} + N_{\text{rot}}^{405}} \quad (4.1)$$

berechnet werden. Die gemessenen Emissionsverhältnisse sind  $f_{\text{grün/rot}}^4 = 0,23$  und  $f_{\text{grün/rot}}^8 = 0,31$ . Diese Ergebnisse spiegeln aber nicht das Energietransferverhältnis zwischen Oligomer und den Farbstoffen wider. Es gibt zwei Faktoren, die auf das Emissionsverhältnis Einfluss nehmen: Zum einen kann die Quantenausbeute ( $QY$ ) der

beiden Farbstoffe unterschiedlich sein und zum anderen koppeln beide Bodipy-Farbstoffe, wobei FRET vom grünen zum roten Farbstoff auftritt. Um die Effizienz dieser schwachen Kopplung festzustellen, wird der grüne Farbstoff direkt angeregt (488 nm) und das Emissionsspektrum gemessen (siehe Abbildung 4.3). FRET erniedrigt die Emission des grünen und erhöht die des roten Farbstoffs. Um das Energietransferverhältnis zu berechnen, müssen sowohl  $QY$  als auch FRET berücksichtigt werden.



**Abbildung 4.3:** Normierte Emissionsspektren von  $4_{ADA}$  und  $8_{ADA}$  nach Anregung des grünen Bodipy-Farbstoffs. Die Emission des roten Farbstoffs entsteht durch Kopplung in Form von FRET.

Die Quantenausbeuten der Farbstoffe wurde für  $4_{ADA}$  bei Wellenlängen gemessen, bei denen nur der grüne (488 nm) bzw. rote Farbstoff (620 nm) absorbiert. Als Referenzfarbstoffe wurden Rhodamin 6G und Atto 665 verwendet. Die Quantenausbeute des grünen Bodipy-Farbstoffs setzt sich wie folgt zusammen:

$$QY_{grün}^{FRET} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{FRET}} \quad (4.2)$$

Dabei ist  $k_r$  die strahlende Rate,  $k_{nr}$  die nicht-strahlende Rate, und mit  $k_{FRET}$  wird der Energietransfer zum roten Farbstoff berücksichtigt. Für die Messung von  $QY_{grün}^{FRET}$  wird die Emission des roten Farbstoffs aufgrund von FRET vernachlässigt. Für die Quantenausbeuten ergeben sich folgende Werte:  $QY_{grün}^{FRET} = 0,37 \pm 0,05$  und  $QY_{rot} = 0,79 \pm 0,05$ . Für den grünen Farbstoff ist  $k_r$  proportional zur Anzahl der emittierten Photonen ( $N_{grün}^{488}$ ), und  $k_{FRET}$  ist proportional zu den Anregungen des roten Farbstoffs

durch FRET ( $\frac{1}{QY_{rot}} \cdot N_{rot}^{488}$ ). Somit kann  $k_{nr}$  und die Quantenausbeute des grünen Farbstoffes ohne FRET berechnet werden:  $QY_{grün} = 0,43 \pm 0,07$ . Da sich **4**<sub>ADA</sub> und **8**<sub>ADA</sub> nur in der Länge des Oligomers unterscheiden, wird angenommen, dass die Farbstoffe in beiden Molekülen die gleiche Quantenausbeute haben.

Mithilfe des Emissionsverhältnisses ( $f_{grün/rot}^{4,8}$ ), den Quantenausbeuten ( $QY_{rot}$  und  $QY_{grün}$ ) und der Anzahl der Photonen ( $N_{FRET}^{405} = \frac{N_{rot}^{488}}{N_{grün}^{488}} \cdot N_{grün}^{405}$ ), die aufgrund von FRET vom roten Farbstoff emittiert werden, lässt sich das Energietransferverhältnis zum grünen Farbstoff ( $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$ ) berechnen:

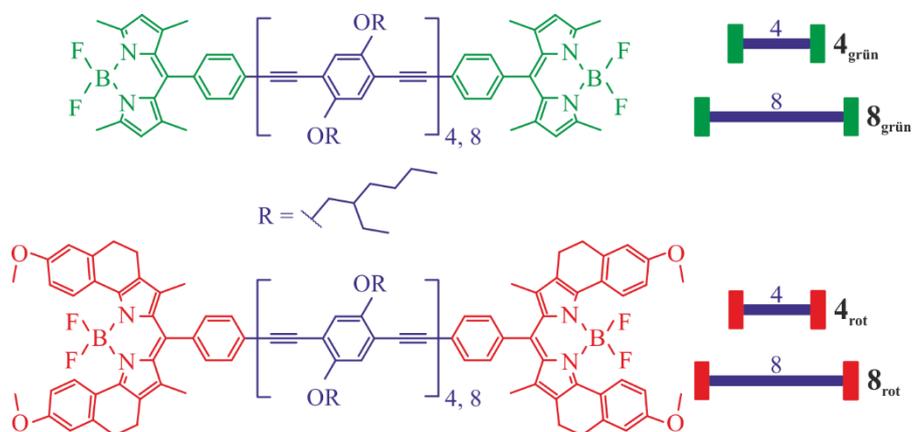
$$f_{grün/rot}^{ET\ 4,8} = \frac{N_{FRET}^{405} \cdot \frac{1}{QY_{rot}} + N_{grün}^{405} \cdot \frac{1}{QY_{grün}}}{N_{FRET}^{405} \cdot \frac{1}{QY_{rot}} + N_{grün}^{405} \cdot \frac{1}{QY_{grün}} + (N_{rot}^{405} - N_{FRET}^{405}) \cdot \frac{1}{QY_{rot}}} \quad (4.3)$$

Falls  $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8} = 1$  bzw.  $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8} = 0$ , bedeutet dies, dass nur Energietransfer zum grünen bzw. roten Farbstoff stattfindet. Die berechneten Energietransferverhältnisse sind  $f_{grün/rot}^{ET\ 4} = 0,42 \pm 0,05$  und  $f_{grün/rot}^{ET\ 8} = 0,49 \pm 0,05$ . Folglich gibt es bei **4**<sub>ADA</sub> eine leichte Tendenz hin zum roten Farbstoff, wohingegen bei **8**<sub>ADA</sub> der Energietransfer ausgeglichen ist.

#### 4.1.2 Bestimmung der Energietransferzeiten

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass das Energietransferverhältnis zwischen grünem und rotem Bodipy-Farbstoff in **8**<sub>ADA</sub> ausgeglichen ist. In **4**<sub>ADA</sub> überwiegt der Energietransfer hin zum roten Farbstoff. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, werden zusätzlich zu dem Energietransferverhältnis die Energietransferzeiten ( $\tau_{Transfer}$ ) zu den Farbstoffen bestimmt. Ist der Energietransfer zu beiden Farbstoffen gleich wahrscheinlich, müssen auch die Übergangszeiten zu beiden Farbstoffen identisch sein. Eine Bestimmung der Transferzeiten ist mithilfe der Anrege-Abfrage-Spektroskopie möglich. Hierfür werden die charakteristischen Merkmale, Grundzustandsbleichung (GSB) und stimulierte Emission (SE), des Oligomers und der Bodipy-Farbstoffe zeitlich verfolgt. Da das Oligomer nach dem Energietransfer wieder im Grundzustand vorliegt, nehmen sowohl GSB als auch SE durch die Energieübertragung ab. Gleichzeitig wird einer der beiden Farbstoffe angeregt und GSB bzw. SE der Farbstoffe nehmen zu. Diese Ab- bzw. Zunahme ist proportional zu  $\tau_{Transfer}$ .

Da die Merkmale des Oligomers sowie des grünen und roten Bodipy-Farbstoffs gleichzeitig verfolgt werden müssen, ist es für  $4_{\text{ADA}}$  und  $8_{\text{ADA}}$  schwierig, die Energietransferzeiten zu bestimmen. Hinzu kommt, dass FRET zwischen den Farbstoffen die Bestimmung von  $\tau_{\text{Transfer}}$  erschwert. Deshalb wurde  $\tau_{\text{Transfer}}$  in Oligomeren gemessen, die nur mit einer Art von Farbstoffen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 4.4). An beiden Enden des Oligomers befinden sich entweder grüne ( $4_{\text{grün}}$ ,  $8_{\text{grün}}$ ) oder rote Farbstoffe ( $4_{\text{rot}}$ ,  $8_{\text{rot}}$ ). Falls  $\tau_{\text{Transfer}}$  in  $4_{\text{grün}}$  und  $4_{\text{rot}}$  bzw.  $8_{\text{grün}}$  und  $8_{\text{rot}}$  identisch ist, so ist auch die Energietransferwahrscheinlichkeit hin zum grünen und roten Farbstoff in  $4_{\text{ADA}}$  bzw.  $8_{\text{ADA}}$  dieselbe.



**Abbildung 4.4:** Chemische Struktur von Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systemen, an denen zwei grüne ( $4_{\text{grün}}$ ,  $8_{\text{grün}}$ ) oder rote Bodipy-Farbstoffe ( $4_{\text{rot}}$ ,  $8_{\text{rot}}$ ) angebracht werden.

Das Vorgehen zur Bestimmung von  $\tau_{\text{Transfer}}$  soll an  $8_{\text{grün}}$  präsentiert werden. Zu Beginn wird überprüft, welche zeitliche Dynamik die einzelnen Komponenten (Oligomer und grüner Bodipy-Farbstoff) zeigen<sup>30</sup>. Dazu wird die Änderung der Absorption ( $\Delta OD$ ) zeit- und wellenlängenaufgelöst bestimmt. Für die Messung wurde eine Anrege-Wellenlänge von 500 nm (grüner Bodipy-Farbstoff) bzw. 440 nm (Oligomer) verwendet.  $\Delta OD$  des grünen Farbstoffs ist für die ersten 20 ps in Abbildung 4.5(a) zu sehen. Der Graph zeigt, dass  $\Delta OD$  im Wellenlängenbereich zwischen ca. 460 und 580 nm negative Werte annimmt. In diesem Bereich liegt sowohl die Absorption in den  $S_1$ -Zustand als auch die

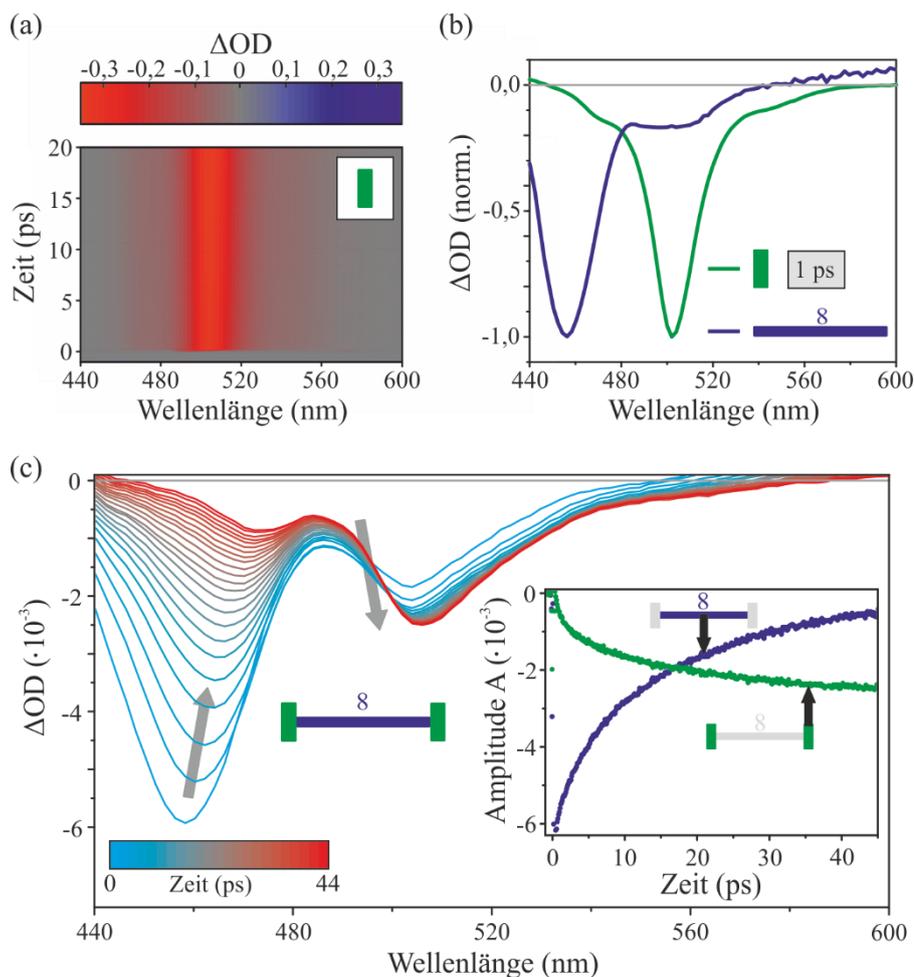
<sup>30</sup> Zu diesem Zweck wird der grüne Bodipy-Farbstoff ohne Anwesenheit des Oligomers bzw. das Oligomer mit einer Länge von 8 nm ohne Anwesenheit des Bodipy-Farbstoffs vermessen.

Emission (siehe Abbildung 4.2(a)). Die Ursache für das Signal ist die Grundzustandsbleichung (GSB) und die stimulierte Emission (SE) des Farbstoffs. Zudem ist zu erkennen, dass sich die Amplitude von  $\Delta OD$  in den ersten 20 ps nicht verändert. Da die Fluoreszenzlebenszeit im Bereich von Nanosekunden liegt, kann das Signal im unteren Pikosekundenbereich als konstant angesehen werden.

Abbildung 4.5(b) zeigt die normierte  $\Delta OD$ -Kurve des Farbstoffs bei einer Pikosekunde Zeitverzögerung (grün). Das Signal bei ca. 470 nm wird durch die geringere Absorption (GSB) in den ersten vibronischen  $S_1$ -Zustand verursacht, wohingegen das Signal um 540 nm die stimulierte Emission (SE) in den ersten vibronischen Grundzustand zeigt. Aufgrund der geringen Stokes-Verschiebung ist die geringere Absorption in den elektronischen  $S_1$ -Zustand und die stimulierte Emission in den elektronischen Grundzustand als ein Peak bei ca. 500 nm zu sehen. Um die Auswertung zu vereinfachen, wird die Überlagerung von GSB und SE durch eine Gaußkurve repräsentiert. Zusätzlich ist in Abbildung 4.5(b) die Kurve des Oligomers (blau) für den gleichen Zeitpunkt eingezeichnet. Auch hier überlagern sich GSB und SE im Bereich von 440 nm – 480 nm und werden für die Auswertung in einer Gaußkurve zusammengefasst. Des Weiteren ist um 500 nm die stimulierte Emission in die vibronischen Zustände zu sehen. Im Wellenlängenbereich zwischen 440 und 530 nm werden die Kurvenverläufe von Oligomer und Farbstoff jeweils mit zwei Gaußkurven der Form

$$\Delta OD(\lambda) = A \cdot \exp\left(-\frac{0,5 \cdot (\lambda - \mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (4.4)$$

angefittet. Mit dem Fit wird die Amplitude ( $A$ ), die Position ( $\mu$ ) und die Breite ( $\sigma$ ) der einzelnen Kurven bestimmt.



**Abbildung 4.5:** (a) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Änderung der Absorption ( $\Delta OD$ ) des grünen Bodipy-Farbstoffs über die ersten 20 ps. Im Bereich des Absorptions- und Emissionsmaximums um 500 nm ist eine negative  $\Delta OD$ -Amplitude zu erkennen. Aufgrund der langen Fluoreszenzlebenszeit ( $> 2$  ns) kann das Signal in den ersten 20 ps als konstant betrachtet werden. (b) Normierte  $\Delta OD$ -Graphen des grünen Bodipy-Farbstoffs und Oligomers (acht Monomereinheiten) bei 1 ps. Die  $\Delta OD$ -Minima beider Moleküle sind deutlich getrennt. (c) Zeitlicher Verlauf (von blau zu rot) der  $\Delta OD$ -Graphen von  $\delta_{\text{grün}}$ . Nach Anregung des Oligomers nimmt durch den Energietransfer das Signal des Oligomers ab und gleichzeitig das des grünen Farbstoffs zu (graue Pfeile). Die Graphen werden mit Gaußkurven angefitet (siehe Formel 4.4) Die zeitliche Entwicklung der dominierenden Gaußkurvenamplitude ( $A$ ) von Oligomer und Farbstoff ist auf der rechten Seite zu sehen. Aus deren Verlauf kann  $\tau_{\text{transfer}}$  bestimmt werden.

Abbildung 4.5(c) zeigt für  $\mathbf{8}_{\text{grün}}$  das  $\Delta OD$ -Signal<sup>31</sup> des Oligomers und des Farbstoffs. Für das Molekül wurde eine Anrege-Wellenlänge von 440 nm verwendet. Bei dieser Wellenlänge wird fast ausschließlich das Oligomer angeregt. Bei  $t = 0$  überwiegt deshalb das GSB- bzw. SE-Signal des Oligomers mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von ca. 460 nm (blaue Kurve). Durch den Energietransfer zum Farbstoff nehmen GSB und SE des Oligomers mit der Zeit stark ab. Nach 44 ps (rote Kurve) ist das GSB- und SE-Signal des Bodipy-Farbstoffs mit einem  $\Delta OD$ -Maximum bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm dominant. Um  $\tau_{\text{Transfer}}$  zu bestimmen, werden die Kurven für alle einzelnen Zeitpunkte angefitet. Mit diesem Fit lassen sich die Amplituden ( $A$ ) des dominierenden Peaks von Oligomer und Bodipy-Akzeptor bestimmen. Die zeitliche Änderung der Amplituden ist im rechten Teil von Abbildung 4.5(c) dargestellt. Deutlich ist die Antikorrelation beider Kurven zu sehen, die durch den Energietransfer verursacht wird.

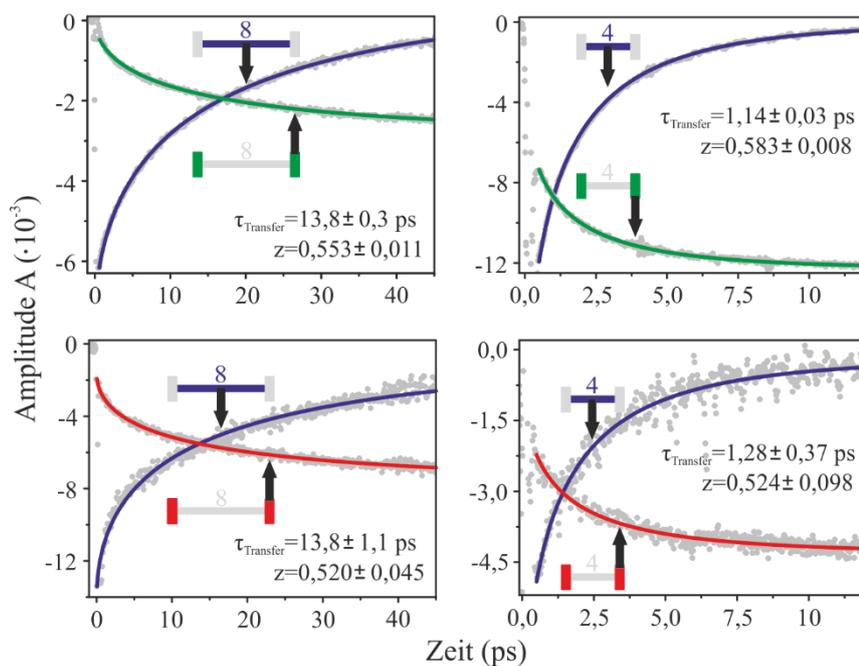
Aus dem zeitlichen Verlauf der Amplituden lässt sich  $\tau_{\text{Transfer}}$  bestimmen. Dabei zeigte sich, dass die Kurven nicht perfekt monoexponentiell sind. Daraus folgt, dass die Transferzeit der einzelnen Moleküle nicht identisch ist, sondern eine Verteilung von  $\tau_{\text{Transfer}}$  vorliegen muss. Auch wenn die genaue Verteilung unbekannt ist, bewährte sich bei ähnlichen Messungen die Beschreibung des Energietransfers mit einer gestreckten Exponentialfunktion der Form [185]:

$$A(t) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{transfer}}}\right)^z + A_{\text{offset}} \quad (4.5)$$

$A_0$  bezeichnet die Anfangsamplitude bei  $t = 0$ ,  $A_{\text{offset}}$  den Offset der Kurve<sup>32</sup>, und  $z \in [0,1]$  gibt die Breite der Verteilung an. Für  $z = 1$  ergibt sich der Spezialfall eines monoexponentiellen Zerfalls. Je kleiner  $z$  wird, desto breiter die Verteilung der Transferzeiten in den einzelnen Molekülen.

<sup>31</sup> Das deutlich geringere  $\Delta OD$ -Signal im Vergleich zu Abbildung 4.5(a) ist auf die geringere Konzentration der Moleküle in der Probenlösung zurückzuführen.

<sup>32</sup> Ein Offset liegt beispielsweise beim Kurvenverlauf des Oligomers vor, wenn bereits vor der Messung eine Photobleichung der Bodipy-Farbstoffe eingetreten ist, und dementsprechend kein Energietransfer stattfinden kann.



**Abbildung 4.6:** Gefittete Amplitudenverläufe (blaue Kurven) der Oligomere in den unterschiedlichen Molekülsystemen. In den Graphen sind jeweils  $\tau_{transfer}$  und z-Wert, sowie deren Standardfehler angegeben. Die gleichen Werte werden verwendet, um den betragsmäßigen Anstieg der Amplituden der Bodipy-Farbstoffe (grüne bzw. rote Kurven) anzupassen.

In Abbildung 4.6 wird der betragsmäßige Abfall der Amplitude ( $A$ ) des Oligomers mit Formel (4.5) für die einzelnen Molekülsysteme angefitet (blaue Linie). Für  $\mathbf{8}_{grün}$  (links oben) ergibt sich eine Transferzeit von  $13,8 \pm 0,3$  ps und ein z-Wert von  $0,553 \pm 0,011$ . Durch den Energietransfer kommt es zur betragsmäßigen Erhöhung der Amplitude des grünen Farbstoffs. Der Anstieg kann mit dem gleichen  $\tau_{transfer}$ - und z-Wert angefitet werden (grüne Linie). Das Vorgehen zur Ermittlung von  $\tau_{transfer}$  bei  $\mathbf{8}_{rot}$  geschieht analog zu  $\mathbf{8}_{grün}$ . Einzig die spektrale Position des Maximums von GSB bzw. SE des Farbstoffs ist zu ca. 650 nm verschoben. In  $\mathbf{8}_{rot}$  (links unten) wurde die gleiche Transferzeit ( $\tau_{Transfer} = 13,8 \pm 1,1$  ps) gemessen wie in  $\mathbf{8}_{grün}$ . Auch die Breite der Verteilung von  $\tau_{Transfer}$  ist mit  $z = 0,520 \pm 0,045$  ähnlich. Durch Verkürzung des Oligomers auf vier Monomereinheiten läuft der Energietransfer um ca. eine Größenordnung schneller ab. In  $\mathbf{4}_{grün}$  ist  $\tau_{Transfer} = 1,14 \pm 0,03$  ps und in  $\mathbf{4}_{rot}$  ist  $\tau_{Transfer} = 1,28 \pm 0,37$  ps. Der Unterschied zwischen beiden Werten liegt innerhalb des Standardfehlers. Wie beim längeren Oligomer ist die Transferzeit zum grünen bzw. roten

Farbstoff auch hier praktisch identisch. Die  $z$ -Werte liegen für beide Molekülsysteme in einem ähnlichen Bereich. Abschließend lässt sich feststellen, dass es bezüglich der Energietransferzeit keinen signifikanten Unterschied zwischen grünem und rotem Farbstoff gibt, einzig die Oligomerlänge spielt eine Rolle.

### 4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

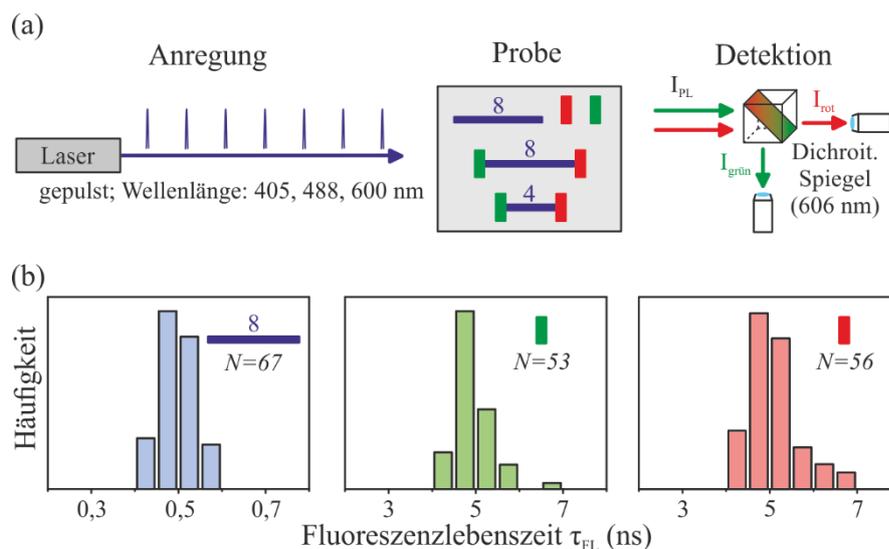
Die Berechnung der Energietransferverhältnisse ( $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$ ) in Kapitel 4.1.1 hat gezeigt, dass es im Akzeptor-Donor-Akzeptor-Komplex  $\mathbf{4}_{ADA}$  eine Tendenz des Energietransfers hin zum roten Farbstoff gibt ( $f_{grün/rot}^{ET\ 4} = 0,42 \pm 0,05$ ), wohingegen bei  $\mathbf{8}_{ADA}$  das Energietransferverhältnis ausgeglichen ist ( $f_{grün/rot}^{ET\ 8} = 0,49 \pm 0,05$ ). Für die Berechnung des Energietransferverhältnisses wurde die Quantenausbeute der Bodipy-Farbstoffe und FRET vom grünen zum roten Farbstoff berücksichtigt. Dennoch gibt es Faktoren bei dieser Messung, die nur schwer einschätzbar sind. Zum einen die direkte Anregung der Farbstoffe: Ein Blick auf die Absorptionsspektren  $\mathbf{4}_{ADA}$  und  $\mathbf{8}_{ADA}$  zeigt, dass die Absorption des Oligomers bei 405 nm dominiert (siehe Abbildung 4.2(b)). Eine geringe Anregung der Farbstoffe kann aber nicht ausgeschlossen werden, da deren Absorption bei 405 nm nicht vollständig verschwindet (siehe Abbildung 4.2(a)). Zum anderen ist aus den Ensemblemessungen nicht ersichtlich, ob alle Bodipy-Farbstoffe photoaktiv sind. Ist bei mehr Molekülen der grüne Bodipy-Farbstoff durch photochemische Reaktionen ausgebleicht, d. h. er kann keine Photonen absorbieren und emittieren, kann sich daraus ein Übergewicht des Energietransfers hin zum roten Farbstoff ergeben. Diese Faktoren könnten erklären, warum für  $\mathbf{4}_{ADA}$  der Energietransfer zum roten Farbstoff wahrscheinlicher erscheint.

Deshalb wurde neben dem Energietransferverhältnis ( $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$ ) auch die Energietransferzeit ( $\tau_{transfer}$ ) gemessen. Dazu wurden Moleküle betrachtet, die an beiden Enden denselben Farbstoff besitzen ( $\mathbf{4}_{grün}$  und  $\mathbf{8}_{grün}$  bzw.  $\mathbf{4}_{rot}$  und  $\mathbf{8}_{rot}$ ). Ist die Transferzeit für die Oligomere mit grünen und roten Endgruppen dieselbe, so ist auch der Energietransfer zu den verschiedenen Farbstoffen in  $\mathbf{4}_{ADA}$  und  $\mathbf{8}_{ADA}$  gleich wahrscheinlich. Wie Anrege-Abfrage-Experimente der einzelnen Molekül-Systeme zeigen (siehe Abbildung 4.6), sind die Energietransferzeiten innerhalb des Standardfehlers identisch. Der Energietransfer zu den beiden Bodipy-Farbstoffen ist dementsprechend gleich wahrscheinlich trotz der spektralen Unterschiede beider Farbstoffe.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Theorie von Förster. Die Energietransferrate bzw. Energietransferzeit hängt bei FRET vom spektralen Überlapp der Donor-Emission mit der Akzeptor-Absorption ab. Bei zwei spektral unterschiedlichen Farbstoffen müssten sich die Energietransferwahrscheinlichkeiten unterscheiden. Da dies hier nicht der Fall ist, ist Försters Theorie einer schwachen Dipol-Dipol-Kopplung nicht anwendbar. Da Donor und Akzeptor direkt kovalent verbunden sind, kann die Energie auch ohne Dipol-Dipol-Wechselwirkung über die chemische Bindung zwischen beiden transferiert werden [186]. Simulationen an ähnlichen Systemen zeigten, dass das Elektron zuerst über die kovalente Bindung auf den Bodipy-Akzeptor übertragen wird und es daher einen Zwischenzustand gibt, bei dem Elektron und Loch auf Akzeptor und Donor aufgeteilt sind. Innerhalb kurzer Zeit folgt das Loch und das Exziton ist auf dem Bodipy-Akzeptor lokalisiert [187,188]. Dieser Energietransfermechanismus ist nicht auf einen Überlapp der Spektren angewiesen. In Anwesenheit zweier Akzeptor-Farbstoffe, auf dem das Exziton auf diese Weise übertragen werden kann, ist es von Bedeutung, an welcher Position auf dem Oligomer das Exziton lokalisiert. Dieses System eignet sich also gut, um die Lokalisierung des Exzitons auf dem Oligomer näher zu untersuchen.

## 4.2 Emissionscharakteristik auf Einzelmolekülebene

Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, ist in Ensemblemessungen der Energietransfer zu beiden Farbstoffen gleich wahrscheinlich. Diese Aussage gilt aber nur als Durchschnittswert über viele Moleküle. Ob die Aussage auch auf einzelne Moleküle zutrifft, kann anhand der bisherigen Messungen nicht beantwortet werden. So könnte eine explizite Symmetriebrechung infolge einer Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation das Energietransferverhältnis in einzelnen Oligomeren ändern. Da die Symmetriebrechung in jedem Molekül unterschiedlich sein kann, ist auch das Energietransferverhältnis, das die Symmetriebrechung sichtbar macht, in jedem Molekül anders. Deshalb wurden mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie die Emissionseigenschaften isolierter Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle untersucht.



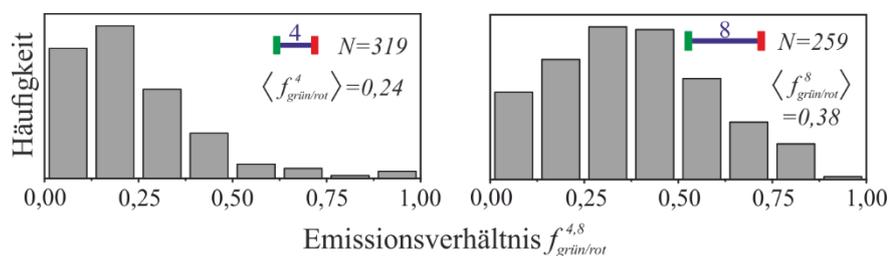
**Abbildung 4.7:** (a) Schematischer Aufbau der Einzelmolekülspektroskopie-Experimente. Abhängig von der Probe werden Laser mit unterschiedlicher Wellenlänge (405, 488 oder 600 nm) für die Anregung verwendet. Falls nicht anders angegeben, wird bei der Detektion der Moleküle ein dichroitischer Spiegel mit einer Filterkante von 606 nm benutzt. Dadurch wird die Fluoreszenz der beiden Farbstoffe auf unterschiedliche Detektoren (APDs) gelenkt. (b) Histogramme der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) von  $N$  Molekülen des Oligomers, des grünen und des roten Farbstoffs.

In Abbildung 4.7(a) ist schematisch der Aufbau zu sehen, der für diese Messungen verwendet wurde. Je nachdem, welcher Bestandteil des Systems (Oligomer, grüner oder roter Bodipy-Farbstoff) angeregt werden soll, werden gepulste, zirkular polarisierte Laser mit unterschiedlichen Wellenlängen (405 nm, 488 nm, 600 nm) benutzt. Bei der Detektion des Fluoreszenzsignals wird ein dichroitischer Spiegel (Filterkante: 606 nm) als Strahlteiler verwendet, der die Emission des grünen und roten Farbstoffs auf unterschiedliche Detektoren lenkt. Die Fluoreszenz des Oligomers trifft auf denselben Detektor wie die des grünen Farbstoffs. Eine Unterscheidung zwischen Oligomer- und Bodipy-Emission ist über die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) möglich. In Abbildung 4.7(b) sind Histogramme über  $\tau_{FL}$  zu sehen. Für das Oligomer mit einer Länge von ca. 8 nm (ohne Farbstoffe an den Enden) ist  $\tau_{FL}$  zwischen 0,4 ns und 0,6 ns. Die Fluoreszenzlebenszeit der einzelnen Farbstoffe ist ca. eine Größenordnung höher (zwischen 4 ns und 7 ns). Da sich  $\tau_{FL}$  des Oligomers und des grünen Farbstoffs, die auf den gleichen Detektor treffen, in den Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen so deutlich

unterscheidet, kann leicht festgestellt werden, ob das Oligomer oder der grüne Farbstoff emittiert. Um die Interpretation der Ergebnisse zu vereinfachen, werden in den folgenden Kapiteln nur Moleküle betrachtet, bei denen ein sehr guter Energietransfer zu den Farbstoffen vorliegt und die keine Oligomer-Emission zeigen.

#### 4.2.1 Bestimmung des Energietransferverhältnisses für einzelne Moleküle

Mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie kann das Emissionsverhältnis ( $f_{grün/rot}^{4,8}$ ) (vgl. Formel (4.1)) einzelner  $\mathbf{4}_{ADA}$ - und  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Moleküle bestimmt werden. Abbildung 4.8 zeigt Histogramme über  $f_{grün/rot}^{4,8}$  von 319  $\mathbf{4}_{ADA}$ - bzw. 259  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Molekülen. Der Mittelwert der Histogramme ( $\langle f_{grün/rot}^4 \rangle = 0,24$  bzw.  $\langle f_{grün/rot}^8 \rangle = 0,38$ ) stimmt gut mit den Werten der Ensemblemessungen in Lösung (0,23 für  $\mathbf{4}_{ADA}$ ; 0,31 für  $\mathbf{8}_{ADA}$ ) überein. In den Histogrammen ist erkennbar, dass eine starke Streuung des Emissionsverhältnisses von Molekül zu Molekül vorliegt.



**Abbildung 4.8:** Emissionsverhältnis ( $f_{grün/rot}^{4,8}$ ) von  $N$   $\mathbf{4}_{ADA}$ - und  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Molekülen. Die Mittelwerte ( $\langle f_{grün/rot}^4 \rangle = 0,24$  und  $\langle f_{grün/rot}^8 \rangle = 0,38$ ) zeigen, dass die Dominanz der roten Farbstoff-Emission für das längere Oligomer schwächer wird.

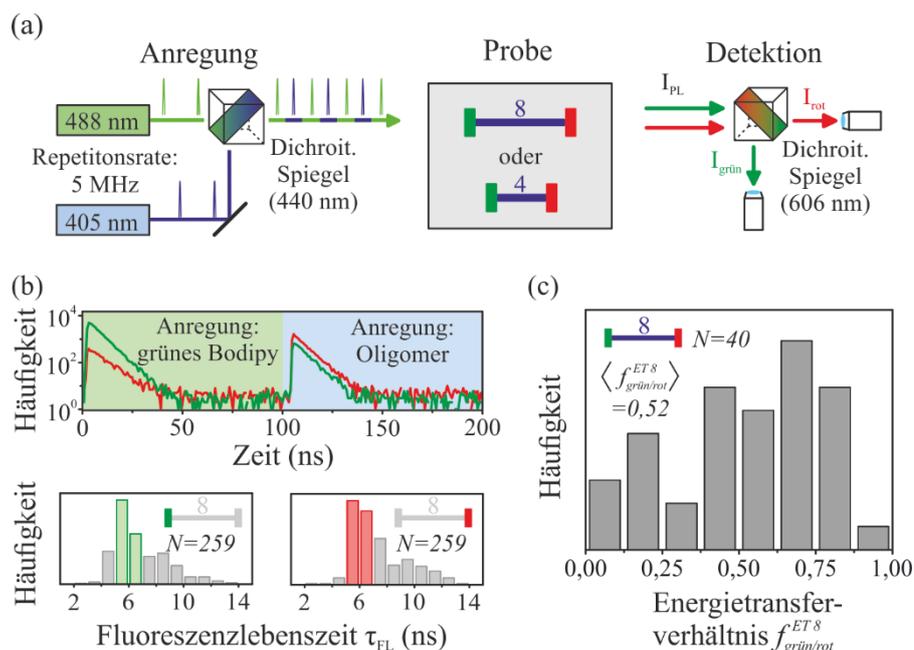
Auf Einzelmolekülebene ist es, anders als in Ensemblemessungen, schwierig, vom Emissionsverhältnis ( $f_{grün/rot}^{4,8}$ ) auf das Energietransferverhältnis ( $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$ ) zu schließen. Wie in Kapitel 4.1.1 ausgeführt wurde, muss dazu die Quantenausbeute der einzelnen Farbstoffe und FRET vom grünen zum roten Farbstoff berücksichtigt werden. Eine genaue Bestimmung beider Größen ist für einzelne Moleküle nicht möglich.

Für einen Teil der gemessenen Moleküle kann jedoch eine verlässliche Einschätzung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$  gegeben werden. Dazu werden die Moleküle abwechselnd mit Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge angeregt [189]. Die Umsetzung dieser Methode (kurz: PIE<sup>33</sup>) ist schematisch in Abbildung 4.9(a) dargestellt. Für die Anregung der Moleküle werden zwei Laser (405 nm und 488 nm) verwendet, die beide eine Repetitionsrate von 5 MHz haben. Da beide Laser vom selben Modul (PDL 828 Sepia II mit Oszillator Modul, PicoQuant) angesteuert werden, kann ein fester zeitlicher Abstand zwischen den Pulsen eingestellt werden. Mit einem dichroitischen Spiegel (Filterkante: 440 nm) werden die Strahlengänge beider Laser übereinandergelegt. Ziel dieses Aufbaus ist es, abwechselnd das Oligomer mit 405 nm und den grünen Farbstoff mit 488 nm anzuregen.

Der zeitliche Abfall der Fluoreszenz ist in Abbildung 4.9(b) an einem **8**<sub>ADA</sub>-Molekül zu sehen. In den ersten 100 ns wird die Fluoreszenz nach Anregung des grünen Bodipy-Farbstoffs detektiert. Daraus kann die FRET-Effizienz abgeschätzt werden. FRET verändert neben dem Emissionsverhältnis der Farbstoffe auch die Quantenausbeute des grünen Farbstoffs. Um diese Einflüsse zu minimieren, werden im Weiteren nur Moleküle betrachtet, bei dem das Verhältnis  $\frac{N_{rot}^{488}}{N_{grün}^{488}} < 0,3$  ist. Da fast alle **4**<sub>ADA</sub>-Moleküle einen effizienteren Energietransfer zeigen, wird die Bestimmung des Transferverhältnisses nur für **8**<sub>ADA</sub> durchgeführt.

---

<sup>33</sup> Engl.: Pulsed Interleaved Excitation



**Abbildung 4.9:** (a) Schematischer Versuchsaufbau für PIE-Messungen. Zwei Laser, die entweder das Oligomer (405 nm) oder die grüne Bodipy-Endgruppe (488 nm) anregen, werden mit einem dichroitischen Spiegel (440 nm) überlagert. Die Moleküle von  $4_{ADA}$  und  $8_{ADA}$  werden mit beiden Lasern angeregt und die Emission des grünen und roten Farbstoffs wird auf zwei unterschiedlichen Detektoren gemessen. (b) Ablauf zur Bestimmung des Energietransferverhältnisses ( $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$ ) von  $8_{ADA}$ . Durch Analyse des Fluoreszenzabfalls nach Anregung des grünen Farbstoffs (0 ns – 100 ns), kann bestimmt werden, wie effizient FRET vom grünen zum roten Farbstoff ist. Um den Einfluss von FRET zu minimieren, werden nur Moleküle zur Bestimmung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  in Betracht gezogen, bei denen  $\frac{N_{rot}^{488}}{N_{grün}^{488}} < 0,3$  ist. Der untere Teil zeigt die Verteilung von  $\tau_{FL}$  für beide Bodipy-Farbstoffe. Es werden nur Moleküle verwendet, bei denen beide Farbstoffe ungefähr die gleiche Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) zeigen (5 ns – 7 ns), und die somit ähnliche Quantenausbeuten besitzen [190]. (c)  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  für  $N=40$  Moleküle, die unter die Kriterien von (b) fallen. Der Mittelwert ( $\langle f_{grün/rot}^{ET\ 8} \rangle = 0,52$ ) ist ähnlich zu dem Wert aus den Ensemblemessungen (0,49). Es ist eine starke Streuung zwischen den einzelnen Molekülen zu beobachten.

Marina K. Kuimova *et al.* zeigten, dass die Quantenausbeute der Bodipy-Farbstoffe anhand ihrer Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) abgeschätzt werden kann, d. h. Moleküle mit vergleichbaren Fluoreszenzlebenszeiten haben ähnliche Quantenausbeuten [190]. Wie in den Histogrammen von  $\tau_{FL}$  im unteren Teil von Abbildung 4.9(b) zu sehen ist, streut  $\tau_{FL}$  stark. Es werden für die Bestimmung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  nur Moleküle mit ähnlicher Fluoreszenzlebenszeit (5 ns – 7 ns, farblich hervorgehoben) betrachtet. Für diese Moleküle wird angenommen, dass die Quantenausbeuten beider Farbstoffe vergleichbar sind. Mit dieser Annahme und unter Berücksichtigung von FRET zwischen grünem und rotem Farbstoff kann  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  für  $\mathbf{8}_{ADA}$  abgeschätzt werden mit:

$$f_{grün/rot}^{ET\ 8} = \frac{\frac{N_{rot}^{488}}{N_{grün}^{488}} \cdot N_{grün}^{405} + N_{grün}^{405}}{N_{grün}^{405} + N_{rot}^{405}} \quad (4.6)$$

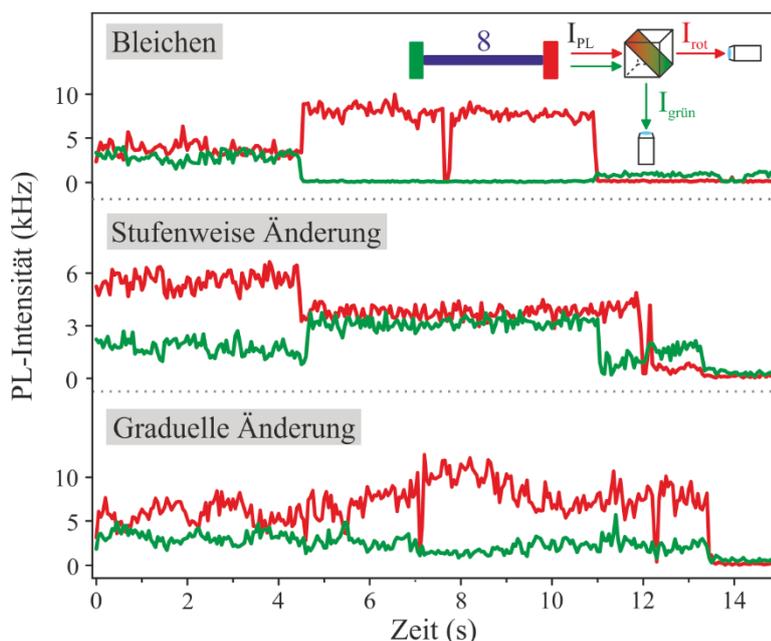
In Abbildung 4.9(c) ist die Verteilung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  für  $N=40$   $\mathbf{8}_{ADA}$ -Moleküle zu sehen. Die Messung zeigt, dass bei einigen Molekülen der Energietransfer fast ausschließlich zu einem der Farbstoffe hin stattfindet. Der Mittelwert über alle Moleküle ( $\langle f_{grün/rot}^{ET\ 8} \rangle = 0,52$ ) ist hingegen nahe an dem Wert der Ensemblemessung (0,49) aus Kapitel 4.1.1, und unterstützt die Aussage, dass es im Mittel keine Präferenz des Energietransfers zu einem der beiden Farbstoffe gibt.

## 4.2.2 Zeitliche Dynamik des Energietransfers

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass man aus dem Emissionsverhältnis der beiden Farbstoff-Endgruppen ( $f_{grün/rot}^8$ ) das Energietransferverhältnis ( $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$ ) abschätzen kann. Zur Bestimmung von  $f_{grün/rot}^8$  wurde die PL-Intensität der beiden Bodipy-Farbstoffmoleküle über die Zeit aufaddiert, bis eine Photobleichung bei einem der Farbstoffe auftrat. Eine PL-Intensitätsspur eines  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Moleküls ist exemplarisch im oberen Teil von Abbildung 4.10 gezeigt. Zu Beginn emittieren beide Bodipy-Moleküle mit ähnlicher PL-Intensität. Nach ca. 4,5 s kommt es zum Photobleichen des grünen Farbstoffs. Als Folge lässt sich beobachten, dass der Energietransfer nun ausschließlich zum roten Farbstoff erfolgt.

Eine Änderung von  $f_{grün/rot}^{4,8}$  und somit von  $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$  kann auch ohne das Bleichen eines Farbstoffs auftreten. Ein Beispiel dafür ist in der mittleren PL-Intensitätsspur in Abbildung 4.10 zu sehen: Nach ca. 4,5 s kommt es zu einem Anstieg der grünen

Emission und gleichzeitig zu einem Abfall der roten Emission. Beide Intensitätskanäle sind antikorreliert. Diese Antikorrelation kann als diskreter Sprung beobachtet werden, aber auch als graduelle Änderung, wie im unteren Teil von Abbildung 4.10 zu sehen ist. Vor allem in dieser PL-Spur wird der Vergleich des Systems mit einer Exzitonen-Wippe deutlich: Die Emission und somit der Energietransfer „wippt“ zwischen den Farbstoffen hin und her.



**Abbildung 4.10:** Variation der Energietransferwege zu den Farbstoffen in einzelnen  $\delta_{ADA}$ -Molekülen. Eine Änderung kann durch das Photobleichen eines Farbstoffes erfolgen. Auch ohne Bleichen kann sich das Energietransferverhältnis stufenweise oder graduell verändern.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, werden die PL-Intensitätsfluktuationen des grünen und roten Detektionskanals mithilfe der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie näher charakterisiert. Bei dieser Spektroskopiemethode wird das detektierte Signal der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle mit einer Kreuzkorrelation ( $g_{\text{kreuz}}^{(2)}$ ) analysiert:

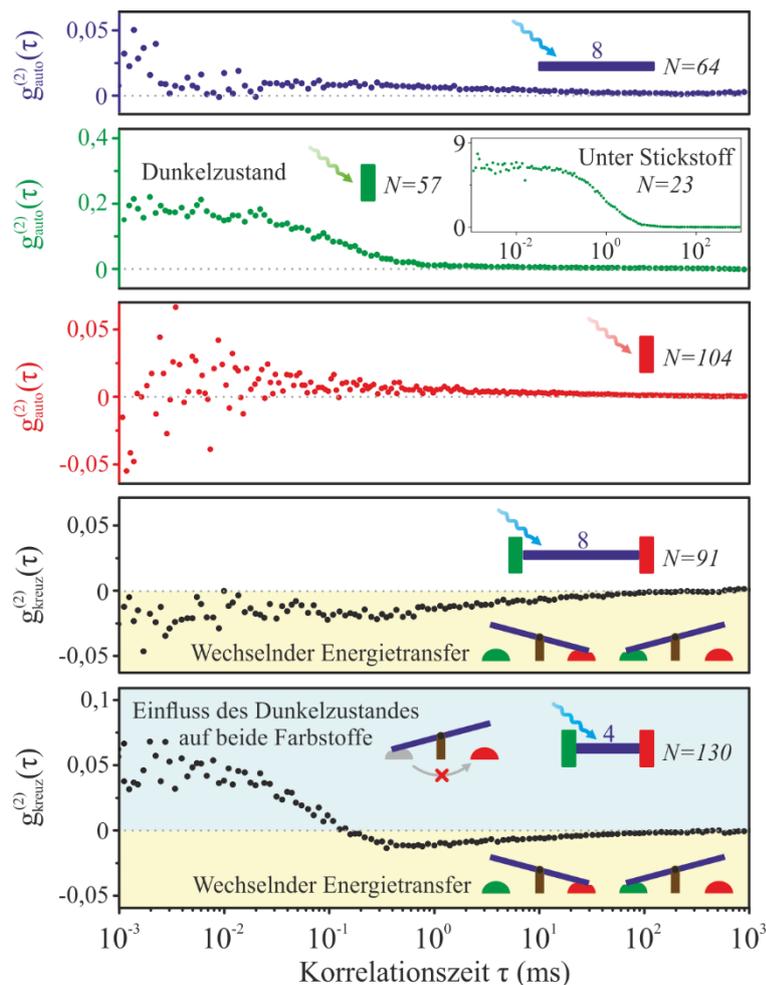
$$g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_{\text{rot}}(t) \cdot I_{\text{grün}}(t + \tau) \rangle}{\langle I_{\text{rot}}(t) \rangle \cdot \langle I_{\text{grün}}(t) \rangle} - 1 \quad (4.7)$$

Korreliert man einen PL-Intensitätskanal mit sich selbst, spricht man hingegen von einer Autokorrelation ( $g_{auto}^{(2)}(\tau)$ ). Um den Verlauf von  $g_{kreuz}^{(2)}(\tau)$  besser zu verstehen, werden zuerst die Autokorrelationen der einzelnen Bestandteile von  $\mathbf{8}_{ADA}$  gemessen. Die entsprechenden Korrelationsverläufe sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Die Moleküle wurden unter Luft gemessen. Da einzelne Moleküle kein ausreichendes Signal für eine aussagekräftige Analyse liefern, wird in der Abbildung der Median<sup>34</sup> von  $N$  Kurven des jeweiligen Moleküls betrachtet.

Die Messung zeigt, dass das Oligomer mit einer Länge von 8 nm nur eine sehr schwache positive Korrelation ab ca. 10 ms hat. Im Gegensatz zum Oligomer weist der grüne Bodipy-Farbstoff eine starke Amplitude unterhalb von 1 ms auf. Ein solcher Verlauf von  $g_{auto}^{(2)}$  wird meist durch einen Dunkelzustand verursacht [174]. Zusätzlich ist die Korrelationskurve unter einer Stickstoffatmosphäre gezeigt. Bei dieser Messung erhöht sich die Amplitude der Korrelation um ca. das 30-fache im Vergleich zu Luft. Der rote Bodipy-Farbstoff hat hingegen einen flachen Korrelationsverlauf. Entscheidend ist, dass weder für das Oligomer noch für die beiden Farbstoffe eine negative Amplitude zu beobachten ist.

---

<sup>34</sup> Der Median ist die Mitte eines nach der Größe geordneten Datensatzes an Messpunkten. Im Gegensatz zum Mittelwert ist er unempfindlicher gegenüber Extremwerten. Da die Korrelationskurve in einzelnen Molekülen aufgrund des begrenzten PL-Signals für bestimmte Zeiten sehr hoch werden kann, wird der Median statt des Mittelwerts verwendet.



**Abbildung 4.11:** Verlauf der Korrelationskurven der einzelnen Bestandteile von  $\delta_{ADA}$ , von  $\delta_{ADA}$  selbst und von  $4_{ADA}$ . Die Messungen wurden unter Luft durchgeführt. Für das Oligomer bzw. den grünen/roten Bodipy-Farbstoff wird nur ein Detektionskanal verwendet und daraus die Autokorrelation  $g_{auto}^{(2)}$  dieses Kanals berechnet. Zusätzlich wird beim grünen Bodipy-Farbstoff die Korrelationskurve unter einer Stickstoffatmosphäre gezeigt. Für die Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle wird eine Kreuzkorrelation  $g_{krenz}^{(2)}$  zwischen grünem und rotem Detektionskanal durchgeführt. Die gezeigten Korrelationen sind jeweils der Median aus  $N$  Messungen an verschiedenen Molekülen.

Eine negative Amplitude der Kreuzkorrelation zwischen grüner und roter Fluoreszenz ist bei  $\delta_{ADA}$  unter ca. 50 ms zu beobachten. Diese Antikorrelation zwischen beiden Kanälen repräsentiert die gegenläufige Änderung der beiden Detektionskanäle, wie sie in den

Beispielspuren in Abbildung 4.10 zu sehen ist. Eine Antikorrelation ist auch in  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  vorhanden. Wie bei  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  beginnt sie ab einer Zeit von ca. 50 ms. Im Gegensatz zu  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  bleibt die Korrelation in  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  nicht negativ. Ab ca. 0,1 ms ist eine positive Korrelation zu sehen. Dies ist der gleiche Zeitpunkt, bei dem die Korrelationsamplitude des grünen Bodipy-Farbstoffs beginnt. Somit liegt nahe, dass der Dunkelzustand des grünen Farbstoffs für die positive Amplitude verantwortlich ist.

### 4.2.3 Diskussion der Ergebnisse

In Kapitel 4.2.1 wurde das Energietransferverhältnis auf Einzelmolekülebene betrachtet. Der Mittelwert des Energietransferverhältnisses ist für  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  bei  $\langle f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8} \rangle = 0,52$ . Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass im Durchschnitt der Energietransfer zum roten und grünen Farbstoff gleich wahrscheinlich ist. Wie in Abbildung 4.9(c) zu sehen ist, gibt es allerdings eine große Variation zwischen den einzelnen Molekülen: Im Experiment konnten Werte zwischen 0 und 1 beobachtet werden. Dies zeigt, dass sowohl spontane als auch explizite Symmetriebrechung in diesem Akzeptor-Donor-Akzeptor-System vorliegen. Der Wert von  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8}$  gibt für die einzelnen Moleküle einen Hinweis darauf, welche Art der Symmetriebrechung dominiert: Bei Molekülen mit  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8} \approx 0,5$  ist der Energietransfer nicht-deterministisch und wird durch spontane Symmetriebrechung verursacht. Bei Molekülen mit  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8}$  nahe 0 (nur Energietransfer zum roten Farbstoff) oder 1 (nur Energietransfer zum grünen Farbstoff) ist der Transferweg schon vor der Anregung des Oligomers festgelegt. Es liegt eine explizite Symmetriebrechung vor. Viele Moleküle haben  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8}$ -Werte zwischen diesen Extremen. In diesen Molekülen liegen beide Arten der Symmetriebrechung mit unterschiedlicher Ausprägung vor.

Außerdem konnte bei der Auswertung von  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 8}$  festgestellt werden, dass das Energietransferverhältnis nicht zeitlich konstant bleibt. Naheliegend ist, dass es zu einer Änderung kommt, wenn eine Photobleichung bei einem der Farbstoffe auftritt: Es kann kein Energietransfer mehr stattfinden und die gesamte Energie wird auf den anderen Farbstoff übertragen. Aber eine Variation von  $f_{\text{grün/rot}}^{\text{ET } 4,8}$  kann auch vorliegen, ohne dass ein Farbstoff bleicht. Die Art der Änderung ist von Molekül zu Molekül unterschiedlich und kann stufenweise oder graduell auftreten (siehe Abbildung 4.10). Die Ursachen für eine solche Veränderung können vielfältig sein: Änderungen in der Umgebung oder die Entstehung eines chemischen Defekts auf dem Oligomer, der die  $\pi$ -Konjugation verändert. Die Moleküle sind in der PMMA-Matrix soweit immobilisiert, dass eine

Diffusion unmöglich ist, aber leichte Morphologie-Änderungen der Moleküle sind nicht auszuschließen. Diese können die  $\pi$ -Konjugation und damit die Exzitonlokalisierung beeinflussen und somit zu einer Abwandlung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 4,8}$  führen.

Wie in den Beispielspuren zu sehen ist, kann die zeitliche Variation des Energietransferverhältnisses von Molekül zu Molekül sehr unterschiedlich sein. Um die typische Zeit der Änderung zu ermitteln, wurden  $N$  Moleküle mithilfe der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie untersucht. Für jedes Molekül wurde eine Auto- ( $g_{auto}^{(2)}(\tau)$ ) oder Kreuzkorrelation ( $g_{kreuz}^{(2)}(\tau)$ ) der Intensitätsfluktuationen des PL-Signals durchgeführt und anschließend der Median der einzelnen zeitlichen Verläufe berechnet (siehe Abbildung 4.11). Von den Bestandteilen der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme hat nur der grüne Bodipy-Farbstoff eine nennenswerte positive Korrelationsamplitude. Ein Vergleich der Amplitude des Farbstoffs unter einer Stickstoffatmosphäre zeigt, dass die Amplitude bei der Anwesenheit von Sauerstoff deutlich verringert wird. Dies ist typisch für einen Triplett-Zustand<sup>35</sup> [95,96]. Das Löschen des Triplets scheint im Oligomer und roten Farbstoff noch effizienter zu sein, in beiden Fällen ist ein flacher Korrelationsverlauf zu sehen. Weder für das Oligomer noch für die Farbstoffe zeigt sich eine negative Korrelationsamplitude. Eine solche Korrelation ist nur in den Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systemen zu beobachten und wird durch die zeitliche Änderung des Energietransferverhältnisses verursacht. Anschaulich „wippt“ der Transfer von einem Farbstoff zum anderen. Dies führt bei einer Abnahme der Emission eines Farbstoffs zu einer gleichzeitigen Zunahme der Emission des anderen Farbstoffs. Diese Antikorrelation zwischen beiden Intensitätskanälen führt daher zu einer negativen Amplitude in  $g_{kreuz}^{(2)}(\tau)$ . In **8**<sub>ADA</sub> liegt der Anstieg der negativen Amplitude im Millisekundenbereich. Daraus folgt, dass das „Wippen“ der Moleküle im Mittel in diesem Zeitbereich stattfindet.

Für **4**<sub>ADA</sub> ist die gleiche Antikorrelation zu erkennen. Die zeitliche Änderung von  $f_{grün/rot}^{ET\ 4}$  bzw.  $f_{grün/rot}^{ET\ 8}$  wird nicht durch die unterschiedliche Länge des Oligomers beeinflusst. Außerdem signalisiert die Übereinstimmung der Antikorrelation, dass diese durch Variation des Energietransfers vom Oligomer zu den Farbstoffen verursacht wird. Eine weitere Erklärung wäre eine Veränderung der FRET-Effizienz vom grünen zum roten Farbstoff. Da in **4**<sub>ADA</sub> FRET sehr viel wahrscheinlicher auftritt als in **8**<sub>ADA</sub>, müssten

---

<sup>35</sup> Da molekularer Sauerstoff ( $O_2$ ) im Triplett-Grundzustand vorliegt, kann dieser durch Elektronenaustausch den angeregten Triplett-Zustand des Farbstoffs löschen und damit die Korrelationsamplitude senken.

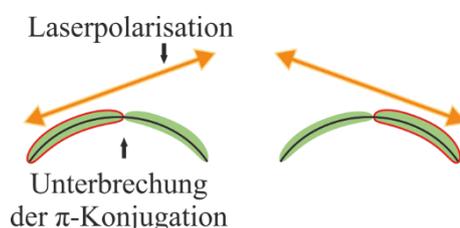
auch Änderungen deutlicher zu sehen sein. Da aber in beiden Systemen der Zeitbereich und die Größe der Antikorrelation identisch ist, ist FRET als Ursache des „Wippens“ auszuschließen. Als zusätzliches Merkmal von  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau)$  ist bei **4**<sub>ADA</sub> (im Gegensatz zu **8**<sub>ADA</sub>) unter 0,1 ms eine positive Korrelation zu sehen. Da der Triplet-Zustand des grünen Bodipy-Farbstoffs in einem ähnlichen Bereich auftritt, kann dieser als Ursache der positiven Korrelation gesehen werden. Geht der grüne Farbstoff in den Dunkelzustand, gibt es auch keinen FRET mehr zum roten Farbstoff. Als Folge dessen tritt nicht nur keine Emission des grünen Farbstoffs auf, sondern auch die Emission des roten Farbstoffs wird unterdrückt. Beide Emissionskanäle sind somit korreliert. Dies äußert sich in einer positiven Amplitude von  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau)$ . In **8**<sub>ADA</sub> ist diese Korrelation nicht zu sehen, da die FRET-Effizienz aufgrund des größeren Abstands zwischen grünem und rotem Bodipy-Farbstoff abnimmt. Im Durchschnitt ist in **8**<sub>ADA</sub> die FRET-Emission des roten Farbstoffs zu gering, um als positive Korrelation in  $g_{\text{kreuz}}^{(2)}(\tau)$  sichtbar zu sein.

Aus der Kreuzkorrelation von **8**<sub>ADA</sub> kann gefolgert werden, dass der Übergang des grünen Farbstoffs in einen Triplet-Zustand keine Änderung des Energietransferverhältnisses zur Folge hat. Für die Energietransferwahrscheinlichkeit scheint es keine Rolle zu spielen, ob sich das grüne Bodipy-Molekül im Singulett-Grundzustand oder im ersten angeregten Triplet-Zustand, d. h. dem Dunkelzustand, befindet. Anschaulich gesagt, ist es für das Oligomer nicht von Belang, in welchem Zustand sich die Farbstoffe befinden, solange sie die Energie des angeregten Oligomers aufnehmen können. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass auch die unterschiedlichen Energieniveaus der Bodipy-Farbstoffe keinen Einfluss auf den Energietransfer haben. Die Messung zeigt, dass der Energietransfer gleichermaßen zu dem Singulett- und dem Triplet-Zustand erfolgen kann.

### 4.3 Einfluss der Anregungspolarisation auf die Exzitonlokalisierung

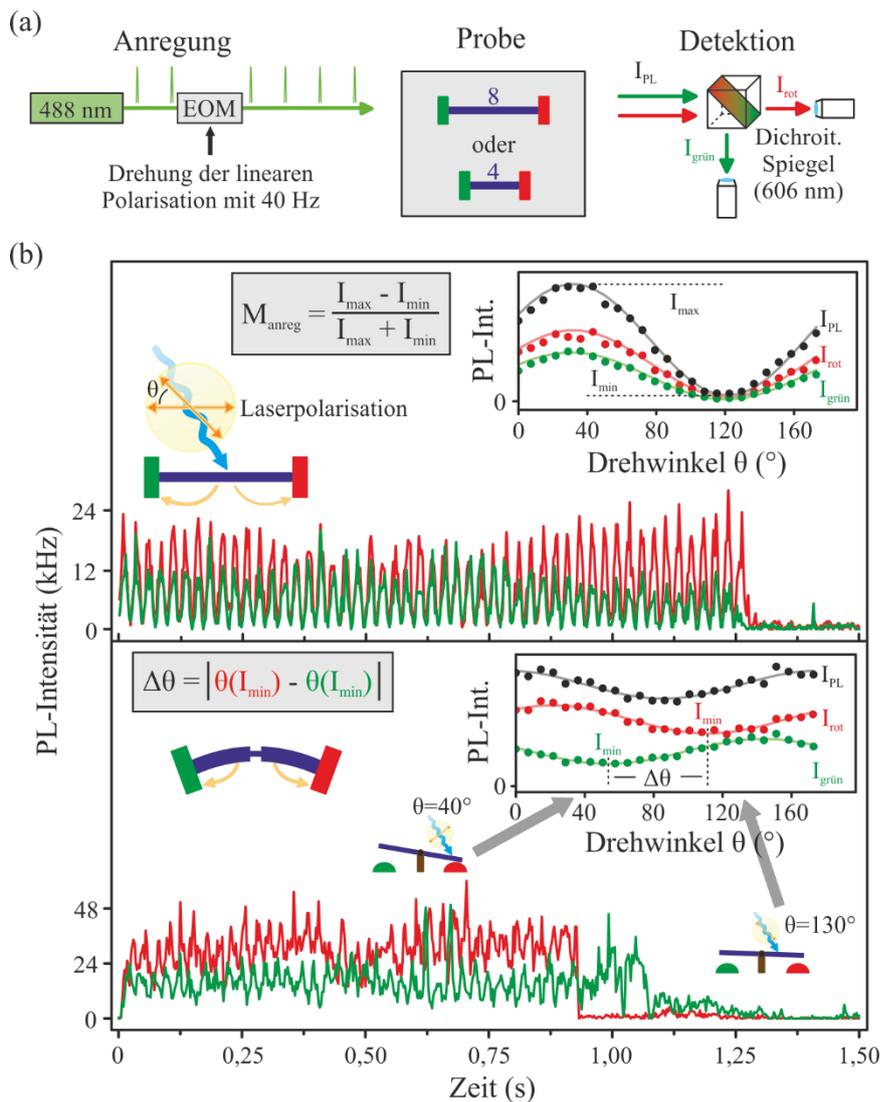
Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, erfolgt in vielen Molekülen sowohl spontane als auch explizite Symmetriebrechung. Bisher wurden die Oligomere dabei als lineare Strukturen betrachtet, aber sogar in relativ kurzen Oligomeren (< 10 nm) kann eine gewisse Unordnung der Struktur auftreten [140]. In gebogenen Oligomeren kann, anders als in

linearen, überprüft werden, ob eine explizite Symmetriebrechung durch Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation vorliegt. Dies wird möglich, indem die Polarisation des Anregungslasers gedreht wird. Liegen mehrere Chromophore in der gebogenen Struktur vor, beeinflusst die Änderung der Anregungspolarisation, welches der Chromophore angeregt wird (siehe rote Umrandung in Abbildung 4.12). Dies kann sich in den Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen auf das Energietransfer- bzw. das Emissionsverhältnis der beiden Farbstoffe auswirken. Voraussetzung dafür ist, dass der Energietransfer zu den Farbstoffen im gleichen Zeitbereich bzw. schneller stattfindet, als der Energietransfer zwischen den Chromophoren des Oligomers.



**Abbildung 4.12:** Lokalisierung des Exzitons (rote Umrandung) bei verschiedenen Laserpolarisationen der Anregung.

Der schematische Aufbau für dieses Experiment ist in Abbildung 4.13(a) zu sehen. Die Moleküle werden nicht mehr mit einem zirkular polarisierten Laser, sondern linear polarisiert angeregt. Ein elektro-optischer Modulator (EOM) dreht die Polarisation des Laserlichts 40-mal pro Sekunde. Wie in den vorherigen Messungen wird die Fluoreszenz der Moleküle mit einem dichroitischen Spiegel in zwei Detektionskanäle aufgeteilt. Ein Kanal detektiert den grünen, der andere den roten Farbstoff. In Abbildung 4.13(b) sind zwei Beispielspuren von  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Molekülen dargestellt. Im oberen Beispiel ist eine deutliche Modulation der PL-Intensität auf beiden Kanälen zu sehen. Um die Variation der Intensität mit dem Drehwinkel ( $\theta$ ) der Polarisation näher zu charakterisieren, werden die Einzelmodulationen aufaddiert (rechts oben). Aus der Modulation der Gesamtfluoreszenz ( $I_{PL}$ ) lässt sich die Anregungsmodulationstiefe ( $M_{anreg}$ ) bestimmen. Sie ist ein Maß für die Biegung des Oligomers: Für eine perfekt lineare Struktur ist  $M_{anreg} = 1$ . Absorbiert die Struktur aufgrund von Unordnung jede Laserpolarisation gleich gut, ist  $M_{anreg} = 0$ .



**Abbildung 4.13:** (a) Schematischer Versuchsaufbau. Mithilfe eines elektrooptischen Modulators (EOM) wird die Anregungspolarisation des Lasers 40-mal pro Sekunde gedreht. (b) Beispielspuren der PL-Intensität von zwei  $\delta_{ADA}$ -Molekülen. Die Charakterisierung der Intensitätsvariation erfolgt durch Summieren der einzelnen Modulationen der PL-Spur (rechts oben). Aus dem Verlauf der Gesamtintensität ( $I_{PL}$ ) kann die Anregungsmodulationstiefe ( $M_{anreg}$ ) berechnet werden. Diese gibt Aufschluss über die Ausrichtung des Oligomers. Der Unterschied ( $\Delta\theta$ ) in der Minimumposition  $\theta(I_{min})$  der beiden Kanäle zeigt, wie stark sich der Energietransfer von der Laserpolarisation beeinflussen lässt.

Die beiden Beispiele aus Abbildung 4.13(b) zeigen die Bandbreite der möglichen Morphologie: In einer Spur (oben) ist  $M_{anreg}$  nahe 1. Somit liegt in diesem Molekül ein lineares Oligomer vor. In der zweiten Spur (unten) ist hingegen nur eine schwache Modulation von  $I_{PL}$  zu beobachten. Dies deutet auf ein gebogenes Oligomer hin. Außerdem ist auffällig, dass sich bei diesem Molekül das Emissionsverhältnis mit dem Drehwinkel ( $\theta$ ) ändert. Bei  $\theta = 40^\circ$  dominiert die Emission des roten Farbstoffs, wohingegen bei  $\theta = 130^\circ$  die Emission fast ausgeglichen ist. Deutlich ist zu sehen, dass das Emissionsverhältnis und somit auch der Energietransfer von der Anregungspolarisation beeinflusst wird. Eine Observable, wie stark dieser Einfluss ist, bietet die unterschiedliche Position des Minimums ( $\theta(I_{min})$ ) der grünen und roten Intensitätsmodulation. Die Differenz aus beiden ( $\Delta\theta = |\theta(I_{min}^{rot}) - \theta(I_{min}^{grün})|$ ) geht gegen null, falls die Anregungspolarisation keinen Einfluss auf das Emissionsverhältnis hat, wie im Fall der oberen PL-Spur.

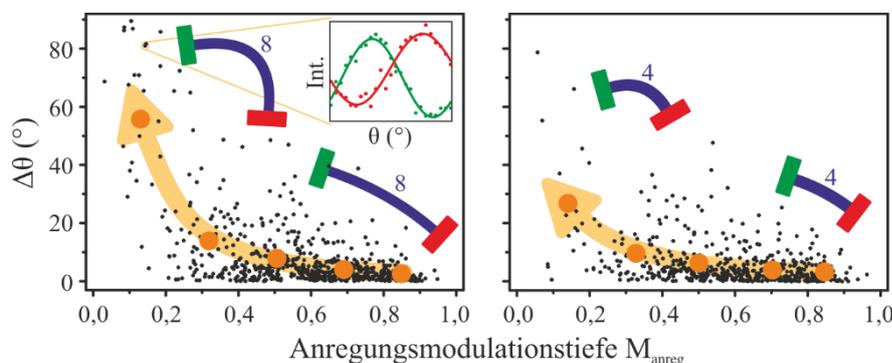
Die beiden Beispielspuren legen einen Zusammenhang zwischen der Anregungsmodulationstiefe ( $M_{anreg}$ ) und der Differenz der Minimumpositionen ( $\Delta\theta$ ) nahe. Um dies zu verifizieren, wird im nächsten Kapitel eine hohe Anzahl von Molekülen ( $N > 500$ ) gemessen und untersucht, ob eine Korrelation zwischen beiden Größen vorliegt.

### 4.3.1 Statistiken und Korrelationen der Observablen einzelner Moleküle

Um zu überprüfen, ob es eine Korrelation zwischen  $M_{anreg}$ , und somit der Form des Moleküls, und  $\Delta\theta$  gibt, werden 665 Moleküle von  $\mathbf{8}_{ADA}$  und 551 Moleküle von  $\mathbf{4}_{ADA}$  gemessen. Jedes Molekül wird, wie in Kapitel 4.3 vorgestellt, ausgewertet und sowohl  $M_{anreg}$  als auch  $\Delta\theta$  bestimmt. Das Ergebnis ist für beide Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme in Abbildung 4.14 zu sehen, wobei jeder schwarze Punkt ein Molekül repräsentiert. Die orangen Punkte zeigen die durchschnittliche Modulationstiefe ( $\langle M_{anreg} \rangle$ ) und die Differenz der Minimumpositionen ( $\langle \Delta\theta \rangle$ ), gemittelt in  $M_{anreg}$ -Intervallen mit einer Breite von 0,2.

In beiden Molekülsystemen ist der Großteil der Moleküle schwach gebogen mit  $M_{anreg}$ -Werten zwischen 0,5 und 1. Gleichzeitig kann die Emission in den meisten Molekülen so gut wie nicht beeinflusst werden ( $\Delta\theta < 5^\circ$ ). In Molekülen, die eine größere Verbiegung zeigen (niedrige  $M_{anreg}$ -Werte), steigt  $\langle \Delta\theta \rangle$  stark an. Bei Molekülen mit einem  $M_{anreg}$ -

Wert zwischen 0 und 0,2 ist  $\langle \Delta\theta \rangle = 55^\circ$  ( $\mathbf{8}_{ADA}$ ) bzw.  $\langle \Delta\theta \rangle = 28^\circ$  ( $\mathbf{4}_{ADA}$ ). Wie die orangen Punkte in Abbildung 4.14 zeigen, gibt es eine deutliche Korrelation zwischen niedrigen  $M_{anreg}$ -Werten und hohen  $\Delta\theta$ -Werten.

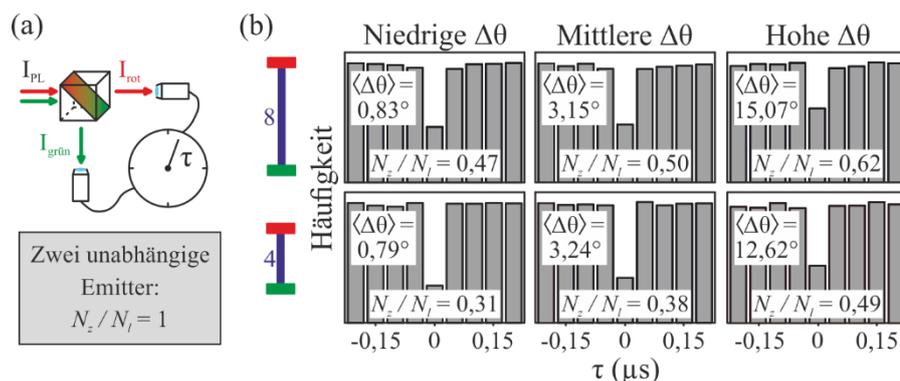


**Abbildung 4.14:** Korrelation zwischen der Biegung des Oligomers, die durch die Anregungsmodulationstiefe ( $M_{anreg}$ ) dargestellt wird, und der Differenz der Winkel des Anregungslasers ( $\Delta\theta$ ), bei denen das Minimum der grünen bzw. roten Emission auftritt. Für die Korrelation wurden 665 Moleküle von  $\mathbf{8}_{ADA}$  und 551 Moleküle von  $\mathbf{4}_{ADA}$  gemessen. Die Durchschnittswerte der Moleküle in Intervallen von 0,2 auf der  $M_{anreg}$ -Achse sind als orange Punkte eingezeichnet. In  $\mathbf{8}_{ADA}$  ist ein Beispielmolekül gezeigt, bei dem durch Drehen der Anregungspolarisation die Emission von überwiegend grün zu rot geschaltet werden kann.

Die Graphen für beide Systeme zeigen, dass vor allem in gebogenen Oligomeren der Energietransfer stark durch die Polarisation des Anregungslaser beeinflusst werden kann, was an den hohen  $\Delta\theta$ -Werten zu sehen ist. Wie in der abgebildeten Beispielkurve eines  $\mathbf{8}_{ADA}$ -Moleküls in Abbildung 4.14 zu sehen ist, kann die Emission durch das Drehen der Laserpolarisation von grün zu rot geschaltet werden.

Zusätzlich zu dem  $M_{anreg}$ - und  $\Delta\theta$ -Werten kann für jedes Molekül auch das Photon Antibunching-Verhältnis ( $\frac{N_Z}{N_I}$ ) gemessen werden. Im Gegensatz zur Messung, die in Kapitel 3.4.3 vorgestellt wurde, befindet sich hierfür allerdings kein 50/50 Strahlteiler zwischen den Detektoren, sondern ein dichroitischer Spiegel (siehe Abbildung 4.15(a)). Der dichroitische Strahlteiler hat den Vorteil, dass unterschiedliche Detektionseffizienzen und PL-Intensitäten der Farbstoffe die Messung nicht beeinflussen können. Außerdem

verändern sich die zu erwartenden  $\frac{N_z}{N_l}$ -Verhältnisse für den Fall, dass zwei unabhängige Emittor vorhanden sind. Für einen 50/50 Strahlteiler liegt das  $\frac{N_z}{N_l}$ -Verhältnis bei 0,5, wohingegen beim dichroitischen Strahlteiler das Histogramm flach ist, also  $\frac{N_z}{N_l} = 1$  [80].



**Abbildung 4.15:** (a) Versuchsaufbau für Photon Antibunching-Messungen. Mithilfe eines dichroitischen Strahlteilers wird die Zeitdifferenz ( $\tau$ ) zwischen zwei aufeinanderfolgenden grünen und roten Photonen gemessen. In diesem Fall ist das Verhältnis der zentralen ( $\tau = 0$ ) zu lateralen ( $\tau \neq 0$ ) Detektion-Ereignisse für zwei unabhängige Emittor  $\frac{N_z}{N_l} = 1$ . (b) Die Moleküle werden je nach ihren  $\Delta\theta$ -Werten in verschiedene Gruppen eingeteilt. Die Zeitdifferenzen  $\tau$  aller Moleküle in einer Gruppe ergeben die gezeigten Antibunching-Histogramme. Der Mittelwert der  $\Delta\theta$ -Werte ( $\langle\Delta\theta\rangle$ ) ist jeweils angegeben. Für zunehmendes  $\Delta\theta$  wird das Antibunching-Verhältnis  $\frac{N_z}{N_l}$  beider Molekülsysteme geringer. Für alle drei Gruppen zeigt  $4_{ADA}$  niedrigere  $\frac{N_z}{N_l}$ -Werte als  $8_{ADA}$ .

Da an einem einzelnen Molekül nicht genügend Koinzidenzen von  $\tau$  für ein aussagekräftiges Histogramm gemessen werden können, werden die Zeitdifferenzen von mehreren Molekülen aufaddiert. Hierfür werden die  $8_{ADA}$ - und  $4_{ADA}$ -Moleküle in drei Gruppen eingeteilt: Niedrige, mittlere und hohe  $\Delta\theta$ -Werte. In Abbildung 4.15(b) sind die Ergebnisse der Messung zu sehen. Für niedrige  $\Delta\theta$ -Werte ist  $\frac{N_z}{N_l} = 0,47$  ( $8_{ADA}$ ) bzw.  $\frac{N_z}{N_l} = 0,31$  ( $4_{ADA}$ ). Für beide Modellsysteme gilt: Je höher  $\Delta\theta$ , desto größer ist  $\frac{N_z}{N_l}$ . Bei hohen

$\Delta\theta$ -Werten ist das Verhältnis zwischen zentralen und lateralen Ereignissen auf  $\frac{N_z}{N_l} = 0,62$  ( $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$ ) bzw.  $\frac{N_z}{N_l} = 0,49$  ( $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$ ) gestiegen. Die  $\frac{N_z}{N_l}$ -Werte sind in jedem  $\Delta\theta$ -Bereich für  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  niedriger als für  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$ . Außerdem ist zu beobachten, dass bei  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  weniger hohe  $\Delta\theta$ -Werte auftreten: Der Unterschied in den Mittelwerten des obersten Drittels der  $\Delta\theta$ -Werte (15,07 für  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$ ; 12,62 für  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$ ) beträgt  $2,45^\circ$ .

### 4.3.2 Diskussion der Ergebnisse

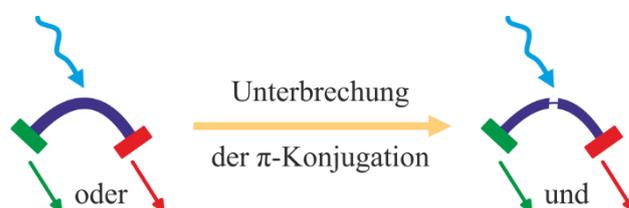
Wie zu Beginn von Kapitel 4.3 ausgeführt, sollte die explizite Symmetriebrechung dazu führen, dass die Emission des Systems durch Rotation der Laserpolarisation beeinflusst werden kann. Die Ergebnisse in 4.3.1 bestätigen diese Hypothese. Sowohl bei  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  als auch bei  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  gibt es Moleküle, bei denen der Energietransfer gesteuert werden kann, d. h.  $\Delta\theta \neq 0^\circ$ . Zudem können, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, gebogene Oligomere, die einen niedrigen  $M_{\text{anreg}}$ -Wert aufweisen, durchschnittlich stärker beeinflusst werden, was sich in einem größeren  $\Delta\theta$ -Wert äußert.

Diese Korrelation kann durch die Existenz mehrerer Chromophore erklärt werden: In einem geraden Oligomer (hohe  $M_{\text{anreg}}$ -Werte) haben alle Chromophore dieselbe Ausrichtung, wobei die einzelnen Chromophore des Oligomers eine gewisse Absorptionswahrscheinlichkeit haben. Das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten ändert sich nicht, wenn die Polarisation des Lasers gedreht wird. Auch die Anfangslokalisierung des Exzitons kann nicht beeinflusst werden. Deshalb kann auch der Energietransfer zu den Farbstoffen nicht gesteuert werden ( $\Delta\theta \approx 0^\circ$ ). Je stärker das Oligomer gebogen ist (niedrige  $M_{\text{anreg}}$ -Werte), desto unterschiedlicher ist die Ausrichtung der Chromophore und desto leichter lässt sich die Emission durch die Laserpolarisation beeinflussen (hohe  $\Delta\theta$ -Werte).

Allerdings gibt es auch Moleküle, bei denen das Oligomer aus genau einem Chromophor besteht. Durch Rotation der Laserpolarisation kann die Exzitonlokalisierung innerhalb eines Chromophors nicht beeinflusst werden ( $\Delta\theta \approx 0^\circ$ ), egal ob das Oligomer gebogen (niedrige  $M_{\text{anreg}}$ -Werte) oder gerade (hohe  $M_{\text{anreg}}$ -Werte) ist. Bei linearen Oligomeren ist es unmöglich zu sagen, ob keine Änderung der Emissionsverhältnisses vorliegt, weil es nur ein Chromophor gibt, oder weil alle Chromophore dieselbe Ausrichtung haben. Deshalb ist von der Korrelation zwischen  $M_{\text{anreg}}$  und  $\Delta\theta$  nicht ablesbar, ob die Form des

Oligomers (linear oder gebogen) Einfluss auf die Ausbildung von mehreren Chromophoren hat.

Beantworten lässt sich diese Frage mit Photon Antibunching-Messungen. Liegt nur ein Chromophor auf dem Oligomer vor, gibt es nur ein Exziton, das entweder zum grünen oder zum roten Farbstoff übertragen werden kann. In diesem Fall können nie zwei Photonen gleichzeitig registriert werden. Wird die  $\pi$ -Konjugation unterbrochen, ist es möglich, mehrere Chromophore gleichzeitig anzuregen. Werden zwei Exzitonene jeweils auf die Farbstoffe übertragen, kann es zur gleichzeitigen Emission eines grünen und roten Photons kommen, wie es schematisch in Abbildung 4.16 dargestellt ist.



**Abbildung 4.16:** Erstreckt sich die  $\pi$ -Konjugation über das gesamte Oligomer (blau), kann nur ein Exziton entstehen und dementsprechend nur ein Photon (grün oder rot) emittiert werden. Kommt es zu einer Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation und der Ausbildung von mehreren Chromophoren, können diese gleichzeitig angeregt werden. Wird die Energie der angeregten Chromophore sowohl auf das grüne wie auch auf das rote Bodipy-Farbstoffmolekül übertragen, kann es zur gleichzeitigen Emission von zwei Photonen (grün und rot) kommen.

Die Messungen zeigen, dass sowohl für  $\mathbf{8}_{\text{ADA}}$  als auch für  $\mathbf{4}_{\text{ADA}}$  das Antibunching-Verhältnis ( $\frac{N_z}{N_l}$ ) von niedrigen hin zu hohen  $\Delta\theta$ -Werten ansteigt. Bei hohen  $\Delta\theta$ -Werten ist somit die Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Emission von zwei Photonen erhöht. Aus diesem Ergebnis folgt, dass für hohe  $\Delta\theta$ -Werte häufiger mehrere Chromophore auf dem Oligomer zu finden sind. Da außerdem für hohe  $\Delta\theta$ -Werte der durchschnittliche  $M_{\text{anreg}}$ -Wert kleiner ist, ist bei gebogenen Chromophoren eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation wahrscheinlicher.

Sinkt  $\Delta\theta$ , so sinkt auch die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Photonen gleichzeitig emittiert werden. Oligomere, die nur ein Chromophor besitzen, werden durch die Drehung der

Laserpolarisation nicht beeinflusst ( $\Delta\theta \approx 0^\circ$ ). Für niedrigere  $\Delta\theta$ -Werte wäre deshalb zu erwarten, dass  $\frac{N_z}{N_l}$  gegen null geht. Mit einem Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,47$  (**8<sub>ADA</sub>**) bzw.  $\frac{N_z}{N_l} = 0,31$  (**4<sub>ADA</sub>**) liegen die Werte für beide Systeme aber deutlich über null. Erklärungen für diese Diskrepanz liefern sowohl die Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme selbst als auch der Messaufbau. Wie bereits ausgeführt, können in linearen Oligomeren mehrere Chromophore vorliegen, ohne dass  $\Delta\theta$  von null abweicht. Durch diese Moleküle erhöht sich  $\frac{N_z}{N_l}$ . Das Photon Antibunching-Histogramm für niedrige  $\Delta\theta$  besteht somit wahrscheinlich aus zwei Subpopulationen: Moleküle jeglicher Morphologie, auf deren Oligomer nur ein Chromophor vorliegt, und Moleküle mit einem linearen Oligomer, dessen Konjugation unterbrochen ist. Unbekannt ist, wie groß beide Subpopulationen in der Messung sind. Des Weiteren ist das  $\frac{N_z}{N_l}$ -Verhältnis eines Emitters im Experiment nie exakt null. Hintergrundfluoreszenz und die Dunkelzählrate der Detektoren führen zu einem gewissen Offset, der nicht unterschritten werden kann. Dieser Wert ist verknüpft mit dem Signal-Rausch-Verhältnis der Messung und wird deshalb auch Signal-Rausch-Grenze genannt. Da das Signal aber moduliert und für jedes Molekül die Stärke der grünen und roten Farbstoff-Emission variiert, ist eine Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses nur schwer möglich. Deshalb lassen die Ergebnisse keine Aussage darüber zu, wie hoch das Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l}$  über der Signal-Rausch-Grenze eines Emitters liegt.

## 4.4 Zusammenfassung

In Kapitel 4 sollte die Exzitonlokalisierung auf kurzen Oligomeren (ca. 4 nm bzw. 8 nm Länge) untersucht werden. Von besonderem Interesse war dabei, ob sich das Exziton immer an derselben Position befindet (explizite Symmetriebrechung) oder ob die Lokalisierung zufällig stattfindet (spontane Symmetriebrechung). Um Aussagen über die Exzitonlokalisierung zu machen, wurden zwei spektral unterschiedliche Farbstoffe (grün und rot) an die Enden der Oligomere gebunden. Lokalisiert das Exziton näher an einem der beiden Farbstoffe, ist Energietransfer zu und somit Emission von diesem Farbstoff wahrscheinlicher. Anhand der Emission der Moleküle kann also direkt auf die Exzitonlokalisierung geschlossen werden.

Der Energietransfer zu den Farbstoffen kann nicht mit Försters Theorie einer schwachen Dipol-Dipol-Kopplung beschrieben werden, da bei den untersuchten Akzeptor-Donor-

Akzeptor-Systemen der (unterschiedliche) spektrale Überlapp zwischen dem Oligomer und den Farbstoffen keinen Einfluss auf die Energietransferrate hat. Ensemblemessungen zeigen, dass im Mittel der Energietransfer zu beiden Farbstoffen gleich wahrscheinlich ist. Betrachtet man jedoch einzelne Moleküle, zeigt sich, dass das Energietransferverhältnis stark streut. In einigen wenigen Molekülen findet der Energietransfer nur zu einem der beiden Farbstoffe statt. In diesen liegt explizite Symmetriebrechung vor und der Energietransferweg steht schon vor Anregung des Oligomers fest. In anderen Molekülen ist der Energietransfer nicht-deterministisch und die Symmetrie wird bei jeder Anregung des Oligomers spontan gebrochen. In den meisten Molekülen gibt es eine Tendenz des Energietransfers hin zu einem der Farbstoffe. Diese Tendenz spiegelt ein Zusammenspiel von expliziter und spontaner Symmetriebrechung wider. Zu welchem Anteil beide Mechanismen im Oligomer vorliegen, ist zeitlich nicht konstant. Als Folge dessen ist auch das Energietransferverhältnis dynamisch. Kreuzkorrelationsmessungen des roten und grünen PL-Signals zeigen, dass sich der Energietransfer durchschnittlich im Millisekundenbereich ändert.

Die Exzitonlokalisierung kann auch von außen gesteuert werden. Dies ist möglich, da nicht alle Oligomere gerade sind, sondern in vielen ein gewisser Grad an Unordnung vorliegt. Ist in solchen Strukturen die  $\pi$ -Konjugation unterbrochen, entstehen also mehrere Chromophore auf dem Oligomer, kann die initiale Lokalisierung des Exzitons beeinflusst werden, indem die Laserpolarisation gedreht wird. Wird die Position des Exzitons vorgegeben, wirkt sich das direkt auf den Energietransfer aus. Je stärker das Oligomer verbogen ist, also je unterschiedlicher die Ausrichtung der möglichen Chromophore, desto leichter kann die Lokalisierung des Exzitons beeinflusst werden. Als Folge ist es möglich, in manchen Molekülen die Emission zwischen rot und grün regelrecht zu schalten. Photon Antibunching-Messungen zeigen, dass in gebogenen Chromophoren eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation wahrscheinlicher ist und dies zusätzlich für eine leichtere Beeinflussung der Lokalisierung des Exzitons und somit des Energietransfers sorgt.

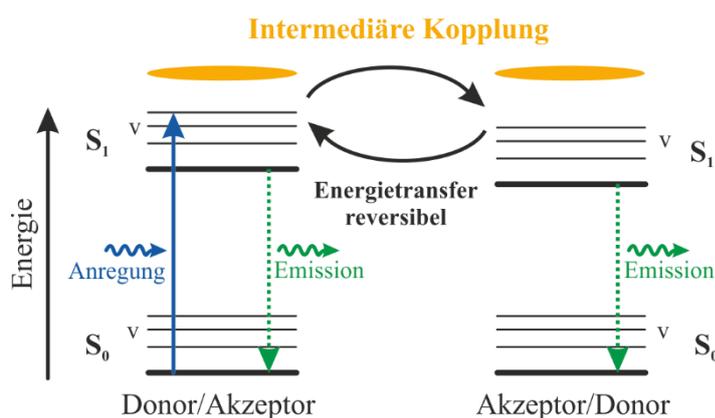
## 5 Bestimmung der interchromophoren Kopplungsstärke in $\pi$ -konjugierten Modellsystemen

In Kapitel 4 wurde mithilfe von Energietransfer zu unterschiedlichen Akzeptor-Farbstoffen die Exzitonlokalisierung innerhalb eines Oligomers genauer untersucht. In diesem Kapitel rückt nun der Ablauf des Energietransfers in den Mittelpunkt der Betrachtung. Für zwei energetisch unterschiedliche Chromophore ist die Situation eindeutig: Das Exziton geht vom energetisch höheren Chromophor (Donor) zum energetisch niedrigeren (Akzeptor). Interessanter ist der Fall zweier Chromophore mit derselben chemischen Struktur und der gleichen Energie. Hier stellt sich nun die Frage, wie die Rollen des Donors und Akzeptors verteilt sind. Energietransfer zwischen identischen Chromophoren findet sowohl in Bauteilen der organischen Elektronik als auch in biologischen Lichtsammelkomplexen statt. Es ist daher von großem Interesse die Energietransferwege in diesen Systemen mikroskopisch zu verstehen. Dabei hat die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung starken Einfluss auf die Eigenschaften des Energietransfers [64,191].

Bei den physikalischen Grundlagen (siehe Kapitel 2.3) wurden die Fälle vorgestellt, bei denen der Energietransfer langsamer abläuft als die Relaxation des Chromophors (schwache Kopplung), oder andererseits ein elektronisch gekoppelter Zustand entsteht, bevor Relaxation einsetzen kann (starke Kopplung). Aber was passiert, wenn sich Energietransfer und Relaxation auf derselben Zeitskala abspielen? In diesem Fall spricht man von intermediärer Kopplung [123,192,193]. Im Gegensatz zur starken Kopplung kommt es hier zu keiner Änderung der spektralen Eigenschaften. Bei natürlichen Lichtsammelkomplexen wird die intermediäre Kopplung genutzt, um Energie möglichst effizient in die Reaktionszentren zu transportieren, ohne dass zuvor eine Lokalisierung der Anregung stattfand [158,194,195]. Aber auch bei organischen Halbleitern hat intermediäre Kopplung zwischen benachbarten Chromophoren das Potential die Effizienz des Energietransfers zur Grenzschicht, an der Ladungstrennung stattfindet, zu erhöhen [196]. Da aber der Übergang zwischen der schwachen und der intermediären Kopplung fließend ist, ist es experimentell herausfordernd, Systeme zu identifizieren, in denen eindeutig intermediäre Kopplung vorliegt. In den letzten Jahren ist es vor allem durch

bessere Zeitaufösungen in Anrege-Abfrage-Messungen und durch Simulationen gelungen, Merkmale von intermediärer Kopplung zu finden [197-200].

So konnte gezeigt werden, dass der Energietransfer bei intermediärer Kopplung kohärent abläuft [197]. Ein weiteres Merkmal ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Tritt Energietransfer vom Donor zum Akzeptor auf, kann das Exziton auf Grund der ähnlichen energetischen Lage beider Zustände rücktransferiert werden, bevor eine Relaxation auf dem Akzeptor stattfindet. Dadurch sind die Rollen des Donors und Akzeptors nicht mehr eindeutig festgelegt. Merle I. S. Röhr *et al.* zeigten, dass bei intermediärer Kopplung der Energietransfer reversibel ist und das Exziton mehrmals zwischen den koppelnden Partner transferiert wird [200]. Daher besteht die Möglichkeit, diese Kopplungsstärke zu identifizieren, indem man die Dynamik des Energietransfers zwischen den Chromophoren untersucht.



**Abbildung 5.1:** Intermediäre Kopplung zwischen zwei Chromophoren. Da die Energietransferzeit und die Relaxationszeit die gleiche Größenordnung haben, kann Energietransfer stattfinden bevor der Donor relaxiert. Gleiches gilt, wenn der Akzeptor angeregt ist. Somit kann es zum Rücktransfer der Energie kommen. Die Rollen von Donor und Akzeptor sind nicht mehr eindeutig festgelegt. Je ähnlicher die Energieniveaus beider Chromophore sind, desto wahrscheinlicher ist der Rücktransfer.

Energietransfer entspricht immer auch einer Änderung der Position des Exzitons. Das Konzept von Exzitonlokalisierung durch Symmetriebrechung, welches in Kapitel 4 vorgestellt wurde, lässt sich deshalb auch zum Energietransfer in Bezug setzen. Für den Fall schwacher Kopplung ist der Energietransfer gerichtet und das Exziton ist nach dem

Energietransfer auf dem Akzeptor lokalisiert. Dies kann als explizite Symmetriebrechung gesehen werden, da der Energietransfer deterministisch geschieht. Im Gegensatz dazu ist bei starker Kopplung das Exziton über alle koppelnden Chromophore delokalisiert und es gibt keine Symmetriebrechung. Die intermediäre Kopplung kann in diesem Bild als spontane Symmetriebrechung verstanden werden. Die Zuordnung von Donor und Akzeptor ist zufällig, das Exziton lokalisiert nicht-deterministisch. In diesem Kapitel soll eine Identifikation der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsstärke bzw. der Art der Symmetriebrechung in verschiedenen Modellsystemen erfolgen. Die Ergebnisse wurden in Referenz [82] veröffentlicht.

Die Modellsysteme bestehen aus chemisch identischen Oligomeren bzw. Polymeren. Aus diesem Grund besitzen die gekoppelten Strukturen sehr ähnliche Emissionsspektren. Eine Charakterisierung des Energietransfers anhand des Spektrums wie in den Bodipy-Systemen aus Kapitel 4 ist deshalb nicht möglich. Eine Lösung bieten Polarisationsmessungen unter der Voraussetzung, dass die gekoppelten Chromophore unterschiedlich orientiert sind. Durch die chemische Synthese einer geeigneten Molekülstruktur kann dies gewährleistet werden. Der Aufbau der Modellsysteme wird im nächsten Unterkapitel vorgestellt.

## 5.1 Untersuchte Modellsysteme

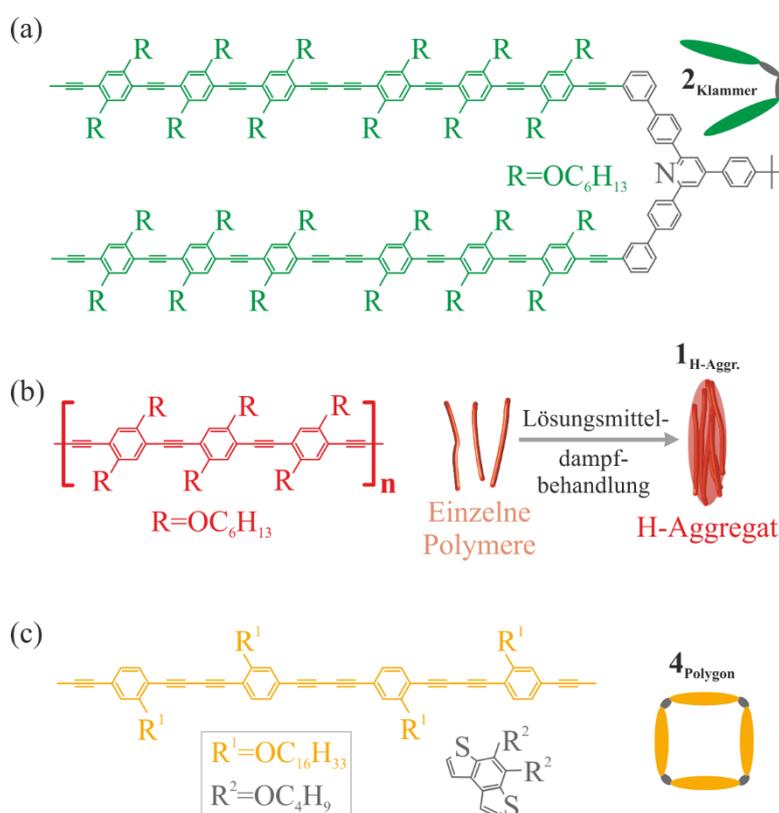
Die chemische Struktur der Modellsysteme ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Zur Untersuchung der schwachen Kopplung werden zwei Poly(*para*-Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen) (PEB) Oligomere (grün) mit einer Klammerstruktur (grau) verbunden (**2**<sub>Klammer</sub>) [119]. Es besteht keine  $\pi$ -Konjugation zwischen den Oligomeren. Der Abstand der äußeren Benzol-Ringe der Klammer beträgt ca. 2,1 nm. Die Größe der Klammer ist dabei so gewählt, dass effizienter Homo-FRET<sup>36</sup> auftreten sollte. Beide Oligomere sind um die Achse des jeweiligen Klammerarms frei drehbar und können somit unterschiedliche Ausrichtungen annehmen [75]. So kann anhand von Polarisationsmessungen auf den Energietransfer geschlossen werden.

Um starke Kopplung zwischen Chromophoren zu erreichen, werden PEB Polymere (rot) verwendet. Die einzelnen Polymere bestehen durchschnittlich aus ca. 40

---

<sup>36</sup> Für den Fall, dass Donor und Akzeptor bei FRET identisch sind, wird der Energietransfer Homo-FRET genannt.

Wiederholeinheiten ( $n$ ). Durch eine Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA<sup>37</sup>) können die einzelnen Polymere in der PMMA-Matrix diffundieren und Aggregate bilden ( $1_{\text{H-Aggr.}}$ ) [201]. Für die Herstellung der Aggregate wurde die Einzelmolekülprobe 30 Minuten mit einer Mischung aus Aceton (80 %) und Chloroform (20 %) bedampft. Durch den Vergleich der Anzahl der fluoreszierenden Punkte vor und nach SVA kann abgeschätzt werden, dass durchschnittlich acht Polymere jeweils ein Aggregat bilden. Bei der Bildung des Aggregats kommen sich die einzelnen Polymerketten so nahe, dass sie stark koppeln und H-Aggregation auftritt [58].

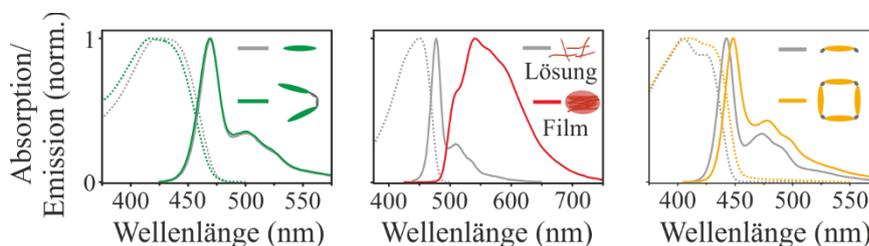


**Abbildung 5.2:** Chemische Struktur der Modellsysteme. Alle Modellsysteme sind aus Poly(para-Phenylene-Ethinylen-Butadiinylene) (PEB) Einheiten aufgebaut. (a) Zwei PEB Oligomere (grün), die durch eine Klammerstruktur (grau) verbunden sind (2<sub>Klammer</sub>). (b) Ein H-Aggregat, das durch Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA) aus einzelnen PEB Polymeren hergestellt wurde (1<sub>H-Aggr.</sub>). (c) Vier PEB Oligomere (orange), die durch kurze Klammerstrukturen (grau) zu einem quadratischen Tetramer verbunden werden (4<sub>Polygon</sub>).

<sup>37</sup> Engl.: Solvent Vapor Annealing

Zur Charakterisierung der intermediären Kopplung werden vier PEB Oligomere (orange) mit kurzen Eckstrukturen (grau) verbunden ( $4_{\text{Polygon}}$ ) [79]. Durch den geringen Abstand wird die Kopplung erhöht. Gleichzeitig soll durch die rechtwinklige Anordnung der einzelnen Chromophore verhindert werden, dass H-Aggregation im System auftritt. Ob in diesen Molekülen intermediäre Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorliegt, soll mithilfe der durchgeführten Experimente gezeigt werden.

Mit Ensemblemessungen kann leicht überprüft werden, ob in den Molekülsystemen starke Kopplung auftritt. Es werden jeweils die Absorptions- und Emissionsspektren der Modellsysteme (farbig) sowie der Monomereinheiten (grau) gemessen (siehe Abbildung 5.3). Bei den Monomereinheiten handelt es sich jeweils um ein einzelnes Oligomer bzw. bei  $1_{\text{H-Aggr.}}$  um ein einzelnes Polymer. Bei  $2_{\text{Klammer}}$  ist das Absorptionsspektrum der Modellsysteme sehr ähnlich zu den Monomereinheiten, und die Emissionsspektren sind praktisch identisch. Durch die schwache Kopplung kommt es zu keiner Änderung der spektralen Eigenschaften. Dies ändert sich bei der H-Aggregation. Wie bei  $2_{\text{Klammer}}$  und  $4_{\text{Polygon}}$  wurden die einzelnen Polymere in einer Toluol-Lösung gemessen. Das Emissionsmaximum ist bei ca. 480 nm. Kommt es im Film zu einer Aggregation der PEB Polymere, verschiebt sich die Emission deutlich ins Rote und die Peak-Verhältnisse verändern sich im Vergleich zu den einzelnen Polymeren. Dies zeigt, dass durch den geringen Abstand der Polymere ein H-Aggregat entstanden ist [58]. Für  $4_{\text{Polygon}}$  kommt es zu einer geringen Rotverschiebung des Spektrums des Tetramers im Vergleich zum Monomer und einer leichten Veränderung der Peak-Verhältnisse. Im Gegensatz zum H-Aggregat sind diese Änderungen aber gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass noch keine starke Kopplung vorliegt.



**Abbildung 5.3:** Absorptions- (gepunktet) und Emissionsspektren (durchgezogen) der Modellsysteme (farbig) sowie deren Monomereinheiten (grau). Alle Systeme mit Ausnahme des PEB Films (rot) wurden in einer Toluol-Lösung gemessen.

Im nächsten Abschnitt werden sowohl Photon Antibunching- als auch Polarisationsmessungen in Anregung und Emission auf Einzelmolekülebene vorgestellt, um den Energietransfer näher zu beleuchten und um Vergleiche zwischen den einzelnen Systemen zu ziehen.

## 5.2 Charakterisierung der Modellsysteme auf Einzelmolekülebene

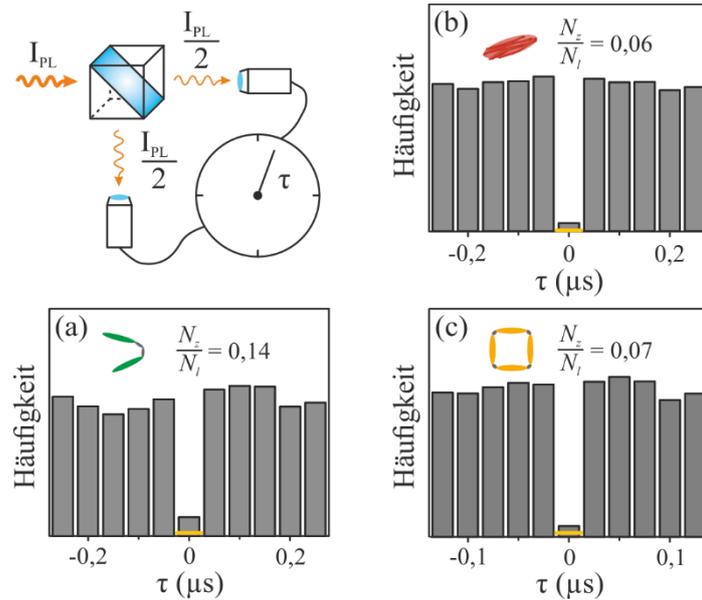
Für  $2_{\text{Klammer}}$  ist der Abstand zwischen den beiden Oligomeren variabel [75]. Da die Kopplungsstärke sehr stark vom Abstand der Chromophore abhängt (siehe Kapitel 2.3), kann sie für jedes Molekül variieren. Deshalb ist es wichtig, soweit wie möglich eine Mittelung über mehrere Moleküle zu vermeiden. Die Einzelmolekülspektroskopie ist gut geeignet, um dies zu gewährleisten.

### 5.2.1 Photon Antibunching-Messungen

Photon Antibunching-Messungen geben Aufschluss über die Kopplungsstärke. Gibt es beispielsweise keine Kopplung zwischen zwei Oligomeren, ist also die Emission beider Chromophore unabhängig voneinander, ergibt sich ein Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,5$ . Ist hingegen der Energietransfer sehr effizient, emittiert also nur der Akzeptor, können nie zwei Photonen gleichzeitig detektiert werden und es liegt ein Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0$  vor (siehe Kapitel 3.4.3). Bei schwacher Kopplung zweier Chromophore wird das Antibunching-Verhältnis zwischen 0 und 0,5 sein. Mit zunehmender Kopplungsstärke nimmt  $\frac{N_z}{N_l}$  immer weiter ab. Für intermediäre bzw. starke Kopplung ist die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren so stark, dass nur einen Emitter im System vorliegt ( $\frac{N_z}{N_l} = 0$ ).

Trotz des Vorteils der Einzelmolekülspektroskopie Moleküle einzeln zu vermessen, lässt sich eine statistische Mittelung bei dieser Messung nicht vermeiden. Das Fluoreszenzsignal eines Moleküls ist nicht ausreichend, um ein aussagekräftiges Antibunching-Histogramm zu erhalten. Deshalb wurden die Histogramme von 221

Molekülen bei  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$ , 111 Aggregate bei  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$  und 134 Molekülen bei  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  aufsummiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Die theoretische Grenze für einen einzelnen Emmitter beim zugrundeliegenden Signal-Rausch-Verhältnis ist als gelbe Linie eingezeichnet.



**Abbildung 5.4:** Photon Antibunching-Messungen der Modellsysteme. Mithilfe eines 50/50 Strahlteilers werden die Zeitdifferenzen ( $\tau$ ) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Photonen gemessen. Die Grenzen für einen Emmitter sind als gelbe Striche eingezeichnet. Dabei wurde das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung berücksichtigt. (a) Antibunching Histogramm von 221  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$ -Molekülen. Das Verhältnis zwischen dem zentralen  $N_z$  und dem lateralen Balken  $N_l$  beträgt  $\frac{N_z}{N_l} = 0,14$  (Signal-Rausch-Grenze: 0,02). (b) Histogramm von 111  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$ -Aggregaten mit  $\frac{N_z}{N_l} = 0,06$  (Signal-Rausch-Grenze: 0,01). (c) Histogramm von 134  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$ -Molekülen mit  $\frac{N_z}{N_l} = 0,07$  (Signal-Rausch-Grenze: 0,03).

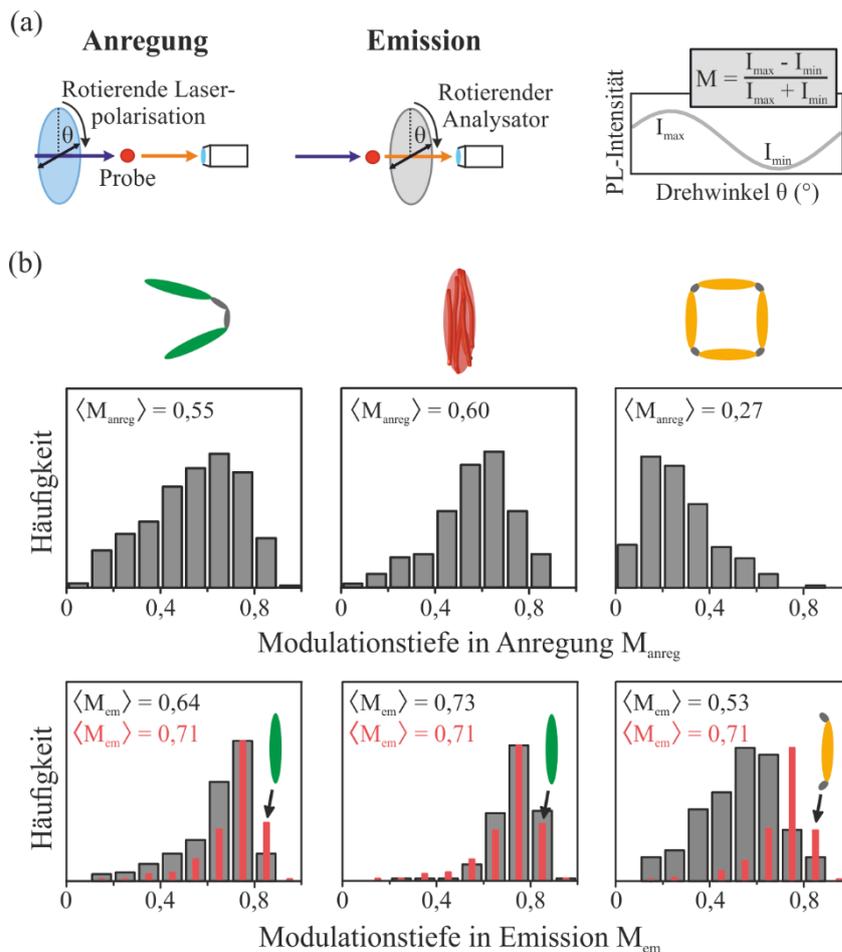
Für  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$  ist ein Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,14$  zu sehen. In  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$  liegt das Antibunching-Verhältnis mit  $\frac{N_z}{N_l} = 0,06$  nur knapp über der Signal-Rausch-Grenze von

0,01. Bei **4**<sub>Polygon</sub> ist die Situation mit  $\frac{N_z}{N_l} = 0,07$  ähnlich. Sowohl **1**<sub>H-Aggr.</sub> als auch **4**<sub>Polygon</sub> sind somit sehr nahe an der Grenze eines Einzelphotonenemitters.

### 5.2.2 Polarisationsmessungen

Polarisationsmessungen können Aufschluss über die Morphologie eines Moleküls geben. Beim Vergleich der Polarisationsseigenschaften in Anregung und Emission lassen sich aber auch Aussagen über einen möglichen Energietransfer im Molekül treffen [202,203]. In den durchgeführten Messungen wird die Polarisation des Lasers in der Anregung gedreht (siehe Abbildung 5.5(a)). Analog wird für die Charakterisierung der Polarisationsseigenschaften in Emission ein sich drehender Analysator verwendet. Die Modulation des Signals, die die rotierende Laserpolarisation bzw. der Analysator verursacht, wird mithilfe der Modulationstiefe ( $M = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$ ) charakterisiert. Im Allgemeinen ist aufgrund von Energietransfer eine größere Modulationstiefe in der Emission zu erwarten [177]. Zum Beispiel zeigen zwei linear ausgedehnte Chromophore mit unterschiedlichen Ausrichtungen eine Anregungsmodulationstiefe von  $M_{anreg} < 1$ . Gibt es nach der Anregung effizienten Energietransfer zu einem der Chromophore, liegt ein linear polarisierter Emitter vor. Die Emissionsmodulationstiefe ist  $M_{em} = 1$ .

$M_{anreg}$  und  $M_{em}$  gleichzeitig an einem einzelnen Molekül zu messen ist nicht möglich, da die Moleküle zu schnell photobleichen. Deshalb werden beide Größen separat bestimmt. Für  $M_{anreg}$  wurden 330 Moleküle von **2**<sub>Klammer</sub>, 158 Aggregate von **1**<sub>H-Aggr.</sub> und 206 Moleküle von **4**<sub>Polygon</sub> betrachtet. In Emission wurden 215 Moleküle von **2**<sub>Klammer</sub>, 128 Aggregate von **1**<sub>H-Aggr.</sub> und 161 Moleküle von **4**<sub>Polygon</sub> vermessen. Bei der Messung von  $M_{em}$  werden die Moleküle mit zirkular polarisiertem Licht angeregt.



**Abbildung 5.5:** (a) Zur Messung der Modulationstiefe in Anregung ( $M_{\text{anreg}}$ ) bzw. Emission ( $M_{\text{em}}$ ) wird die Laserpolarisation bzw. ein Analysator gedreht (mit 40 Hz bzw. 20 Hz). Die Modulationstiefe wird aus dem Intensitätsminimum ( $I_{\min}$ ) und -maximum ( $I_{\max}$ ) der modulierenden PL-Intensitätsspektren berechnet. (b) Histogramme der Absorptions- und Emissionsmodulationstiefen der drei Modellsysteme. Der Mittelwert der Modulationstiefen ( $\langle M \rangle$ ) ist jeweils angegeben. In Emission wird als Vergleich die Verteilung der Modulationstiefen der einzelnen PEB Oligomere (rote Balken) gezeigt.

In Abbildung 5.5(b) sind die Histogramme der verschiedenen Modellsysteme zu sehen. Bei **2Klammer** sind die  $M_{\text{anreg}}$ -Werte breit verteilt. Die durchschnittliche Modulationstiefe beträgt  $\langle M_{\text{anreg}} \rangle = 0,55$ . Die Häufigkeit der Modulationstiefen schiebt in Emission zu höheren Werten. Der Mittelwert beträgt  $\langle M_{\text{em}} \rangle = 0,64$  und die Wahrscheinlichkeit, niedrige  $M_{\text{em}}$ -Werte zu messen, ist geringer. Zwischen dem  $M_{\text{em}}$ -Histogramm von

**2**<sub>Klammer</sub> und dem des einzelnen Oligomers (rote Balken;  $\langle M_{em} \rangle = 0,71$ ) gibt es nur geringfügige Unterschiede. Für **1**<sub>H-Aggr.</sub> ist das  $M_{anreg}$ -Histogramm ebenfalls breit verteilt. Die meisten Aggregate haben einen  $M_{anreg}$ -Wert zwischen 0,5 und 0,7 ( $\langle M_{anreg} \rangle = 0,60$ ). In Emission ändert sich das Histogramm deutlich und zeigt, dass so gut wie keine Moleküle mit  $M_{em} < 0,6$  vorhanden sind. Der Mittelwert ist mit 0,73 sehr ähnlich zu dem der einzelnen Oligomere ( $\langle M_{em} \rangle = 0,71$ ), aus welchen die Polymere des Aggregats aufgebaut sind. Die Modulationstiefe von **4**<sub>Polygon</sub> ist in Anregung deutlich geringer als bei den vorherigen Systemen: Der Mittelwert beträgt  $\langle M_{anreg} \rangle = 0,27$  und hohe  $M_{anreg}$ -Werte sind kaum zu beobachten. In Emission werden durchschnittlich höhere Werte gemessen als in der Anregung ( $\langle M_{em} \rangle = 0,53$ ), aber das Histogramm unterscheidet sich deutlich von dem der einzelnen Oligomere (rote Balken). Viele Moleküle zeigen eine Modulation mit  $M_{em} < 0,5$ , wohingegen solche Werte für die einzelnen Oligomere nur selten zu beobachten sind.

### 5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Stellt man einen Zusammenhang zwischen den Photon Antibunching- und Polarisationsmessungen her, kann die Kopplungsstärke in den Modellsystemen qualitativ gut abgeschätzt werden. Das gemessene Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,14$  für **2**<sub>Klammer</sub> liegt deutlich unter dem Wert von zwei ungekoppelten Emittlern. Im Durchschnitt tritt also schneller Energietransfer zwischen den beiden Oligomeren auf. Die Homo-FRET Effizienz liegt jedoch nicht bei 100 %, es ist also möglich, dass beide Oligomere angeregt werden und der Donor emittiert, bevor Energietransfer stattfindet. Aufgrund der limitierten PL-Intensität kann keine Aussage über Unterschiede der Antibunching-Verhältnisse zwischen einzelnen Molekülen von **2**<sub>Klammer</sub> getroffen werden. Die Messungen der Polarisationsanisotropie in Anregung und Emission unterstützen die Interpretation der Antibunching-Messung. In der Anregung ist eine große Heterogenität der  $M_{anreg}$ -Werten zu sehen. Dies verdeutlicht die starke Variabilität in der Ausrichtung beider Oligomere [75]: Hohe  $M_{anreg}$ -Werte können nur vorliegen, wenn beide Chromophore parallel angeordnet sind. Durch die Verdrehung der Klammerstruktur können beide Chromophore unterschiedliche Anordnungen annehmen und auch niedrige Werte sind möglich. Die Polarisationscharakteristik in Emission lässt sich interpretieren, wenn die Emissionsmodulationstiefe einzelner Oligomere als Vergleich herangezogen wird (rote Balken). Theoretisch sollten die linearen Oligomere, wenn sie flach in der

Probenebene liegen, nur  $M_{em}$ -Werte bei 1 zeigen. Bei der Messung zeigen die meisten Oligomere Werte zwischen 0,7 und 0,8. Grund hierfür kann eine leichte Verbiegung des Oligomers sein. Wesentlich wahrscheinlicher ist aber, dass die Moleküle nicht parallel in der Probenebene liegen, was die  $M_{em}$ -Werte erniedrigt [204]. Das  $M_{em}$ -Histogramm von **2**<sub>Klammer</sub> ist ähnlich zu dem der einzelnen Oligomere. Dies bestätigt die Aussage der Antibunching-Messungen, dass guter Energietransfer zwischen den beiden Oligomeren erfolgt. Der geringfügige niedrigere Mittelwert des  $M_{em}$ -Histogramms von **2**<sub>Klammer</sub>, der daher herrührt, dass es mehr niedrige und weniger hohe Werte gibt, zeigt abermals, dass zwar guter – aber kein perfekter – Energietransfer stattfindet. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass bei **2**<sub>Klammer</sub> schwache Kopplung zwischen den Chromophoren vorliegt.

Die Absorptions- und Emissionsspektren lassen darauf schließen, dass für **1**<sub>H-Aggr.</sub> die einzelnen Polymerketten im Aggregat stark gekoppelt sind (siehe Kapitel 5.1). Dies wird in den Antibunching- und Polarisationsmessungen bestätigt. Das Photon Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,06$  liegt nur marginal über dem theoretischen Wert (0,01) eines Emitters. Wie von stark gekoppelten Chromophoren zu erwarten ist, kann von dem entstandenen delokalisierten Zustand nur ein Photon emittiert werden. Es wäre zu erwarten, dass die stark gekoppelten Polymere deshalb die Polarisations Eigenschaften eines linearen Chromophors zeigen. Überraschenderweise ist dies in der Anregung nicht der Fall. Vielmehr liegen viele Aggregate vor, bei denen niedrige  $M_{anreg}$ -Werte zu sehen sind, was auf eine unterschiedliche Ausrichtung mehrerer Absorber hindeutet. In diesen Aggregaten sind wahrscheinlich die stark koppelnden Polymerketten von weiteren Ketten umgeben, die ebenfalls absorbieren und unterschiedliche Orientierungen aufweisen. Da die starke Kopplung eine Rotverschiebung verursacht, findet FRET von schwach gekoppelten Polymerketten zum H-Aggregat statt [132]. Aufgrund des niedrigen Antibunching-Verhältnisses kann gefolgert werden, dass der Energietransfer sehr effizient abläuft. Die Emissionseigenschaften sollten deshalb dem eines einzelnen linear polarisierten Emitters entsprechen, was ein Vergleich mit dem Histogramm des Oligomers bestätigt: Die  $M_{em}$ -Histogramme von Aggregat und Oligomer zeigen eine ähnliche Verteilung und fast den gleichen Mittelwert.

In **4**<sub>Polygon</sub> wurde die chemische Struktur so gewählt, dass intermediäre Kopplung auftreten sollte. Eine Überprüfung, ob diese Kopplungsstärke vorliegt, kann mithilfe der durchgeführten Messungen erfolgen. Die Photon Antibunching-Messungen liefern ein sehr niedriges Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,07$ . Wie für intermediäre Kopplung zu erwarten ist,

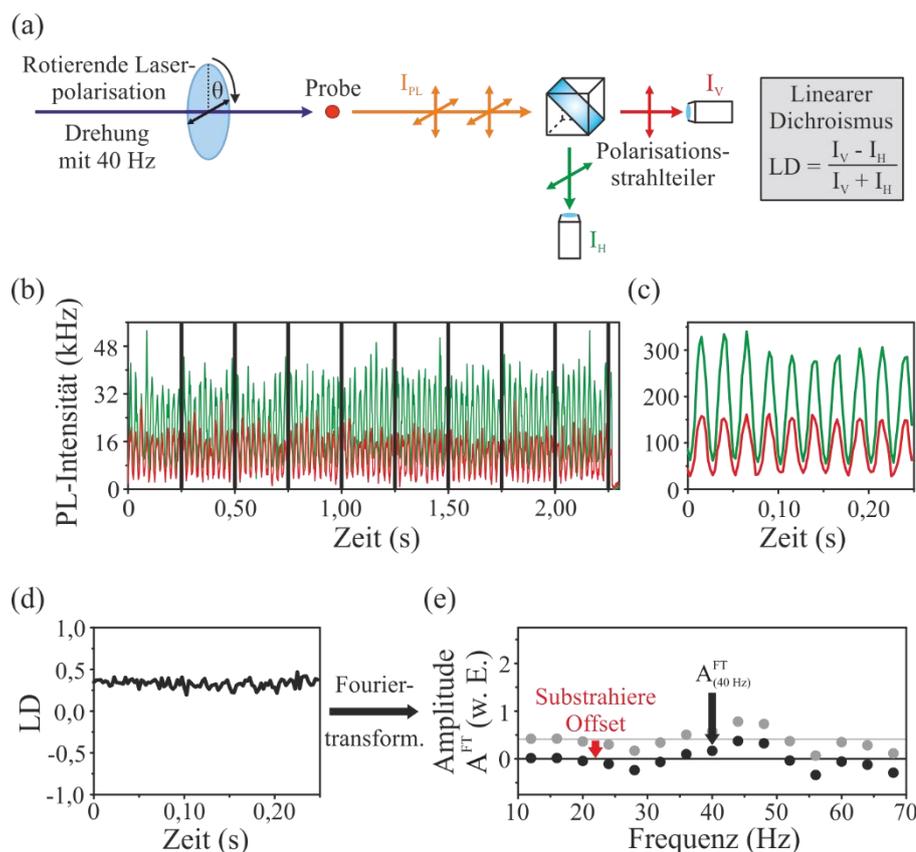
liegt nur ein Emittor vor. Dies ist aber auch in Systemen der Fall, bei denen die FRET-Effizienz nahe an 100 % liegt. Deshalb kann aus den Antibunching-Ergebnissen allein nicht zwangsweise auf intermediäre Kopplung geschlossen werden. Wesentlich aussagekräftiger sind die Polarisationsmessungen. Da benachbarte Oligomere senkrecht zueinander stehen, absorbieren die meisten Moleküle Laserlicht unterschiedlicher Polarisation mit der gleichen Wahrscheinlichkeit und weisen deshalb eine niedrige Anregungsmodulationstiefe ( $\langle M_{anreg} \rangle = 0,21$ ) auf. Hohe Werte können zustande kommen, wenn die Moleküle nicht parallel zu der Probenebene liegen, oder wenn bei einem der Oligomere vor der Messung bereits ein Photobleichen erfolgt ist [178]. In den Antibunching-Messungen ist zu sehen, dass sehr effizienter Energietransfer vorliegt. Im Falle von schwacher Kopplung sind die Rollen von Donor und Akzeptor klar verteilt, weshalb das  $M_{em}$ -Histogramm eines Oligomers zu erwarten wäre (siehe rote Balken Abbildung 5.5(b)). Das Histogramm von **4<sub>Polygon</sub>** zeigt jedoch deutlich mehr niedrige Werte als das des Oligomers. Dies deutet auf intermediäre Kopplung und somit auf ungerichteten Energietransfer hin, da in diesem Fall die Rolle des Donors und des Akzeptors nicht klar definiert ist. Dies führt zu einer Erniedrigung der Emissionsmodulationstiefe. Wären die Rollen rein zufällig verteilt, müsste das  $M_{em}$ -Histogramm identisch zum  $M_{anreg}$ -Histogramm sein. Das gemessene Histogramm liegt jedoch zwischen dem  $M_{anreg}$ -Histogramm und dem  $M_{em}$ -Histogramm des einzelnen Oligomers. Daraus folgt, dass Donor und Akzeptor zwar nicht eindeutig festgelegt sind, es aber eine Präferenz gibt, welche Rolle die einzelnen Oligomere annehmen.

Zusammengefasst zeigte sich, dass in **2<sub>Klammer</sub>** schwache Kopplung vorliegt. Die Rolle des Donors und Akzeptors ist festgelegt, und dementsprechend auch die Lokalisierung des Exzitons. Übertragen auf die Symmetrieeigenschaften des Systems entspricht dies einer expliziten Symmetriebrechung. Für **1<sub>H-Aggr.</sub>** konnte eine starke Kopplung nachgewiesen werden und das Exziton ist über alle koppelnden Polymere delokalisiert. Es findet keine Exzitonlokalisierung und dementsprechend keine Symmetriebrechung statt. In **4<sub>Polygon</sub>** liegt intermediäre Kopplung vor: Die Rollen von Donor und Akzeptor sind nicht festgelegt und die Exzitonlokalisierung geschieht nicht-deterministisch. Dies kann als spontane Symmetriebrechung aufgefasst werden. Wie aus den Messungen ersichtlich wurde, emittieren bei vielen Molekülen nicht alle Chromophore mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Vielmehr gibt es eine Präferenz für die Rolle des Akzeptors. Dies kann als Mischung aus spontaner und expliziter Symmetriebrechung gesehen werden und gleicht damit der Situation in den Molekülsystemen **4<sub>ADA</sub>** und **8<sub>ADA</sub>** (siehe Kapitel 4). In **4<sub>ADA</sub>** und **8<sub>ADA</sub>** konnte die Exzitonlokalisierung durch Drehung der Laserpolarisation

beeinflusst werden (siehe Kapitel 4.3). Übertragen auf  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  stellt sich nun die Frage, ob auch hier das emittierende Oligomer, auf dem das Exziton lokalisiert, durch die Anregungspolarisation beeinflusst werden kann. Dies soll im nächsten Abschnitt beantwortet werden.

## **5.3 Einfluss der Anregungspolarisation auf den Energietransfer**

Falls die Polarisation des Anregungslasers einen Einfluss hat, auf welchem Oligomer von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  das Exziton lokalisiert, hat dies direkte Auswirkungen auf die Emissionspolarisation. Eine Änderung der Emissionspolarisation kann am einfachsten sichtbar gemacht werden, indem die Photolumineszenz mit einem Polarisationsstrahlteiler in zwei senkrecht zueinander stehende Richtungen ( $I_V$  und  $I_H$ ) aufgespalten wird (siehe Abbildung 5.6(a)). Aus  $I_V$  und  $I_H$  lässt sich der lineare Dichroismus ( $LD = \frac{I_V - I_H}{I_V + I_H}$ ) berechnen. Den Messungen soll vorweggenommen werden, dass nicht jede Änderung der Emissionspolarisation sichtbar gemacht werden kann. Sind beispielsweise alle Chromophore im  $45^\circ$  Winkel zum Strahlteiler orientiert, führt eine Änderung des Emissionsverhältnisses nicht zu einer Variation des LD-Werts. Daher wird eine Vielzahl an Molekülen gemessen und für jedes einzelne ausgewertet, ob die Emissionspolarisation, repräsentiert durch den LD-Wert, beeinflusst werden kann.



**Abbildung 5.6:** (a) Die Polarisation des Anregungslasers wird mit 40 Hz gedreht. Die Photolumineszenz der Moleküle wird mit einem Polarisationsstrahlteiler in horizontal und vertikal polarisierte Komponenten ( $I_V$  und  $I_H$ ) aufgeteilt, und daraus der lineare Dichroismus (LD) berechnet. (b) PL-Intensitätsspur eines PEB Aggregats. Die Zeitspur wird in 0,25 s Intervalle eingeteilt. (c) Werden alle Intervalle aufsummiert, ergibt sich eine PL-Spur mit einer definierten Länge von 0,25 s. (d) Aus der PL-Intensitätsspur wird eine LD-Spur berechnet, an der eine Fouriertransformation (FT) durchgeführt wird. (e) Als Amplitude ( $A^{FT}$ ) wird der Betrag der komplexen FT (graue Punkte) bezeichnet. Aufgrund des begrenzten Signal-Rausch-Verhältnisses ist ein Offset (graue Linie) in den Werten vorhanden. Dieser mittlere Offset wird von den einzelnen Werten abgezogen, bevor die Amplitude bei 40 Hz ( $A_{(40\text{ Hz})}^{FT}$ ), die der Modulationsfrequenz der Laserpolarisation entspricht, bestimmt wird.

Die Auswertung der einzelnen Moleküle ist beispielhaft an einem  $\mathbf{1}_H$ -Aggr.-Molekül in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Laserpolarisation wird mit 40 Hz gedreht (siehe Abbildung

5.6(a)) und verursacht eine Modulation der Intensität in beiden Detektionskanälen (siehe Abbildung 5.6(b)). Da jedes Molekül nach unterschiedlichen Zeiten bleicht, werden zuerst alle Molekülspuren auf die gleiche zeitliche Länge gebracht, indem die PL-Intensität in 0,25 s Intervallen aufsummiert wird (siehe Abbildung 5.6(c)). Als Resultat ergeben sich PL-Intensitätsspuren mit 0,25 s Länge, die miteinander vergleichbar sind. Nachdem eine Hintergrundkorrektur<sup>38</sup> für beide Detektionskanäle (grün und rot) durchgeführt wurde, wird eine LD-Spur berechnet (siehe Abbildung 5.6(d)). Ob der LD-Wert von der Laserpolarisation abhängt, wird mithilfe einer Fouriertransformation (FT) sichtbar gemacht. In Abbildung 5.6(e) ist der Betrag der komplexen FT ( $A^{FT}$ ) bei verschiedenen Frequenzen gezeigt (graue Punkte). Sollte ein Polarisationsgedächtnis vorliegen und der LD-Wert von der Anregungspolarisation abhängen, so wäre ein größerer Wert bei der Frequenz (40 Hz), mit der die Polarisation des Anregungslasers gedreht wird, zu erwarten. Durch das begrenzte Signal-Rausch-Verhältnis ergibt sich ein gewisser Offset der Fourier-Amplituden. Dieser wird korrigiert, indem der Mittelwert der Amplitudenwerte (ohne den Wert bei 40 Hz) von den gemessenen Werten abgezogen wird (schwarze Punkte). Im gezeigten Beispiel ist keine signifikante Amplitude bei 40 Hz zu beobachten. Das Molekül besitzt also kein Polarisationsgedächtnis, d. h. die Anregungspolarisation des Lasers hat keinen Einfluss auf die Emissionspolarisation des Moleküls.

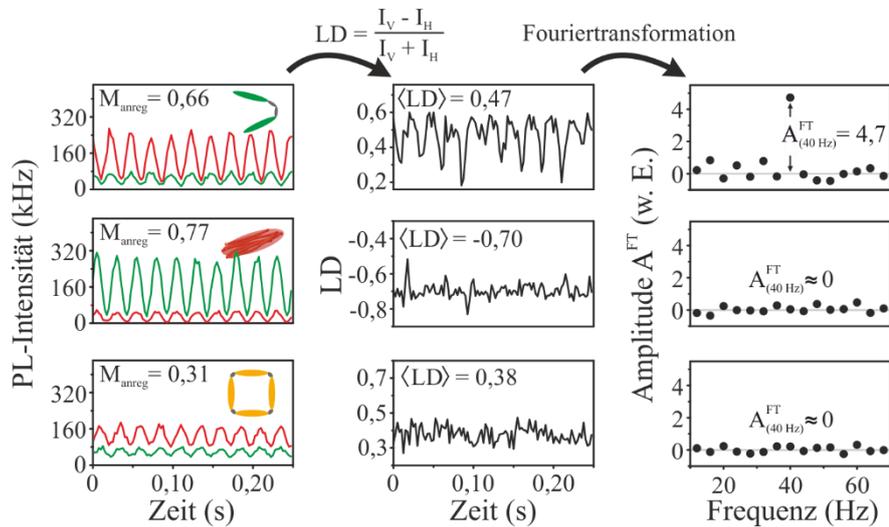
### 5.3.1 Beispiele und Molekülstatistiken

Die vorgestellte Auswertung wird für alle drei Modellsysteme durchgeführt. In Abbildung 5.7 sind Beispielmessungen für die drei Molekülgruppen zu sehen. Für **2**<sub>Klammer</sub> ist die PL-Intensität eines Moleküls gezeigt, das eine Anregungsmodulationstiefe ( $M_{anreg}$ ) von 0,66 aufweist. Wird aus den beiden Intensitätsspuren die LD-Spur berechnet, weist diese eine Modulation auf, die als deutliches Signal in der Fouriertransformation bei 40 Hz vorliegt ( $A_{(40\text{ Hz})}^{FT} = 4,7$ ). Die Emissionspolarisation ist mit der Anregungspolarisation korreliert, es liegt also ein Polarisationsgedächtnis vor. Eine solche Korrelation ist beim vorgestellten **1**<sub>H-Aggr.</sub>-Molekül nicht vorhanden, die Emissionspolarisation ist unabhängig von der Anregung. In den PL-Intensitätsspuren des **4**<sub>Polygon</sub>-Moleküls ist zu sehen, dass eine Polarisationsrichtung (rot) bevorzugt emittiert. Diese Präferenz kann allerdings nicht durch den Anregungslaser beeinflusst werden. Im

---

<sup>38</sup> Der Hintergrund wird bestimmt, indem die PL-Intensität an Stellen im PMMA-Film gemessen wird, an denen keine Moleküle vorhanden sind.

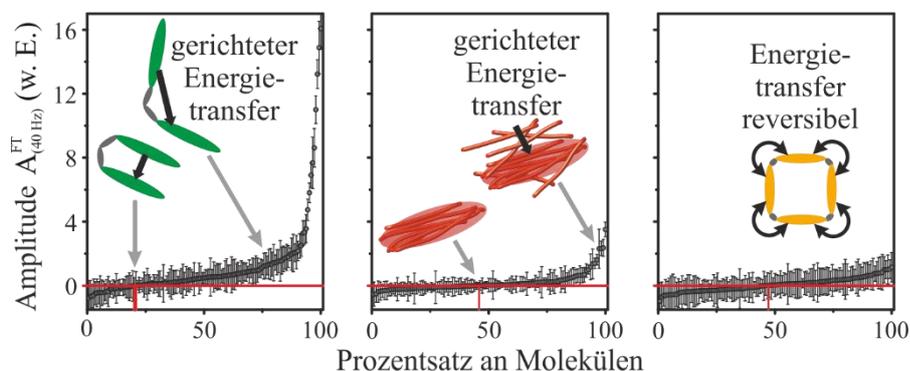
gezeigten Beispiel ist kein Signal in der Fouriertransformation zu sehen. Um auszuschließen, dass die gezeigten Beispiele Spezialfälle sind, wird als nächster Schritt eine größere Anzahl ( $> 100$ ) an Molekülen vermessen.



**Abbildung 5.7:** Beispiele der PL-Modulation (grün, rot) in den einzelnen Modellsystemen. Es wurden jeweils PL-Spuren der Modellsysteme mit vergleichbarer Intensität ausgewählt. Aus den PL-Intensitätsspuren werden LD-Spuren berechnet. An diesen wird eine Fouriertransformation durchgeführt. Im Gegensatz zu  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$  und  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  ist für das  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$ -Molekül eine deutliche Amplitude bei 40 Hz ( $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}} = 4,7$ ) zu sehen.

Bei  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$  wird  $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}}$  für 144 Moleküle bestimmt, bei  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$  für 110 Aggregate und bei  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  für 126 Moleküle. Die Verteilung von  $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}}$  ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die  $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}}$ -Werte der einzelnen Moleküle werden aufsteigend geordnet, wobei die x-Achse den Prozentsatz der Moleküle angibt. Als Fehlerbalken ist die zweifache Standardabweichung der einzelnen Frequenzwerte (mit Ausnahme von 40 Hz) eingezeichnet. Für  $\mathbf{2}_{\text{Klammer}}$  zeigen ca. 30 % der Moleküle eine signifikante Abweichung von null. In einzelnen Molekülen sind Werte von  $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}} > 10$  messbar. Für  $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$  nimmt der Anteil der Moleküle, bei denen  $A_{(40 \text{ Hz})}^{\text{FT}}$  signifikant von null abweicht, stark ab. Bei ca. 90 % der Moleküle wird die Emissionspolarisation nicht durch die Anregung beeinflusst. Noch weniger Einfluss hat die Drehung der Anregungspolarisation bei  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$ . Bei keinem der gemessenen Moleküle liegt ein Polarisationsgedächtnis vor. Diese

Beobachtung und das Ergebnis, dass manche Moleküle von **2**<sub>Klammer</sub> und **1**<sub>H-Aggr.</sub> eine Amplitude zeigen, werden im nächsten Unterkapitel erklärt.



**Abbildung 5.8:** Verteilung der Fourieramplituden ( $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT}$ ) für die drei Modellsysteme. Die Graphen werden aufsteigend nach den Werten von  $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT}$  sortiert. Als Fehlerbalken ist die zweifache Standardabweichung der frequenzabhängigen Amplituden eingezeichnet.

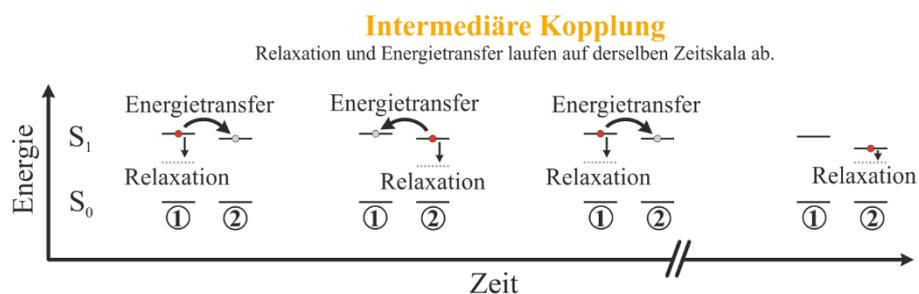
### 5.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, zeigen ca. 70 % der Moleküle von **2**<sub>Klammer</sub> kein Polarisationsgedächtnis. Bei den restlichen ca. 30 % kann die Emissionspolarisation durch die Polarisation des Anregungslasers beeinflusst werden. Eine Erklärung für die Amplituden-Werte und die vorliegende Verteilung liefert die unterschiedliche Ausrichtung von Donor und Akzeptor. In diesem Fall werden durch die Drehung der Laserpolarisation die Absorptionswahrscheinlichkeiten beider Chromophore verändert. Es variiert also das Verhältnis, wie oft der Akzeptor direkt und wie oft er über den Donor angeregt wird. Ist der Homo-FRET nicht perfekt – emittiert also auch der Donor – ändert sich deshalb die Emissionspolarisation und für die Messungen der LD-Modulation bedeutet dies  $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT} \neq 0$ . Je effizienter der Energietransfer wird, desto mehr nähert sich  $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT}$  null an. Dieser Zusammenhang gilt nur, wenn beide Chromophore unterschiedlich orientiert sind. Falls beide Oligomere parallel zueinander sind, ist es nicht möglich, Werte mit  $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT} \neq 0$  zu messen, da die Emissionspolarisation beider Chromophore identisch ist. Die Höhe von  $A_{(40 \text{ Hz})}^{FT}$  ist also abhängig von der Effizienz des

Energietransfers und der Ausrichtung der beiden Chromophore. Dies erklärt die große Streuung von  $A_{(40\text{ Hz})}^{FT}$  bei **2**<sub>Klammer</sub>.

Bei starker Kopplung, wie sie in **1**<sub>H-Aggr.</sub> auftritt, ist keine Beeinflussung der Emissionspolarisation zu erwarten. Durch die Kopplung entsteht ein linear polarisierter Emitter. Die Emissionspolarisation ist dadurch festgelegt und sollte auch durch die Variation der Anregungspolarisation nicht verändert werden können ( $A_{(40\text{ Hz})}^{FT} = 0$ ). Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, ist dies für ca. 90 % der Aggregate der Fall. In einem kleinen Teil der Aggregate ist  $A_{(40\text{ Hz})}^{FT} \neq 0$ . Die naheliegendste Erklärung ist, dass in diesen Aggregaten noch Polymerketten vorliegen, die nicht zur starken Kopplung beitragen. Wenn diese Polymerketten angeregt werden, findet FRET zu dem energetisch günstigeren H-Aggregat statt. Ist der Energietransfer jedoch nicht perfekt, kann ein Polarisationsgedächtnis wie in **2**<sub>Klammer</sub> auftreten. Eine weitere Erklärung ist, dass es zwei stark gekoppelte Bereiche mit unterschiedlichen Ausrichtungen gibt, die miteinander über FRET wechselwirken, wodurch eine Beeinflussung der Emissionspolarisation möglich wird.

In **4**<sub>Polygon</sub> konnte in keinem der untersuchten Moleküle ein Polarisationsgedächtnis nachgewiesen werden. Welches der Oligomere angeregt wird, hat also keinen Einfluss auf das emittierende Oligomer. Dies ist insofern erstaunlich, da es in den meisten Molekülen eine präferierte Emissionspolarisation gibt und gewisse Oligomere des Polygons häufiger emittieren als andere. Wichtig ist die Unterscheidung, dass die Emission nur öfter und nicht ausschließlich aus bestimmten Oligomeren auftritt. Falls der Energietransfer immer zum gleichen Oligomer stattfinden würde, wäre das  $M_{em}$ -Histogramm ähnlich zu dem eines einzelnen Oligomers. Dies konnte jedoch in den Experimenten nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.5(b)). Oligomere des Polygons, die häufiger emittieren, nehmen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit die Rolle des Akzeptors an. Daraus lässt sich folgern, dass diese Chromophore auch mit einer höheren Wahrscheinlichkeit emittieren, wenn sie direkt angeregt werden. Folglich wäre ein Polarisationsgedächtnis zu erwarten.



**Abbildung 5.9:** Nach Anregung eines Chromophors konkurrieren Relaxation und Energietransfer: Je weiter die Relaxation des Chromophors (1) energetisch erniedrigt, desto unwahrscheinlicher wird Energietransfer zu 2. Für intermediäre Kopplung laufen Relaxation und Energietransfer auf derselben Zeitskala ab. Die Rolle des Donors und Akzeptors ist nicht festgelegt und das Exziton kann mehrere Male zwischen beiden Chromophoren (1 und 2) hin und her springen. Dadurch geht das Polarisationsgedächtnis verloren, sofern die Chromophore unterschiedliche Orientierungen haben.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass dies bei der Messung nicht zu beobachten ist, liefert das Verhältnis von Relaxations- ( $\tau_{Rel}$ ) und Energietransferzeit ( $\tau_{ET}$ ) bei intermediärer Kopplung. In Abbildung 5.9 ist die Situation anhand von zwei Chromophoren (1 und 2) schematisch dargestellt. Nach der Anregung von 1 setzt Relaxation ein. Diese erniedrigt die Energie des Chromophors. Da  $\tau_{Rel}$  und  $\tau_{ET}$  auf derselben Zeitskala stattfinden, kann es zum Energietransfer kommen, bevor eine Relaxation des Chromophors erfolgt. Da 1 und 2 energetisch ähnlich sind, ist es möglich, dass der Energietransfer reversibel wird und das Exziton wieder auf 1 lokalisiert. Nach jedem Transferschritt konkurrieren Relaxation und Energietransfer erneut. Je weiter das Chromophor relaxiert und energetisch unter den koppelnden Partner fällt, desto unwahrscheinlicher wird es, dass Energietransfer auftritt. Bei intermediärer Kopplung kann es mehrere Energietransferschritte geben, bevor das Exziton letztendlich auf einem der Chromophore lokalisiert. Bei jedem einzelnen Schritt „vergisst“ das Molekül, welches Chromophor zu Beginn angeregt wurde: Das Polarisationsgedächtnis geht verloren.

## 5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Exzitonlokalisierung durch Energietransfer in chemisch identischen Oligomeren bzw. Polymeren näher beleuchtet. Dabei war es von besonderem Interesse, welche Auswirkungen die Kopplungsstärke (schwach, stark, intermediär) auf die Eigenschaften des Energietransfers hat. Analog zur Symmetriebrechung innerhalb eines Chromophors können auch die verschiedenen Kopplungsbereiche charakterisiert werden: Bei schwacher Kopplung – in Form von Homo-FRET – ist der Energietransfer gerichtet, die Rollen des Donors und Akzeptors sind klar verteilt. Dies kann als explizite Symmetriebrechung gesehen werden. Als Modellsystem für schwache Kopplung wurde **2**<sub>Klammer</sub> vermessen. In diesem System ist die Effizienz des Energietransfers nicht 100 %. Als Folge dessen liegt bei manchen Molekülen ein Polarisationsgedächtnis vor, d. h. die Emissionspolarisation hängt davon ab, welches der Chromophore durch den Laser angeregt wurde.

Bei starker Kopplung bildet sich ein neuer elektronischer Zustand aus. Das Exziton ist über alle gekoppelten Partner delokalisiert. Dementsprechend kommt es zu keiner Symmetriebrechung. Die untersuchten H-Aggregate (**1**<sub>H-Aggr.</sub>) zeigen die Charakteristika eines einzelnen, linear polarisierten Emitters. Messungen der Anregungspolarisation legen nahe, dass noch weitere Polymerketten schwach an das entstehende H-Aggregat koppeln. Dies dürfte auch die Erklärung dafür sein, warum einige wenige Aggregate ein schwaches Polarisationsgedächtnis besitzen. Für einen Großteil der Aggregate hat aber die Anregungs- keinen Einfluss auf die Emissionspolarisation.

Ein Modellsystem aus vier identischen Chromophoren (**4**<sub>Polygon</sub>) wurde zur Untersuchung der intermediären Kopplung verwendet. Mithilfe von Photon Antibunching- und Polarisationsmessungen konnte die angenommene Kopplungsstärke bestätigt werden: Ein sehr niedriges Antibunching-Verhältnis beweist, dass durch den effizienten Energietransfer nur ein Photon emittiert werden kann. Das Histogramm der Emissionsmodulationstiefen ( $M_{em}$ ) zeigt, dass die Rollen des Donors und Akzeptors, wie für intermediäre Kopplung zu erwarten, nicht festgelegt sind. Sind die Rollen rein zufällig verteilt, liegt spontane Symmetriebrechung vor. Die Messergebnisse zeigen an, dass es meist einen bevorzugten Emitter gibt. Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 4 liegt auch hier in vielen Molekülen eine Mischung aus spontaner und expliziter Symmetriebrechung vor. Trotz dieses Umstands zeigt keines der Moleküle ein Polarisationsgedächtnis. Ob der bevorzugte Emitter direkt angeregt wird oder nicht, hat keinen Einfluss auf die Lokalisierung des Exzitons. Aus dieser Beobachtung folgt, dass mehrere

## Bestimmung der interchromophoren Kopplungsstärke in $\pi$ -konjugierten Modellsystemen

Energietransferschritte zwischen Anregung und Emission erfolgen müssen. Mithilfe der Einzelmolekülspektroskopie lässt sich somit reversibler Energietransfer bei intermediärer Kopplung identifizieren.

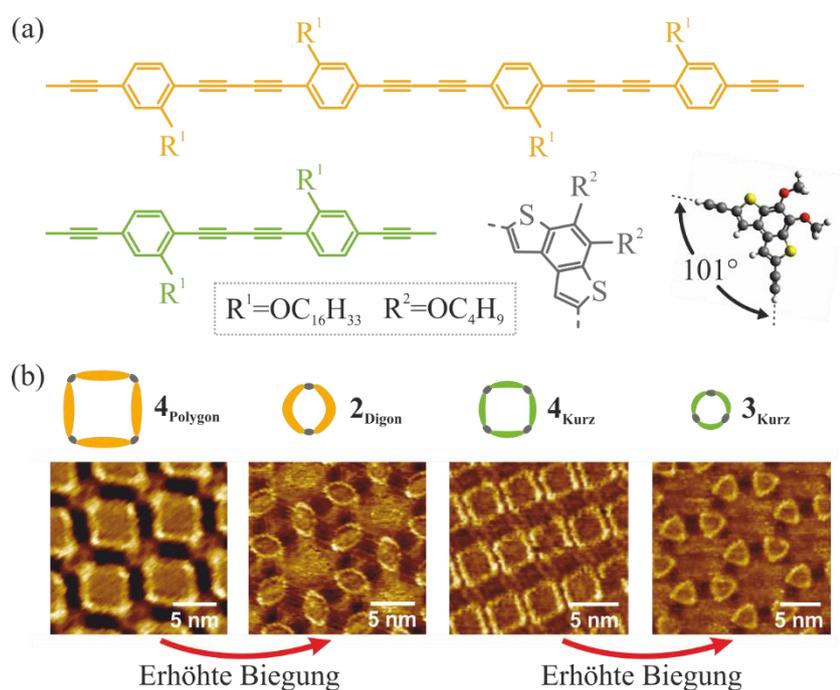


## 6 Experimenteller Nachweis des R-H-T Effekts in gebogenen Chromophoren

In Kapitel 5 wurde ein stark gekoppeltes System ( $\mathbf{1}_{\text{H-Aggr.}}$ ) untersucht. In diesem Modellsystem änderte sich durch die Kopplung das Emissionsverhältnis zwischen dem elektronischen 0-0 Übergang und den vibronischen Übergängen. Außerdem erhöhte sich die Fluoreszenzlebenszeit. Im Umkehrschluss werden oftmals diese photophysikalischen Eigenschaften starker Kopplung zugeordnet [132,205]. William Barford und Frank C. Spano untersuchten in ihren theoretischen Arbeiten, wie sich die Form  $\pi$ -konjugierter Strukturen auf deren spektroskopischen Charakteristika auswirkt [110,113]. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass eine Biegung des Chromophors ähnliche Merkmale wie starke Kopplung hervorrufen kann. Durch die Biegung kommt es ebenfalls zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebenszeit und einer stärker werdenden Emission der vibronischen Übergänge ( $I_{\text{vib.}}$ ) gegenüber dem elektronischen 0-0 Übergang ( $I_{0-0}$ ). Die Abnahme des Peak-Verhältnisses ( $\frac{I_{0-0}}{I_{\text{vib.}}}$ ) leitet sich aus dem Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt ab. Der R-H-T Effekt führt außerdem zu einer anormalen Depolarisierung der vibronischen Übergänge (siehe Kapitel 2.2.2).

Eine Biegung des  $\pi$ -Systems wird im Allgemeinen bei der Exzitonlokalisierung in  $\pi$ -konjugierten Polymeren nicht berücksichtigt. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass nach Anregung eines multichromophoren Polymers Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren stattfindet und das Exziton nach einigen Pikosekunden auf langen, nicht-gebogenen und energetisch niedrigen Segmenten des Polymers lokalisiert [151,197,206]. Mette M.-L. Grage *et al.* und Arvydas Ruseckas *et al.* zeigten jedoch in Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylen vinylen] (MEH-PPV), dass eine Änderung der Exzitonlokalisierung für Zeiten  $< 100$  fs vorliegt [207,208]. Diese Zeiten sind nicht durch Energietransfer zwischen Chromophoren erklärbar. Arvydas Ruseckas *et al.* führten ihr Ergebnis auf die Variation der Exzitonlokalisierung in gebogen  $\pi$ -konjugierten Segmenten zurück [208]. Klaus Becker *et al.* zeigten durch den Vergleich von Tieftemperaturspektren, dass Oligomere und Polymere von MEH-PPV dieselben Emissionsspektren aufweisen [78]. Bei Oligomeren konnte beobachtet werden, dass gebogene Moleküle eine Rotverschiebung aufweisen. Dieselben Spektren waren auch bei MEH-PPV Polymeren zu sehen. Somit liegt der Schluss nahe, dass in diesem System gebogene Chromophore emittieren und nicht – wie oft angenommen – die Emission aus

stark gekoppelten Segmenten der Polymerkette, d. h. aus intra- oder intermolekularen Aggregaten, stattfindet [209]. Biegung kann also auch auf die Emissionseigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Polymeren Einfluss nehmen [210]. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse, die spektroskopischen Eigenschaften von gebogenen Chromophoren näher zu untersuchen und zu überprüfen, ob die theoretischen Vorhersagen zutreffen. Da es in Polymeren aufgrund der Vielzahl an möglichen Konformationen schwierig ist, Biegung mit den spektralen Eigenschaften zu verknüpfen, werden für die Verifizierung der theoretischen Vorhersagen unterschiedliche Modellsysteme betrachtet.



**Abbildung 6.1:** (a) Chemische Struktur der Modellsystem-Bestandteile. Poly(para-Phenylene-Ethynylene-Butadiinylene) (PEB) Oligomere mit 5 nm (orange) und 2,5 nm (hellgrün) Länge werden mit Eckstrukturen (grau) verbunden. Da die Eckstrukturen einen Öffnungswinkel von  $101^\circ$  besitzen, ist die Biegung der PEB Oligomere von der Anzahl der Oligomere im Modellsystem abhängig. (b) Schematische Darstellung und STM-Bilder der Modellsysteme. Durch Reduktion der Zahl der Oligomere von vier ( $4_{\text{Polygon}}$ ) auf zwei ( $2_{\text{Digon}}$ ) bzw. von vier ( $4_{\text{Kurz}}$ ) auf drei ( $3_{\text{Kurz}}$ ) erhöht sich die Biegung der Oligomere, wie in den STM-Bildern zu sehen ist. STM-Bilder aus Ref. [79] und [211] übernommen.

Die einzelnen Komponenten, aus denen die Modellsysteme bestehen, sind in Abbildung 6.1(a) zu sehen. Als Chromophore werden PEB Oligomere mit einer Länge von ca. 5 nm (orange) bzw. 2,5 nm (hellgrün) verwendet. Diese werden mit Eckstrukturen (grau) zu unterschiedlichen Molekülen verbunden. In Abbildung 6.1(b) sind die Molekülsysteme in STM-Bildern zu sehen. **4<sub>Polygon</sub>**-Moleküle bestehen aus vier Oligomeren, die eine quadratische Struktur bilden. In diesem Modellsystem wurde in Kapitel 5 intermediäre Kopplung nachgewiesen. Da der Öffnungswinkel der Eckstruktur  $101^\circ$  beträgt, werden die Oligomere kaum verbogen und sind – wie im STM-Bild zu sehen – gerade. Reduziert man aber die Anzahl der Oligomere von vier auf zwei (**2<sub>Digon</sub>**), führt dies zu einer Verbiegung. Deshalb kann durch den Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften von **4<sub>Polygon</sub>** und **2<sub>Digon</sub>** auf den Einfluss der Biegung geschlossen werden. Dasselbe Ziel wird auch bei Molekülstrukturen mit einer Oligomerlänge von ca. 2,5 nm verfolgt. Auch hier erhöht sich die Biegung durch die Reduktion von vier (**4<sub>Kurz</sub>**) auf drei (**3<sub>Kurz</sub>**) Oligomereinheiten. Wie bei **2<sub>Digon</sub>** ist auch die Biegung bei **3<sub>Kurz</sub>** im STM-Bild sichtbar.

Im nächsten Unterkapitel werden die Unterschiede zwischen den einzelnen Molekülsystemen in Ensemblemessungen untersucht. Anschließend werden die Modellsysteme auch auf Einzelmolekülebene vermessen, um Heterogenitäten innerhalb der Molekülgruppen aufzulösen.

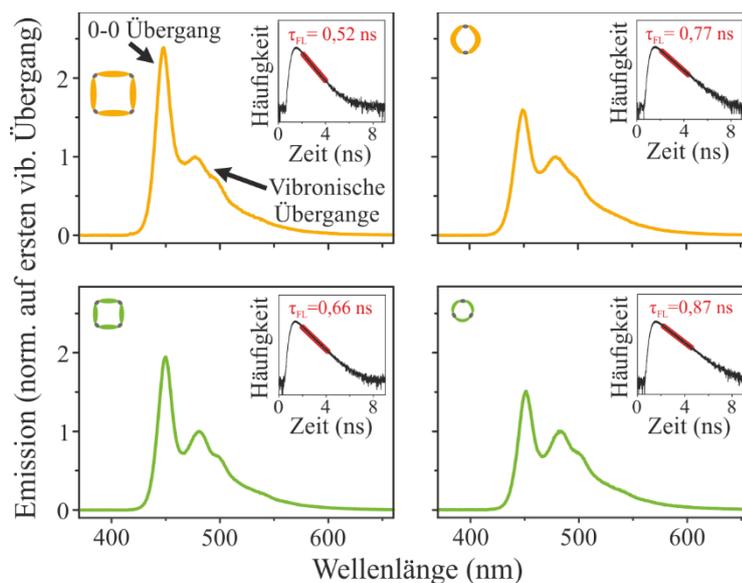
## 6.1 Charakterisierung der Modellsysteme im Ensemble

Mit den Ensemblemessungen soll der Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die Polarisationsseigenschaften der Modellsysteme werden mithilfe eines Streak-Kamera-Systems gemessen.

### 6.1.1 Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften

Zu Beginn wird der Einfluss der Biegung auf die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) und auf das Emissionsspektrum geprüft. Dazu werden die Modellsysteme in einer Toluol-Lösung aufgelöst und anschließend vermessen (siehe Abbildung 6.2). Die Fluoreszenzlebenszeit wird mithilfe von TCSPC-Messungen bestimmt. Für **4<sub>Polygon</sub>** ist  $\tau_{FL} = 0,52$  ns. Die Fluoreszenzlebenszeit erhöht sich auf  $\tau_{FL} = 0,77$  ns für die stärker verbogenen Oligomere in **2<sub>Digon</sub>**. Die Fluoreszenzlebenszeit des Vierecks mit den kürzeren

Oligomeren ( $\mathbf{4}_{\text{Kurz}}$ ) ist  $\tau_{FL} = 0,66$  ns und damit im Vergleich zu  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  um 0,14 ns gestiegen. Bei  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  erhöht sich die Fluoreszenzlebenszeit weiter auf  $\tau_{FL} = 0,87$  ns. Ein Grund für die Zunahme von  $\tau_{FL}$  ist die Abnahme der strahlenden Rate ( $k_r$ ). Dies kann durch Messungen der Quantenausbeute ( $QY$ ) bestätigt werden. So nimmt beispielsweise  $QY$  von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  ( $QY = 68 \pm 5$  %) zu  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$  ( $QY = 58 \pm 5$  %) hin ab.



**Abbildung 6.2:** Emissionsspektren der einzelnen Modellsysteme in Toluollösung. Zusätzlich ist der Fluoreszenzabfall gezeigt, aus dem die Fluoreszenzlebenszeiten ( $\tau_{FL}$ ) bestimmt wurden. Die unterschiedlichen Modellsysteme wurden nahe der Absorptionsmaxima bei 405 nm angeregt. Die Emissionsspektren wurden auf das Maximum des ersten vibronischen Übergangs normiert.

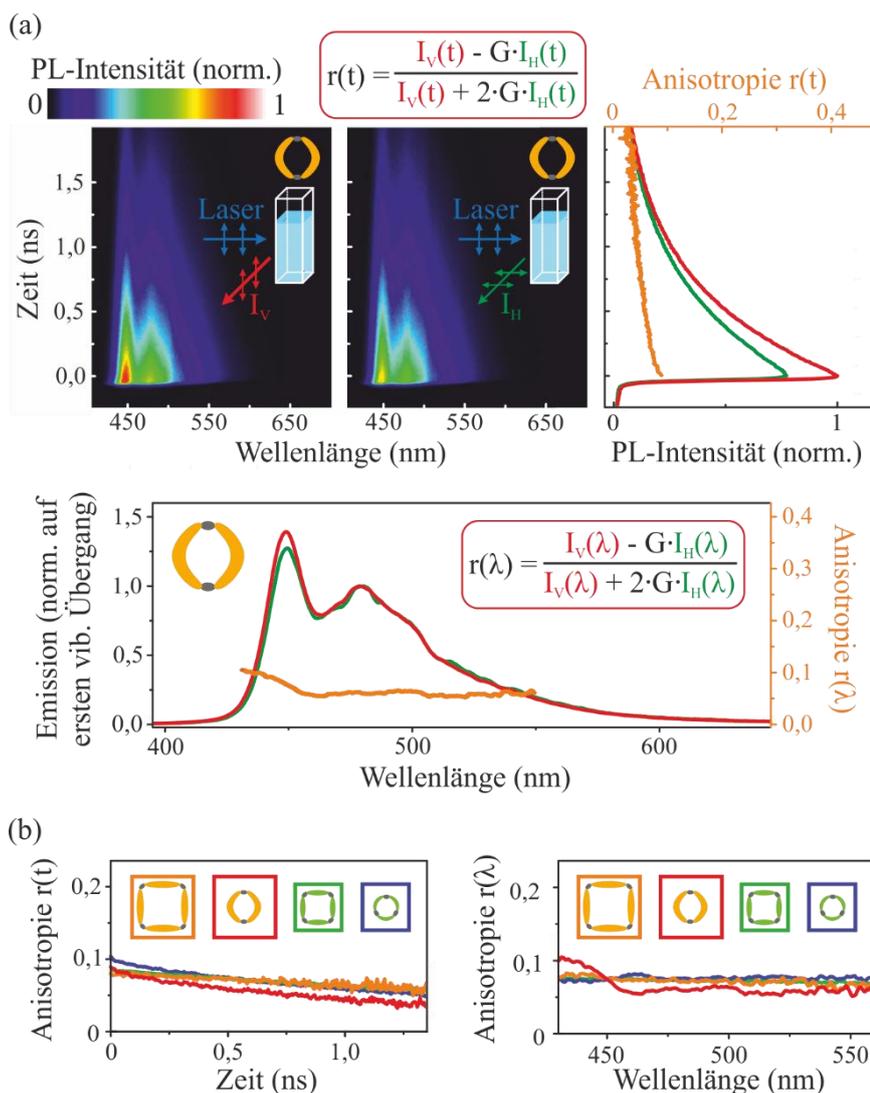
Für die Messung der Emissionsspektren werden die Moleküle nahe des Absorptionsmaximums bei 405 nm angeregt. Um die Spektren miteinander vergleichen zu können, werden sie jeweils auf den ersten vibronischen Übergang normiert. Durch die Normierung ist zu erkennen, dass der elektronische 0-0 Übergang ( $I_{0-0}$ ) im Vergleich zu den vibronischen Übergängen ( $I_{vib.}$ ) von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  hin zu  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$  abnimmt. Das Gleiche gilt für die kürzeren Oligomere, auch hier wird das Peak-Verhältnis ( $\frac{I_{0-0}}{I_{vib.}}$ ) von  $\mathbf{4}_{\text{Kurz}}$  hin zu  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  kleiner. Um Aussagen über die Emissionspolarisation und deren zeitliche Entwicklung zu treffen, werden die Modellsysteme mithilfe eines Streak-Kamera-

Systems vermessen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind im nächsten Unterkapitel zu finden.

### 6.1.2 Anormale Emissionspolarisation

Für Polarisationsmessungen werden die Modellsysteme in Toluol gelöst und mit einem vertikal polarisierten Laser angeregt. Die Emission wird mit einem Streak-Kamera-System detektiert. Die zeitliche Entwicklung der vertikal ( $I_V$ ) und horizontal polarisierten Fluoreszenzkomponenten ( $I_H$ ) wird jeweils detektiert. Für **2<sub>Digon</sub>** ist diese Messung in Abbildung 6.3(a) dargestellt. Summiert man das Fluoreszenzsignal ( $I$ ) bei jeder Zeit ( $t$ ) auf, kann daraus die zeitliche Entwicklung der Anisotropie ( $r(t) = \frac{I_V(t) - G \cdot I_H(t)}{I_V(t) + 2 \cdot G \cdot I_H(t)}$ ) berechnet werden. In die Rechnung fließt zusätzlich ein Korrekturfaktor ( $G$ ) ein, der mögliche Unterschiede in der Detektionseffizienz der beiden Polarisationsrichtungen berücksichtigt. Für **2<sub>Digon</sub>** ist die zeitliche Entwicklung von  $I_V$  (rot),  $I_H$  (grün) und  $r(t)$  (orange) auf der rechten Seite von Abbildung 6.3(a) zu sehen. Beide Intensitätsrichtungen fallen über die Zeit ab. Die Anisotropie startet mit einem Wert von  $r(0 \text{ s}) \approx 0,1$ . Aufgrund der Rotationsdiffusion der Moleküle in der Toluol-Lösung nimmt auch  $r(t)$  mit der Zeit ab [159].

Zudem kann aus  $I_V$  und  $I_H$  auch die wellenlängenabhängige Polarisationsanisotropie ( $r(\lambda) = \frac{I_V(\lambda) - G \cdot I_H(\lambda)}{I_V(\lambda) + 2 \cdot G \cdot I_H(\lambda)}$ ) bestimmt werden. Dazu wird die PL-Intensität bei jeder Wellenlänge ( $\lambda$ ) über die Zeit aufsummiert. Vergleicht man die normierten Spektren der beiden Polarisationsrichtungen, ist auffällig, dass sich das Peak-Verhältnis unterscheidet (siehe unterer Graph von Abbildung 6.3(a)). Im Bereich des 0-0 Übergangs ist die wellenlängenabhängige Anisotropie größer als bei den vibronischen Übergängen. Der Anisotropie-Wert hängt also von der Wellenlänge der Emission ab.



**Abbildung 6.3:** (a) Zeitliche Entwicklung der vertikal ( $I_V$ ; rot) und horizontal polarisierten Emission ( $I_H$ ; grün) von  $2_{\text{Digon}}$ . Rechts ist der über alle Wellenlängen aufsummierte normierte PL-Intensitätsverlauf von  $I_V$  und  $I_H$ , sowie die zeitliche Anisotropie ( $r(t)$ ) zu sehen. Im unteren Teil sind die entsprechenden Spektren abgebildet. Beide Spektren wurden auf den ersten vibronischen Übergang normiert. Da die Peak-Verhältnisse beider Spektren unterschiedlich sind, variiert auch die wellenlängenabhängige Anisotropie ( $r(\lambda)$ ) zwischen dem elektronischen 0-0 Übergang und den vibronischen Übergängen. (b) Zeitliche (links) und wellenlängenabhängige (rechts) Entwicklung der Anisotropie. Die unterschiedlichen Modellsysteme sind farblich gekennzeichnet.

Die zeit- ( $r(t)$ ) und wellenlängenabhängige Anisotropie ( $r(\lambda)$ ) wird für alle vier Modellsysteme berechnet. Der zeitliche Verlauf der Anisotropie ist auf der linken Seite von Abbildung 6.3(b) zu sehen. Jedes der Modellsysteme startet mit  $r(0\text{ s}) \approx 0,1$  und nimmt über die Zeit aufgrund der Rotationsdiffusion der Moleküle in Lösung ab. Da sich die Größe der Modellsysteme unterscheidet, variiert auch die Rotationsgeschwindigkeit der Molekülgruppen und somit die Zeitabhängigkeit des Abfalls. Bei der wellenlängenabhängigen Anisotropie ist auffällig, dass **2<sub>Digon</sub>** eine anormale Anisotropie zeigt (siehe rechte Seite von Abbildung 6.3(b)). Anormal bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der 0-0 Übergang eine höhere Polarisationsanisotropie besitzt als die vibronischen Übergänge. Die übrigen Modellsysteme haben hingegen alle den gleichen Verlauf: Sowohl für **4<sub>Polygon</sub>** als auch für **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** ist die Anisotropie flach und nicht von der Wellenlänge abhängig.

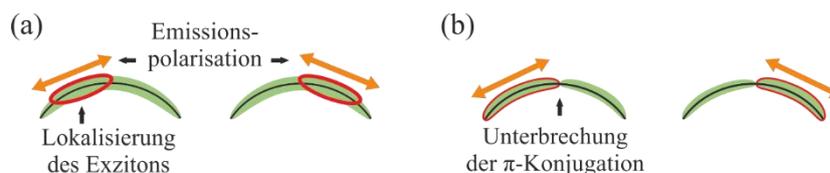
### 6.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei einem Übergang von einer geraden zu einer gebogenen Struktur sagen die theoretischen Berechnungen vorher, dass das Übergangsdipolmoment kleiner wird (siehe Kapitel 2.2) [110,111,113]. Als Folge verringert sich auch die strahlende Rate ( $k_r$ ) des Übergangs, was zu einer Erhöhung der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) führt. Die Modellsysteme bestätigen diese Aussage. Beim Übergang zu der stärker gebogenen Struktur (**4<sub>Polygon</sub>** zu **2<sub>Digon</sub>** bzw. **4<sub>Kurz</sub>** zu **3<sub>Kurz</sub>**) kommt es jeweils zu einer Erhöhung von  $\tau_{FL}$ . Vergleicht man beide Vierecke, ist  $\tau_{FL}$  bei **4<sub>Kurz</sub>** höher als bei **4<sub>Polygon</sub>**. Die Oligomere in **4<sub>Kurz</sub>** sind aufgrund der geringeren Länge stärker gebogen und zeigen somit bereits die Charakteristika von gebogenen  $\pi$ -Systemen. Ein Blick auf die Emissionsspektren untermauert diese Aussage (siehe Abbildung 6.2). Aufgrund des R-H-T Effekts und des damit verbundenen zusätzlichen vibronischen Übergangsdipolmoments, sind die vibronischen Übergänge ( $I_{vib.}$ ) im Vergleich zum elektronischen Übergang ( $I_{0-0}$ ) in **4<sub>Kurz</sub>** dominanter. Der Vergleich von **4<sub>Polygon</sub>** und **2<sub>Digon</sub>** bzw. **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** zeigt das erwartete Bild: In den Molekülgruppen, die stärker gebogene Chromophore besitzen, verringert sich  $\frac{I_{0-0}}{I_{vib.}}$ .

Da die zusätzlichen vibronischen Übergangsdipolmomente aufgrund des R-H-T Effekts auch eine andere Ausrichtung besitzen als das elektronische Übergangsdipolmoment, sind auch Auswirkungen der Biegung auf die Polarisationsseigenschaften zu erwarten. Mithilfe von Streak-Kamera-Messungen wurde deshalb die Emissionspolarisation der einzelnen

Modellsysteme untersucht (siehe Abbildung 6.3(b)). Dabei startet bei allen Molekülsystemen die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz-Anisotropie ( $r(t)$ ) bei einem Wert von  $r(0\text{ s}) \approx 0,1$ . Dieser Anfangswert bedeutet, dass im Durchschnitt ca.  $45^\circ$  zwischen Absorptions- und Emissionsdipol liegen (siehe Formel (3.4)). Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, liegt in **4<sub>Polygon</sub>** intermediäre Kopplung vor und der Energietransfer ist reversibel. Es gibt kein Polarisationsgedächtnis in den Molekülen, d. h. die Laserpolarisation nimmt keinen Einfluss auf die Polarisation der Emission. Im Mittel emittieren die im  $90^\circ$  Winkel stehenden Chromophore von **4<sub>Polygon</sub>** mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Daraus folgt, dass der effektive Emissionsdipol im Durchschnitt um  $45^\circ$  gedreht ist. Die gleiche Argumentation erklärt auch die Anisotropie-Werte von **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>**.

Für **2<sub>Digon</sub>** ist der niedrige Anisotropie-Wert auf die gebogene Struktur der Chromophore zurückzuführen. Zum einen hat die Biegung Einfluss auf die Absorption der Moleküle. Durch den R-H-T Effekt ist die Anregung in die vibronischen Zustände von  $S_1$  auch möglich, wenn die Laserpolarisation senkrecht zu der Längsachse des Chromophors orientiert ist [110,112]. Zum anderen wurde in Kapitel 4 an Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen gezeigt, dass auch Symmetriebrechung innerhalb der Oligomer-Struktur vorliegen kann. Der Grund für die Symmetriebrechung kann eine Selbstlokalisierung des Exzitons sein, also spontane Symmetriebrechung, oder eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation, was expliziter Symmetriebrechung entspricht. In beiden Fällen lokalisiert das Exziton in kleineren Bereichen auf der Oligomerstruktur (siehe Abbildung 6.4). Diese Lokalisierung des Exzitons konnte für **2<sub>Digon</sub>** von Dianelys Ondarse-Alvarez *et al.* durch Simulationen bestätigt werden [212]. In einer gebogenen Struktur ergibt sich aus diesem Grund eine Emissionspolarisation, die sich je nach Exzitonlokalisierung ändert. Da die Exzitonlokalisierung in jedem Molekül unterschiedlich sein kann, führt dies über viele Moleküle gemittelt zu einer Depolarisation der PL und erniedrigt den Anisotropie-Wert.

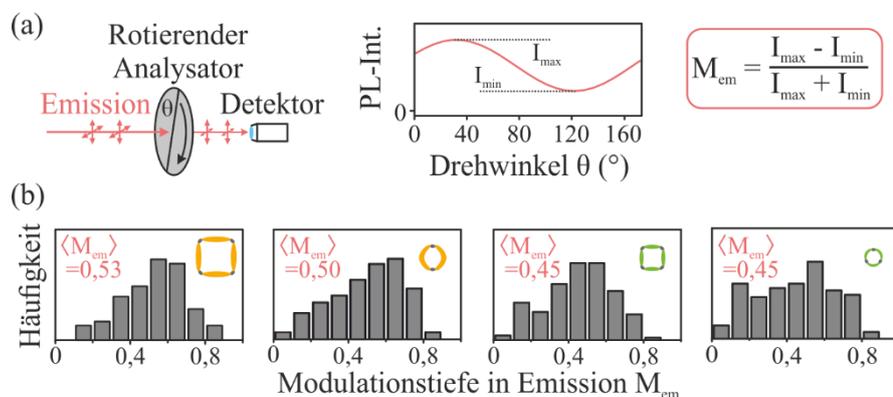


**Abbildung 6.4:** (a) Findet eine Selbstlokalisierung des Exzitons durch spontane Symmetriebrechung in unterschiedlichen Bereichen statt, unterscheidet sich auch die Emissionspolarisation. (b) Eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation, also explizite Symmetriebrechung, kann dazu führen, dass mehrere Chromophore auf dem Oligomer entstehen. Je nachdem auf welchem Chromophor das Exziton lokalisiert, unterscheidet sich die Emissionspolarisation.

Zusätzlich zur Zeit- wurde auch die Wellenlängenabhängigkeit der Anisotropie betrachtet. Hier zeigt sich bei  $2_{\text{Digon}}$  ein deutlicher Unterschied zwischen  $I_{0-0}$  und  $I_{\text{vib}}$ . (siehe rechte Seite von Abbildung 6.3(b)). Diese Fluoreszenzdepolarisation bestätigt, dass der R-H-T Effekt in diesem System vorliegt. Durch das zusätzliche vibronische Übergangsdipolmoment ist die Anisotropie gegenüber dem elektronischen 0-0 Übergang erniedrigt [110,111,113]. Diese Wellenlängenabhängigkeit ist bei den  $4_{\text{Polygon}}$ -Molekülen, in denen keine nennenswerte Biegung vorliegt, nicht zu sehen. Emissionsspektrum und  $\tau_{FL}$  legen nahe, dass, im Gegensatz zu  $4_{\text{Polygon}}$ , in  $4_{\text{Kurz}}$  eine Biegung der Chromophore vorliegt. Diese Biegung sollte bei den Chromophoren von  $3_{\text{Kurz}}$  noch stärker sein. Trotzdem ist weder für  $4_{\text{Kurz}}$  noch für  $3_{\text{Kurz}}$  eine Wellenlängenabhängigkeit der Anisotropie wie in  $2_{\text{Digon}}$  zu sehen. Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert die intermediäre Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Chromophoren. Wie bereits angeführt, besteht aufgrund der Kopplung kein Zusammenhang zwischen absorbierenden und emittierenden Chromophoren. Durch den Energietransfer depolarisiert der elektronische Übergang und ein Unterschied zu der Polarisation der vibronischen Übergänge ist über viele Moleküle gemittelt nicht mehr messbar. Somit lässt sich in Ensemblemessung die anormale Emissionspolarisation nur in Molekülen nachweisen, bei denen der Energietransfer zwischen den Oligomeren keine Änderung der Emissionspolarisation verursacht, beispielsweise bei den  $2_{\text{Digon}}$ -Molekülen, in denen beide Oligomere spiegelsymmetrisch zueinander sind. Mit den Einzelmolekülexperimenten im nächsten Unterkapitel lässt sich die Mittelung über viele Moleküle vermeiden. So können zusätzliche Informationen gewonnen werden, die helfen den Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

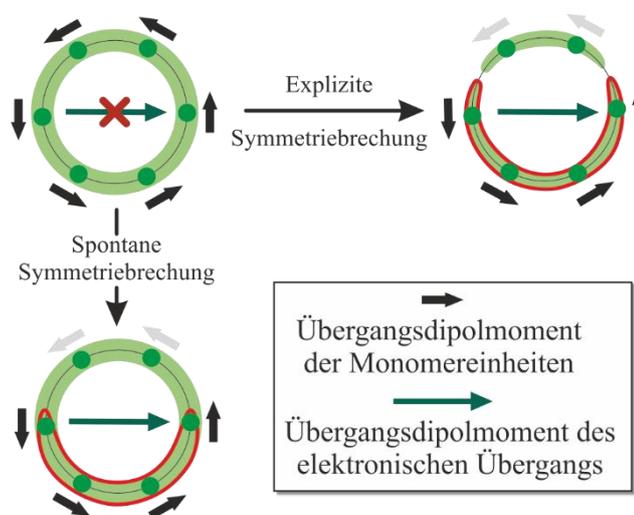
## 6.2 Charakterisierung der Modellsysteme auf Einzelmolekülebene

Über viele Moleküle gemittelt legen die Anisotropiemessungen von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  nahe, dass alle Oligomere des Moleküls mit der gleichen Wahrscheinlichkeit emittieren. So ergibt sich eine durchschnittliche Änderung zwischen Absorptions- und Emissionsdipol von  $45^\circ$  ( $r(0) \approx 0,1$ ). Einzelmolekülmessungen der Emissionsmodulationstiefe ( $M_{em}$ ) von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$  zeigten jedoch, dass es in den meisten Molekülen eine favorisierte Polarisationsrichtung der Emission gibt (siehe Kapitel 5.2). Sollte dies auch für  $\mathbf{4}_{\text{Kurz}}$  und  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  der Fall sein, könnte die anormale Emissionspolarisation auch in diesen Modellsystemen zu beobachten sein. Deshalb wurde die Emissionspolarisation neben 161 Molekülen von  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$ , auch für 221 Moleküle von  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$ , für 153 Moleküle von  $\mathbf{4}_{\text{Kurz}}$  und für 178 Moleküle von  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  gemessen. Der Messaufbau ist in Abbildung 6.5(a) zu sehen: Im Emissionsstrahlengang wird ein rotierender Analysator eingesetzt. Aus der modulierenden Intensitätsspur wird bestimmt, unter welchem Winkel ( $\theta$ ) minimale ( $I_{min}$ ) und maximale Intensität ( $I_{max}$ ) auftritt. Aus diesen Werten wird die Emissionsmodulationstiefe ( $M_{em}$ ) berechnet.



**Abbildung 6.5:** (a) Schematischer Aufbau zur Messung der Emissionsmodulationstiefe ( $M_{em}$ ). Im Emissionsstrahlengang wird ein Analysator gedreht (20 Hz). Die Modulationstiefe wird aus dem Intensitätsminimum ( $I_{min}$ ) und -maximum ( $I_{max}$ ) der modulierenden Intensitätsspuren berechnet. (b) Histogramme der Modulationstiefen in Emission ( $M_{em}$ ) für die vier Modellsysteme. Der Mittelwert der Verteilung ( $\langle M_{em} \rangle$ ) ist jeweils angegeben.

Die Histogramme über die gemessenen  $M_{em}$ -Werte der Modellsysteme sind in Abbildung 6.5(b) zu sehen. Für alle Molekülsysteme ist eine breite Verteilung der Anisotropiewerte zu beobachten. Der Mittelwert der Emissionsmodulationstiefe ( $\langle M_{em} \rangle$ ) beträgt für alle Modellsysteme ca. 0,5. Die ähnlichen Mittelwerte stimmen gut mit den fast identischen Anisotropiewerten der Ensemblesmessungen überein (siehe Kapitel 6.1.2). Hohe  $M_{em}$ -Werte bedeuten, dass eines der Chromophore bevorzugt emittiert. Niedrige  $M_{em}$ -Werte hingegen liegen in  $\mathbf{4}_{\text{Polygon}}$ ,  $\mathbf{4}_{\text{Kurz}}$  und  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  vor, wenn jedes der Chromophore mit der gleichen Wahrscheinlichkeit emittiert. Für  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$  ist diese Erklärung nicht ausreichend, da beide Oligomere spiegelsymmetrisch sind und die Biegung nicht stark genug ist, um Polarisationswerte nahe null zu erklären. Es muss einen weiteren Einflussfaktor – neben dem R-H-T Effekt – geben, der  $M_{em}$  erniedrigt. Wie im vorherigen Unterkapitel diskutiert wurde, kann in den Oligomeren von  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$  Exzitonlokalisierung auftreten [212]. Diese Lokalisierung des Exzitons auf kleinere Bereiche kann Folge einer expliziten oder spontanen Symmetriebrechung der  $\pi$ -konjugierten Struktur sein. Da die Lokalisierung innerhalb eines Chromophors variabel ist, hat dies eine Verringerung von  $M_{em}$  zur Folge.



**Abbildung 6.6:** In einer  $\pi$ -konjugierten Ringstruktur heben sich die Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten (schwarze Pfeile) gegenseitig auf und der elektronische 0-0 Übergang (grüner Pfeil) ist dipolverboten. Findet spontane oder explizite Symmetriebrechung statt, ist die Aufhebung der Dipolmomente nicht mehr vollständig und eine Emission aus dem angeregten Zustand kann auftreten.

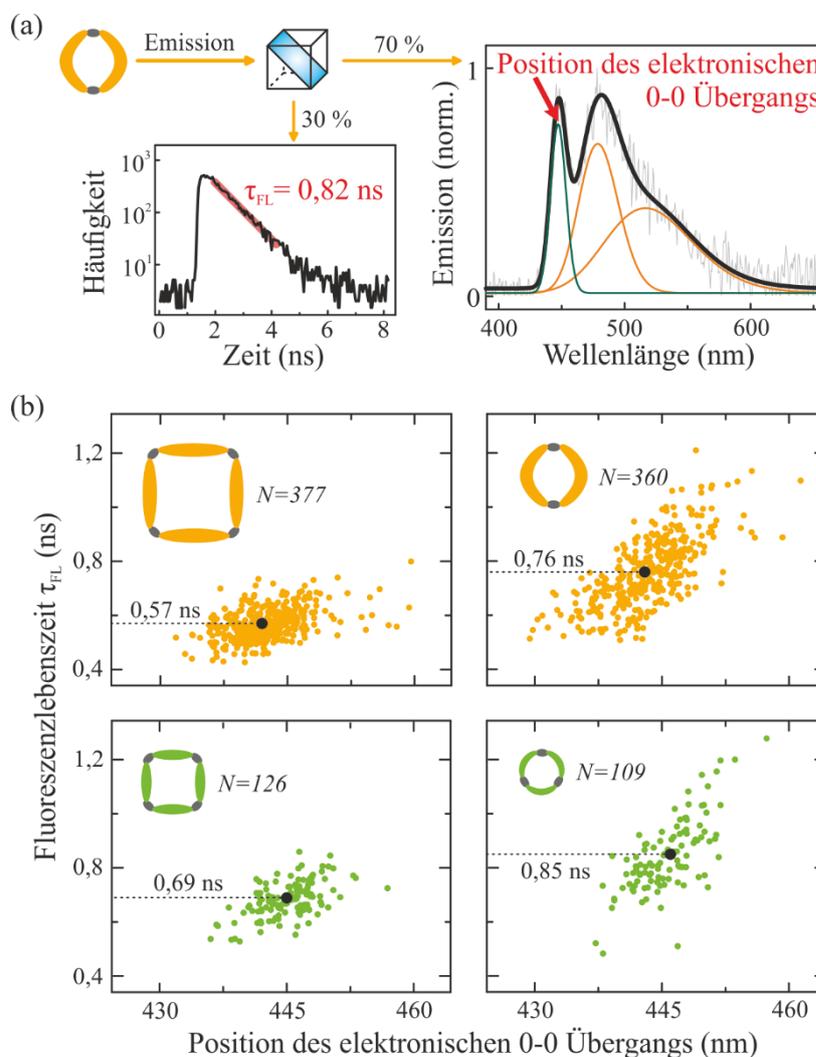
Die Symmetriebrechung und die damit verbundene Lokalisierung des Exzitons in **2Digon** ändert aber auch den Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften des Chromophors. Am deutlichsten ist dies am Beispiel eines  $\pi$ -konjugierten Rings zu sehen (Abbildung 6.6). Ist das Exziton über die gesamte Struktur delokalisiert, ist der elektronische 0-0 Übergang dipolverboten, da sich die einzelnen Dipolmomente (schwarze Pfeile) gegenseitig aufheben [111,184]. Durch Symmetriebrechung (spontan oder explizit) wird dieses Verbot aufgehoben und der Übergang ist erlaubt. Die Lokalisierung des Exzitons auf einer gebogenen Struktur mindert also den Einfluss der Biegung auf die photophysikalischen Eigenschaften. Da die Lokalisierung in jedem einzelnen Molekül unterschiedlich sein kann, ist auf Einzelmolekülebene eine starke Heterogenität der Biegungscharakteristika also der Fluoreszenzlebenszeit, der Spektren und der anormalen Emissionspolarisation zu erwarten. Auf diese Observablen wird in den nächsten beiden Unterkapiteln eingegangen.

### 6.2.1 Heterogenität der Fluoreszenzlebenszeiten und der Emissionsspektren

Der Einfluss der Exzitonlokalisierung auf die photophysikalischen Eigenschaften wird untersucht, indem gleichzeitig die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) und das Emissionsspektrum von einzelnen Molekülen gemessen wird. Ein Beispiel für diese Messung ist für ein **2Digon**-Molekül in Abbildung 6.7(a) zu sehen. Die Emission wird mit einem Strahlteiler aufgespalten. 70 % des PL-Signals wird für die Messung des Emissionsspektrums (graue Linie) verwendet. Das Spektrum wird mit drei Gaußkurven gefittet (schwarze Linie) und die Position des elektronischen 0-0 Übergangs ermittelt. Gleichzeitig wird mit den restlichen 30 % des PL-Signals  $\tau_{FL}$  bestimmt. Für jedes untersuchte Molekül können so beide Größen angegeben werden.

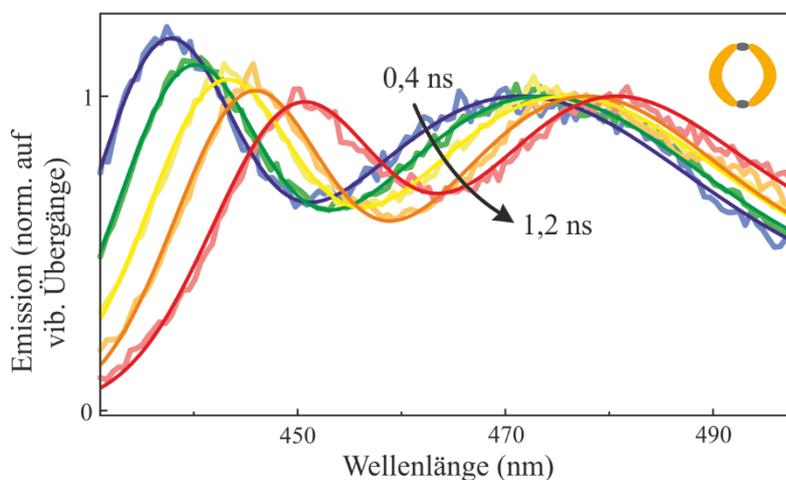
In Abbildung 6.7(b) ist die Position des elektronischen 0-0 Übergangs über  $\tau_{FL}$  für  $N$  Moleküle aufgetragen. In allen vier Modellsystemen ist eine Korrelation sichtbar: Liegt der 0-0 Übergang bei höheren Wellenlängen, so ist auch  $\tau_{FL}$  größer. Die Ausprägung dieser Korrelation ist abhängig vom Wertebereiche der Fluoreszenzlebenszeit, welcher stark vom Modellsystem abhängt: Streut  $\tau_{FL}$  in **4Polygon** nur zwischen ca. 0,4 ns bis 0,8 ns, so liegt die Variation in den stärker gebogenen **2Digon**-Molekülen zwischen ca. 0,5 ns bis 1,2 ns. Der Mittelwert der Verteilung (schwarzer Punkt) steigt von 0,57 ns (**4Polygon**) auf 0,76 ns (**2Digon**) an. Diese Werte sind ähnlich zu den Fluoreszenzlebenszeiten der Ensemblemessungen (siehe Abbildung 6.2). In **4Kurz** und **3Kurz** ist ein ähnlicher Trend bzgl. der  $\tau_{FL}$ -Variation zu sehen. Besitzt ein Großteil der Moleküle in **4Kurz** Werte

zwischen 0,5 ns und 0,8 ns, so werden in  $\mathbf{3}_{\text{Kurz}}$  überwiegend Zeiten zwischen 0,7 ns und 1,2 ns gemessen. Auch hier zeigen die Mittelwerte von  $\tau_{FL}$  eine gute Übereinstimmung mit den Ensemblewerten.



**Abbildung 6.7:** (a) Gleichzeitige Messung des Emissionsspektrums und der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) eines  $\mathbf{2}_{\text{Digon}}$ -Moleküls. Mit 70 % des Signals wird das Emissionsspektrum (grau) gemessen und aus dem Fit (schwarz) die Position des elektronischen 0-0 Übergangs ermittelt. Mit den restlichen 30 % des Signals wird mithilfe von TCSPC die Fluoreszenzlebenszeit bestimmt. (b) Die einzelnen Graphen zeigen die Position des elektronischen 0-0 Übergangs aufgetragen gegen die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) von  $N$  Molekülen der unterschiedlichen Modellsysteme. Als schwarzer Punkt ist jeweils der Mittelwert von  $\tau_{FL}$  angegeben.

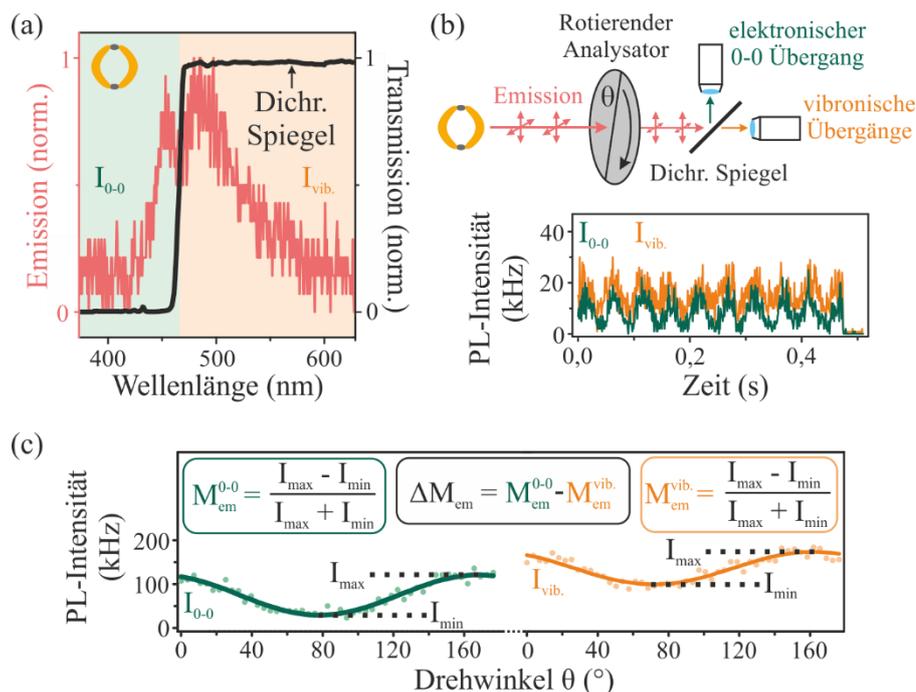
Wie bereits bei den Ensemblemessungen diskutiert wurde, ist Biegung für die erhöhte mittlere Fluoreszenzlebenszeit von **4**<sub>Polygon</sub> zu **2**<sub>Digon</sub> verantwortlich. Gleichzeitig zeigen die Ensemblemessungen, dass sich das Peak-Verhältnis ( $\frac{I_{0-0}}{I_{vib.}}$ ) zu **2**<sub>Digon</sub> hin verkleinert. Ob dieser Zusammenhang auch innerhalb einer Molekülgruppe gilt, wird für **2**<sub>Digon</sub> überprüft. Dazu werden alle Spektren für bestimmte Bereiche von  $\tau_{FL}$  aufsummiert. Um die Streuung des elektronischen 0-0 Übergangs zu kompensieren, werden vor der Summation alle Spektren auf den Mittelwert des Übergangs verschoben. In Abbildung 6.8 sind die so entstandenen Spektren und deren Fit (dünne Linie) dargestellt. Die Spektren wurden auf das Maximum des vibronischen Übergangs normiert. Deutlich ist zu erkennen, dass die Intensität des 0-0 Übergangs mit zunehmender Fluoreszenzlebenszeit abnimmt (blau: 0,4 ns – 0,6 ns; grün: 0,6 ns – 0,7 ns; gelb: 0,7 ns – 0,8 ns; orange: 0,8 ns – 0,9 ns; rot: 0,9 ns – 1,2 ns). Die theoretischen Berechnungen sagen voraus, dass die Biegung neben Änderungen des Spektrums und der Fluoreszenzlebenszeit auch Einfluss auf die Emissionspolarisation hat [110,112,113]. Als nächster Schritt werden deshalb auch die Polarisationseigenschaften der Modellsysteme auf Einzelmolekülebene untersucht.



**Abbildung 6.8:** Die 360 Spektren von **2**<sub>Digon</sub> werden in fünf Zeitbereiche (blau: 0,4 ns – 0,6 ns; grün: 0,6 ns – 0,7 ns; gelb: 0,7 ns – 0,8 ns; orange: 0,8 ns – 0,9 ns; rot: 0,9 ns – 1,2 ns) eingeteilt und alle Spektren innerhalb eines Bereichs aufsummiert. Die einzelnen Spektren wurden auf den Mittelwert des elektronischen Übergangs verschoben, bevor sie zu dem gezeigten Spektrum aufsummiert wurden. Die summierten Spektren werden angefitet (dünne Linie) und auf das Maximum der vibronischen Übergänge normiert.

## 6.2.2 Abhängigkeit der Fluoreszenzdepolarisation von der Delokalisierungslänge

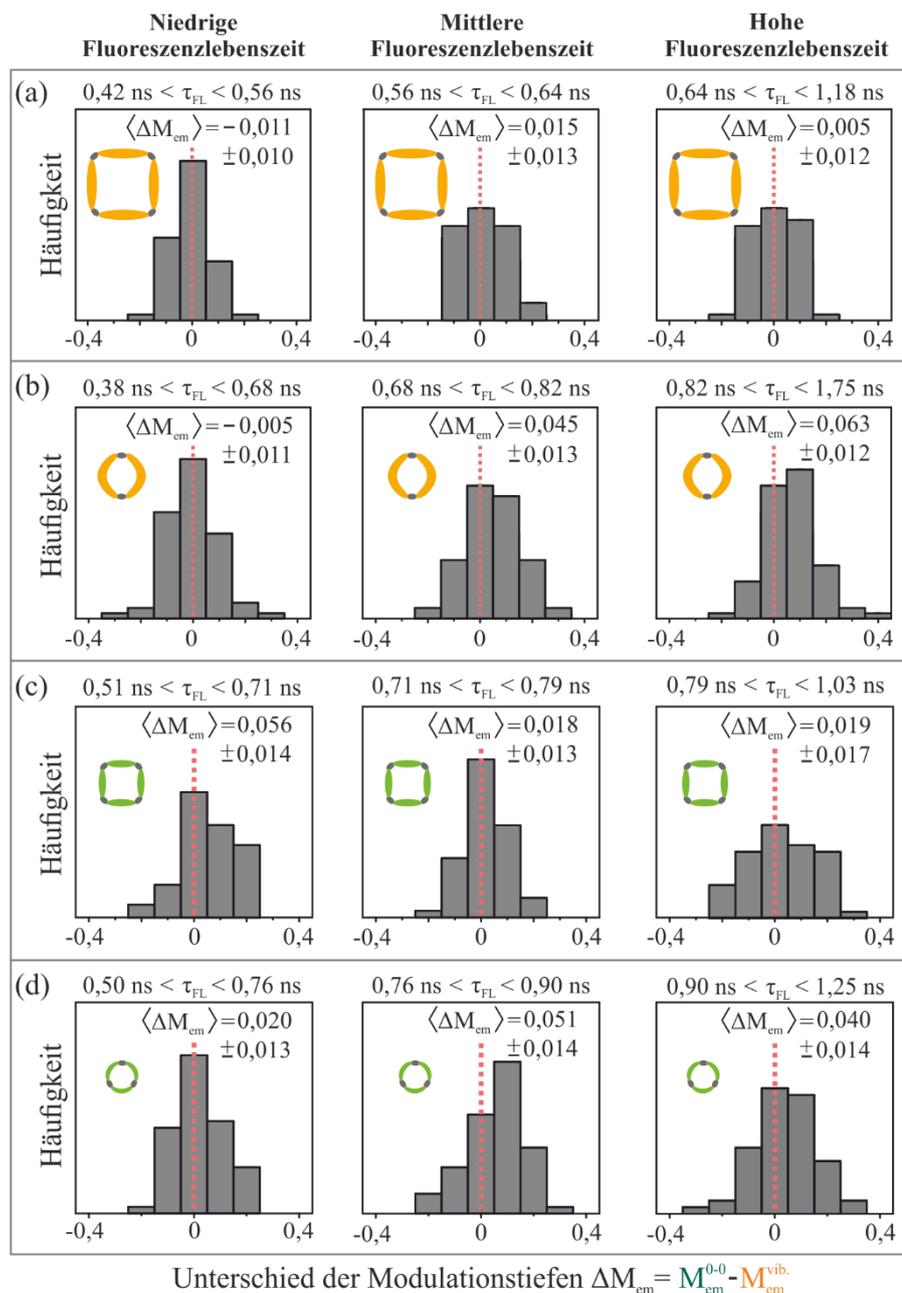
Um die Emissionspolarisation des 0-0 Übergangs ( $I_{0-0}$ ) und der vibronischen Übergänge ( $I_{vib.}$ ) zu bestimmen und gegebenenfalls Unterschiede aufzudecken, wird ein dichroitischer Spiegel verwendet. Der Spiegel ist so gewählt, dass die Photonen des 0-0 Übergangs reflektiert und die der vibronischen Übergänge transmittiert werden. In Abbildung 6.9(a) ist ein Beispielspektrum von **2<sub>Digon</sub>** und die Transmissionskurve des Spiegels zu sehen. Aufgrund der spektralen Variation zwischen einzelnen Molekülen ist nicht bei jedem Molekül die Trennung der Übergänge ideal. Dennoch wird für jedes Spektrum ein Großteil von  $I_{0-0}$  reflektiert und von  $I_{vib.}$  transmittiert. Vor der Aufspaltung wird ein sich drehender Analysator (Drehfrequenz: 20 Hz) in den Strahlengang eingesetzt (siehe Abbildung 6.9(b)). Infolge dessen ist für beide Detektionskanäle eine Modulation der PL-Intensität zu beobachten. Werden die Modulationen der PL-Spuren für die einzelnen Analysatorwinkel ( $\theta$ ) aufsummiert, kann aus der so entstehenden Modulation die Emissionsmodulationstiefe, sowohl für den 0-0 Übergang ( $M_{em}^{0-0}$ ) als auch für die vibronischen Übergänge ( $M_{em}^{vib.}$ ), berechnet werden. Im gezeigten Beispielmolekül ist leicht zu sehen, dass  $M_{em}^{0-0}$  einen größeren Wert annimmt als  $M_{em}^{vib.}$  (siehe Abbildung 6.9(c)). Die Differenz beider Modulationen ( $\Delta M_{em}$ ) ist deshalb positiv.



**Abbildung 6.9:** (a) Emissionsspektrum eines einzelnen  $2_{\text{Digon}}$ -Moleküls. Die Transmission des dichroitischen Spiegels, der den 0-0 Übergang von den vibronischen Übergängen trennt, ist als schwarze Linie eingezeichnet. (b) Durch die Rotation eines Analysators im Emissionsstrahlengang wird eine Modulation der PL-Intensität der beiden Detektionskanäle erreicht. In der PL-Spur ist erkennbar, dass das Molekül nach ca. 0,48 s bleicht. (c) Aus einem Fit (Linie) der aufsummierten PL-Intensität für die einzelnen Drehwinkel ( $\theta$ ) des Analysators (Punkte) kann die Emissionsmodulationstiefe, sowohl für den elektronischen Übergang ( $M_{em}^{0-0}$ ; grün) als auch für die vibronischen Übergänge ( $M_{em}^{vib.}$ ; orange) für einzelne Moleküle berechnet werden. Aus diesen beiden Größen kann der Unterschied der Modulationstiefen ( $\Delta M_{em}$ ) bestimmt werden.

Mit dieser Methode wird eine hohe Zahl an Molekülen (161 Moleküle von  $4_{\text{Polygon}}$ ; 221 Moleküle von  $2_{\text{Digon}}$ ; 153 Moleküle von  $4_{\text{Kurz}}$ ; 178 Moleküle von  $3_{\text{Kurz}}$ ) gemessen. Die Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) gibt darüber Aufschluss, wie stark die übrigen Biegungseigenschaften ausgeprägt sind. Je höher  $\tau_{FL}$ , desto stärker sollte der R-H-T Effekt sein und somit  $\Delta M_{em}$  größer werden. Für die weitere Analyse werden die Moleküle in drei Gruppen eingeteilt: niedrige, mittlere und hohe Fluoreszenzlebenszeiten. Histogramme von  $\Delta M_{em}$  für diese Gruppen sind in Abbildung 6.10 zu sehen. Das

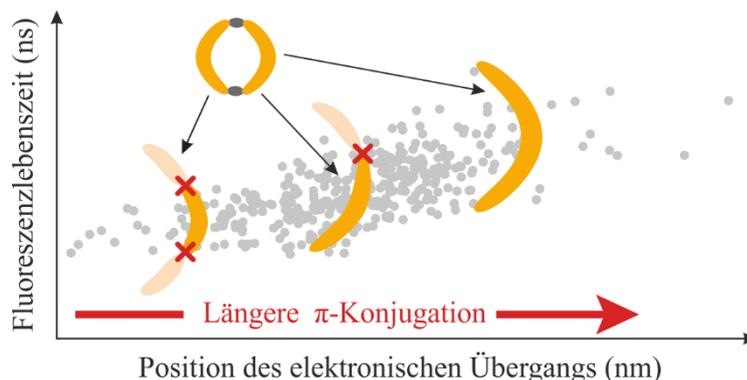
Histogramm von **4<sub>Polygon</sub>** für niedrige  $\tau_{FL}$  ist nahezu symmetrisch und der Mittelwert ( $\langle \Delta M_{em} \rangle$ ) liegt nahe bei null. Auch für längere Fluoreszenzlebenszeiten bleibt  $\langle \Delta M_{em} \rangle$  nahe null und es ist kein höheres Auftreten von positiven  $\Delta M_{em}$ -Werten zu beobachten. Dies ändert sich bei **2<sub>Digon</sub>**: Für kurze  $\tau_{FL}$  ist das Histogramm praktisch identisch zu dem von **4<sub>Polygon</sub>**. Für mittlere  $\tau_{FL}$  sind bereits deutlich mehr positive  $\Delta M_{em}$ -Werte vorhanden. Auch der Mittelwert ( $\langle \Delta M_{em} \rangle = 0,045$ ) weicht signifikant (Standardfehler des Mittelwerts: 0,013) von null ab. Bei den Molekülen mit hoher Fluoreszenzlebenszeit weist ein Großteil der Moleküle ein positives  $\Delta M_{em}$  auf und der Mittelwert steigt auf  $\langle \Delta M_{em} \rangle = 0,063$  an. Auch in **4<sub>Kurz</sub>** zeigt der 0-0 Übergang meist eine größere Modulation als die vibronischen Übergänge und  $\Delta M_{em} > 0$ . Eine Korrelation mit der Fluoreszenzlebenszeit wie in **2<sub>Digon</sub>** ist jedoch nicht zu erkennen.  $\langle \Delta M_{em} \rangle$  ist für niedrige  $\tau_{FL}$  am höchsten (0,056), nimmt für mittlere  $\tau_{FL}$  ab (0,018), und bleibt dann bei hohen  $\tau_{FL}$ -Werten praktisch konstant (0,019). Bei **3<sub>Kurz</sub>** ist ebenfalls kein eindeutiger Trend zu erkennen: Von niedrigen zu mittleren Fluoreszenzlebenszeiten hin nimmt  $\langle \Delta M_{em} \rangle$  von 0,020 auf 0,051 zu. Bei hohen  $\tau_{FL}$  verringert sich aber der durchschnittliche Unterschied in den Modulationen auf  $\langle \Delta M_{em} \rangle = 0,040$ . Wie zu sehen ist, überwiegen sowohl in **4<sub>Kurz</sub>** als auch in **3<sub>Kurz</sub>** in allen  $\tau_{FL}$ -Bereichen die positiven Werte.



**Abbildung 6.10:** Histogramme über den Unterschied der Modulationstiefen ( $\Delta M_{em}$ ) zwischen 0-0 Übergang ( $M_{em}^{0-0}$ ) und den vibronischen Übergängen ( $M_{em}^{vib.}$ ). Die unterschiedlichen Modellsysteme werden in drei Gruppen eingeteilt: niedrige, mittlere und hohe Fluoreszenzlebenszeit. Für jedes Histogramm ist der Mittelwert ( $\langle \Delta M_{em} \rangle$ ) und der Standardfehler des Mittelwerts angegeben. Zur besseren Visualisierung ist jeweils die Nulllinie (rot gepunktet) eingezeichnet.

### 6.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man den Mittelwert von  $\tau_{FL}$  bei den Einzelmolekülmessungen (siehe Abbildung 6.7(b)), so ist eine gute Übereinstimmung mit den Ensemblemessungen erkennbar (siehe Abbildung 6.2). Die Fluoreszenzlebenszeiten einzelner Moleküle können jedoch deutlich vom Mittelwert abweichen und korrelieren in allen Modellsystemen mit der Wellenlängenposition des 0-0 Übergangs. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, kann es in Oligomeren zu einer Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation kommen. Die Verkürzung der Chromophorlänge kann eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums bewirken [60,85]. Gleichzeitig führt in gebogenen Oligomeren eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation zur Unterdrückung der Charakteristika der Biegung, beispielsweise zeigt sich eine Abnahme von  $\tau_{FL}$  [184]. In **4<sub>Polygon</sub>** liegt keine nennenswerte Biegung der einzelnen Oligomere vor. Aus diesem Grund hat die Position des Emissionsspektrums und somit die Konjugationslänge wenig Einfluss auf  $\tau_{FL}$  (siehe Abbildung 6.7(b)). Bei **2<sub>Digon</sub>** gibt es hingegen aufgrund der stärkeren Biegung eine deutliche Korrelation beider Größen. In Abbildung 6.11 wird dies nochmals anschaulich verdeutlicht: Je größer die Ausdehnung der  $\pi$ -Konjugation, die sich in einer Rotverschiebung der Wellenlänge zeigt, desto stärker die Biegung des entstehenden Chromophors und desto höher deren Fluoreszenzlebenszeit. Diese Korrelation ist auch bei **4<sub>Kurz</sub>** zu sehen: Bei einer Veränderung der Emissionswellenlänge des 0-0 Übergangs von 440 nm zu 452 nm steigt  $\tau_{FL}$  von ca. 0,6 auf 0,8 ns an. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch hier eine Verbiegung der Chromophore vorliegt. Bei **3<sub>Kurz</sub>** ist die Korrelation aufgrund der höheren Biegung noch stärker, bei 452 nm haben die Moleküle eine Fluoreszenzlebenszeit um 1,2 ns. Die Änderung der Fluoreszenzlebenszeit korreliert auch mit anderen spektralen Charakteristika der Biegung. Betrachtet man beispielsweise das durchschnittliche Emissionsspektrum von **2<sub>Digon</sub>** in verschiedenen Fluoreszenzlebenszeitbereichen (siehe Abbildung 6.8), so ist auffällig, dass in höheren  $\tau_{FL}$ -Bereichen  $I_{0-0}$  im Vergleich zu  $I_{vib}$  abnimmt.



**Abbildung 6.11:** Schematische Erklärung der Korrelation zwischen spektraler Position des elektronischen Übergangs und der Fluoreszenzlebenszeit. Kommt es zur Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation (rotes X), schiebt das Emissionsspektrum zu kürzeren Wellenlängen. Gleichzeitig nimmt der Einfluss der Biegung auf die spektroskopischen Eigenschaften ab, so wird die Verkleinerung des Übergangsdipolmoments durch die kürzere  $\pi$ -Konjugation reduziert (vgl. Abbildung 6.6). Als Folge dessen erniedrigt sich die Fluoreszenzlebenszeit.

Im nächsten Unterkapitel wurde überprüft, ob ein Zusammenhang zwischen  $\tau_{FL}$  und der anormalen Emissionspolarisation aufgrund des R-H-T Effekts besteht. Dazu wurde die Emissionsmodulationstiefe des elektronischen Übergangs ( $M_{em}^{0-0}$ ) und der vibronischen Übergänge ( $M_{em}^{vib.}$ ) gemessen. Liegt der R-H-T Effekt in den Molekülen vor, so ist die Differenz der beiden Modulationstiefen ( $\Delta M_{em} = M_{em}^{0-0} - M_{em}^{vib.}$ ) positiv. Um einen Zusammenhang mit  $\tau_{FL}$  festzustellen, wird für niedrige, mittlere, und hohe Fluoreszenzlebenszeiten ein Histogramm von  $\Delta M_{em}$ -Werten betrachtet. Bei dieser Methode wird die Polarisation des emittierenden Chromophors analysiert. Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, sind die Chromophore in **4<sub>Polygon</sub>** und dementsprechend auch in **2<sub>Digon</sub>**, **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** intermediär gekoppelt, d. h. zwischen absorbierendem und emittierendem Chromophor besteht kein Zusammenhang. Dies ist der Grund, warum die anormale Wellenlängenabhängigkeit der Modulationstiefen für **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** in Ensemblemessungen nicht nachweisbar war (siehe Abbildung 6.3(c)). Auf Einzelmolekülebene ist bei vielen Molekülen von **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** die Emission eines Chromophors bevorzugt (siehe Abbildung 6.5(b)). Deshalb ist es möglich, die anormale Wellenlängenabhängigkeit der Emissionsmodulationstiefen durch die Messung von  $\Delta M_{em}$  zu verifizieren.

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Für die Modellsysteme **4<sub>Polygon</sub>** und **2<sub>Digon</sub>** ist die Interpretation der  $\Delta M_{em}$ -Histogramme schlüssig. Bei allen Histogrammen von **4<sub>Polygon</sub>** ist der Mittelwert von  $\Delta M_{em}$  bei null. Dies zeigt, dass keine nennenswerte Biegung in **4<sub>Polygon</sub>** vorliegt, und es deshalb keinen Zusammenhang mit der Fluoreszenzlebenszeit gibt. Im Gegensatz dazu ist das Histogramm von **2<sub>Digon</sub>** nur bei niedrigen  $\tau_{FL}$  symmetrisch. Auf kurzen Chromophoren mit kleiner Fluoreszenzlebenszeit sind die spektralen Charakteristika der Biegung so schwach ausgeprägt, dass der R-H-T Effekt nicht nachweisbar ist. Aber in Molekülen mit längeren Chromophoren – und dementsprechend höheren Fluoreszenzlebenszeiten – zeigt sich eine deutliche Asymmetrie der Histogramme hin zu positiven  $\Delta M_{em}$ -Werten. Gleichzeitig mit einer Erhöhung der Fluoreszenzlebenszeit verstärkt sich also der R-H-T Effekt und somit die anormale Wellenlängenabhängigkeit.

Bei den kleineren Modellsystemen **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** ist in allen  $\tau_{FL}$ -Bereichen ein positiver Mittelwert von  $\Delta M_{em}$  vorhanden. Dies zeigt, dass in beiden Systemen der R-H-T Effekt nachweisbar ist, was bedeutet, dass selbst in **4<sub>Kurz</sub>** eine Verbiegung der Chromophore vorliegt. Im Vergleich zu **4<sub>Kurz</sub>** erhöht sich bei **3<sub>Kurz</sub>** nicht nur  $\tau_{FL}$  und es verändern sich die Peak-Verhältnisse zwischen 0-0 Übergang und den vibronischen Übergängen (siehe Abbildung 6.2), sondern auf Einzelmolekülebene nimmt auch  $\langle \Delta M_{em} \rangle$  über alle Moleküle von 0,031 auf 0,037 zu. Eine eindeutige Verbindung zur Fluoreszenzlebenszeit ist jedoch in beiden Systemen, im Gegensatz zu **2<sub>Digon</sub>**, nicht zu sehen. Warum kein eindeutiger Trend in diesen Systemen feststellbar ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Ein Einflussfaktor, der eine Korrelation zwischen  $\tau_{FL}$  und  $\Delta M_{em}$  überdeckt, könnte die Länge der  $\pi$ -Konjugation sein. Diese kann auch bei geraden Strukturen, vor allem bei kurzen Chromophoren, Einfluss auf  $\tau_{FL}$  nehmen [28,140,213]. Obwohl kein Trend vorhanden ist, konnte dennoch der R-H-T Effekt in **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** nachgewiesen werden, da in allen  $\tau_{FL}$ -Bereichen ein Überschuss von positiven  $\Delta M_{em}$ -Werten zu sehen ist.

## 6.3 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Kapitels war es, die theoretischen Vorhersagen von William Barford und Frank C. Spano über gebogene Chromophore zu verifizieren. Sie berechneten, dass sich beim Übergang von einer geraden zu einer gebogenen Chromophorstruktur die Fluoreszenzlebenszeit erhöht und das Peak-Verhältnis ( $\frac{I_{0-0}}{I_{vib}}$ ) erniedrigt. Die Änderung des

Spektrums wird durch ein zusätzliches Übergangsdipolmoment bei den vibronischen Übergängen aufgrund des Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekts verursacht. Eine weitere Konsequenz des R-H-T Effekt ist eine anormale Wellenlängenabhängigkeit der Emissionspolarisation, d. h. der elektronische 0-0 Übergang ist stärker (linear) polarisiert.

Um diese Änderung nachzuweisen, wurden Modellsysteme (**4**<sub>Polygon</sub> und **2**<sub>Digon</sub> bzw. **4**<sub>Kurz</sub> und **3**<sub>Kurz</sub>) untersucht, die sich in der Zahl ihrer Oligomere unterscheiden. Erniedrigt sich die Anzahl, erhöht sich die Biegung in den verbleibenden Oligomeren. Durch den Vergleich der relevanten Observablen (Fluoreszenzlebenszeit, Spektrum, Polarisationseigenschaften) lassen sich die Vorhersagen über den Einfluss der Biegung überprüfen. Ein Blick auf die Fluoreszenzlebenszeiten und Spektren im Ensemble zeigt, dass sich  $\tau_{FL}$  von **4**<sub>Polygon</sub> zu **2**<sub>Digon</sub> bzw. von **4**<sub>Kurz</sub> zu **3**<sub>Kurz</sub> hin erhöht. Außerdem nimmt  $\frac{I_{0-0}}{I_{vib}}$  ab. Beides ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Die Depolarisierung der vibronischen Übergänge konnte in Streak-Kamera-Messungen nur bei **2**<sub>Digon</sub> nachgewiesen werden. Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren liefert eine Erklärung, warum weder in **4**<sub>Polygon</sub> noch in **4**<sub>Kurz</sub> und **3**<sub>Kurz</sub> eine Depolarisierung der vibronischen Übergänge sichtbar ist.

Um den R-H-T Effekt auch in diesen Modellsystemen nachzuweisen, wurden zusätzlich Einzelmolekülmessungen durchgeführt. Hier zeigt sich für alle Modellsysteme eine starke Heterogenität des Emissionsspektrums. Die Position des 0-0 Übergangs ist dabei von der Länge der  $\pi$ -Konjugation abhängig. Wird die  $\pi$ -Konjugation unterbrochen, kommt es zu einer expliziten Symmetriebrechung und zur Exzitonlokalisierung. Diese Lokalisierung wirkt sich auch auf die Biegungscharakteristika aus: Je stärker die Lokalisierung, desto schwächer der Einfluss der Biegung. In **4**<sub>Polygon</sub> liegt nur eine sehr leichte Biegung der Chromophore vor, so dass es nur eine marginale Korrelation zwischen der Position des 0-0 Übergangs und  $\tau_{FL}$  gibt. In **2**<sub>Digon</sub> ist die Korrelation hingegen sehr ausgeprägt und macht den starken Einfluss der Biegung auf  $\tau_{FL}$  deutlich. Auch in **4**<sub>Kurz</sub> und **3**<sub>Kurz</sub> ist eine Korrelation zu sehen. Dies bedeutet, dass eine Biegung der Chromophore in beiden Molekülgruppen vorliegt.

Durch den Vergleich der Emissionsmodulationstiefe des 0-0 Übergangs ( $M_{em}^{0-0}$ ) und der vibronischen Übergänge ( $M_{em}^{vib}$ ) konnte die anormale Wellenlängenabhängigkeit der Modulationstiefen in einzelnen Molekülen untersucht werden. Hier wurde die Heterogenität der einzelnen Molekülsysteme berücksichtigt, indem der Unterschied der Emissionsmodulationstiefen ( $\Delta M_{em}$ ) in verschiedenen Fluoreszenzlebenszeitbereichen betrachtet wurde. Je höher  $\tau_{FL}$ , desto ausgeprägter sollte auch die anormale

Wellenlängenabhängigkeit zu sehen sein, da sich in einem gebogenen delokalisierten  $\pi$ -System die Übergangsdipolmomente der Monomereinheiten gegenseitig aufheben (siehe Kapitel 2.2.2). Bei **4<sub>Polygon</sub>** ist kein solcher Trend vorhanden und in allen  $\tau_{FL}$ -Bereichen ist der Mittelwert ( $\langle \Delta M_{em} \rangle$ ) nahezu null. Dies verdeutlicht, dass keine messbare Biegung der Chromophore vorliegt. In **2<sub>Digon</sub>** ist in den höheren  $\tau_{FL}$ -Bereichen jedoch deutlich der R-H-T Effekt in Form eines positiven Mittelwerts zu sehen. Eine Korrelation mit der Fluoreszenzlebenszeit wie in **2<sub>Digon</sub>** war in **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** nicht vorhanden. Nichtsdestotrotz überwiegen in allen Zeitbereichen von **4<sub>Kurz</sub>** und **3<sub>Kurz</sub>** die positiven  $\Delta M_{em}$ -Werte. Dies zeigt, dass in beiden Systemen eine Depolarisation der vibronischen Übergänge vorliegt und die Chromophore gebogen sein müssen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mithilfe molekularer Modellsysteme die theoretischen Vorhersagen über gebogene Chromophore experimentell bestätigt werden konnten. Gleichzeitig machen die Molekülsysteme deutlich, wie Kernschwingungen und deren Kopplung an das Exziton die photophysikalischen Eigenschaften von Polymeren verändern (R-H-T Effekt). Dies zeigt, dass durch das Franck-Condon-Prinzip – die Trennung von Elektron- und Kernbewegungen – oftmals die Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Systemen nicht korrekt beschrieben werden können.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein fundamentales Verständnis exzitonischer Prozesse auf molekularer Ebene zu gewinnen. Dazu wurden Moleküle, die aus  $\pi$ -konjugierten Oligomeren aufgebaut sind, sowohl im Ensemble als auch auf der Ebene einzelner Moleküle untersucht und charakterisiert. Diese Strukturen dienen als Modellsysteme für Polymere, die in organischen Halbleiter-Bauteilen verwendet werden. Durch ihren definierten Aufbau lassen sich daran Exzitonlokalisierung, die Kopplung zwischen Chromophoren und der Einfluss der Morphologie auf die spektroskopischen Eigenschaften untersuchen [79-82]. Diese unterschiedlichen Aspekte spielen eine zentrale Rolle für den effizienten Betrieb von Bauteilen der organischen Elektronik [214].

In dieser Arbeit wurden Akzeptor-Donor-Akzeptor-Moleküle (**4**<sub>ADA</sub> und **8**<sub>ADA</sub>) untersucht, die aus einem  $\pi$ -konjugierten Oligomer (Donor) und zwei unterschiedlichen Bodipy-Farbstoffen (Akzeptoren) bestehen (siehe Kapitel 4). Es konnte gezeigt werden, dass die Exzitonlokalisierung innerhalb des Oligomers durch den Energietransfer zu den Farbstoffen charakterisiert werden kann. Weiter wurde nachgewiesen, dass die Lokalisierung auf dem Oligomer durch Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation (explizite Symmetriebrechung) oder durch Selbstlokalisierung des Exzitons (spontane Symmetriebrechung) erfolgt. Die Ergebnisse ergaben, dass in den meisten Molekülen ein Zusammenspiel zwischen beiden Arten der Symmetriebrechung vorliegt. Dabei ist der Energietransferweg und somit die Exzitonlokalisierung nicht zeitlich konstant. Fluoreszenz-Korrelations-Messungen machten deutlich, dass sich die Lokalisierung des Exzitons auf dem Oligomer durchschnittlich im Millisekundenbereich ändert.

Zusätzliche Messungen belegten, dass die Exzitonlokalisierung und dementsprechend der Energietransfer in vielen Molekülen von der Polarisation des absorbierten Photons abhängt. In manchen Molekülen ist diese Abhängigkeit so groß, dass durch die Polarisation des Anregungslasers die Emissionswellenlänge geschaltet werden kann: Bei Drehung der Anregungspolarisation verhält sich das System wie eine molekulare Wippe, bei der die Exzitonlokalisierung und somit der Energietransfer periodisch variiert. Die Variabilität der Exzitonlokalisierung und des daraus resultierenden Energietransfers zeigen, dass die Exzitondiffusion in organischen Halbleitern nicht-deterministisch geschieht. Lewis A. Baker *et al.* führten an, dass eine solche Variabilität in

Lichtsammelkomplexen wünschenswert ist, da dadurch die Stabilität des Energietransfers<sup>39</sup> zum Reaktionszentrum erhöht wird [215].

Ein weiteres Ziel war die Charakterisierung der Dipol-Dipol-Kopplung in unterschiedlichen Modellsystemen (siehe Kapitel 5). Mit den durchgeführten Photon Antibunching- und Polarisationsmessungen konnte gezeigt werden, dass in schwach gekoppelten Chromophoren (**2**<sub>Klammer</sub>) Energietransfer in Form von Homo-FRET stattfindet. In den Messungen lag eine klare Zuordnung der Donor- und Akzeptor-Rolle und dementsprechend ein gerichteter Energietransfer vor. Demgegenüber ist in stark gekoppelten Systemen (**1**<sub>H-Aggr.</sub>) das Exziton delokalisiert und die Emissionspolarisation ist mit der eines linearen Emitters vergleichbar. Die Experimente verdeutlichten zudem die zufällige Rollenverteilung von Donor und Akzeptor in intermediär gekoppelten Systemen (**4**<sub>Polygon</sub>): Welches Chromophor emittiert, kann sich bei jeder Anregung ändern [200]. Einzelmolekülmessungen haben hierbei den Vorteil, dass eine Mittelung der Emissionspolarisation über mehrere Moleküle vermieden werden kann. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es bei vielen Molekülen, in denen intermediäre Kopplung vorliegt, eine Präferenz der Exzitonlokalisierung auf einzelne Chromophore gibt. Als Folge dessen war eine stärkere Polarisation der Emission im Vergleich zur Absorption zu sehen.

Trotz einer Präferenz der Lokalisierung konnte bei intermediär gekoppelten Systemen kein Polarisationsgedächtnis nachgewiesen werden, d. h. die Anregungspolarisation des Lasers hat keinen Einfluss auf die Exzitonlokalisierung und somit auf die Emissionspolarisation. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass mehrere Energietransferschritte ablaufen müssen, bevor eine endgültige Lokalisierung des Exzitons stattfindet. So konnte erstmals auf Einzelmolekülebene ein reversibler Energietransfer in  $\pi$ -konjugierten Systemen nachgewiesen werden. Auch in stark gekoppelten Systemen lag in den meisten Fällen kein Polarisationsgedächtnis vor. Anzumerken ist, dass dies nicht zu erwarten war, da durch die starke Wechselwirkung der beteiligten Chromophore eine einzelne emittierende Einheit mit einem festgelegten Emissionsdipol entsteht. In schwach gekoppelten Chromophoren ist hingegen ein Polarisationsgedächtnis vorhanden. Die Emissionspolarisation variiert hier, je nachdem, ob der Akzeptor direkt angeregt wird oder der Donor.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, kann es in den Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen zu spontaner Symmetriebrechung in Form einer Selbstlokalisierung des Exzitons kommen.

---

<sup>39</sup> Liegen mehrere verschiedene Energietransferwege zum Reaktionszentrum vor, so können beispielsweise einzelne Chromophore leichter umgangen werden, bei denen eine Photobleichung stattfand.

Ursache hierfür ist die Wechselwirkung des Exzitons mit den Atomkernen. Aber dies ist nicht die einzige Auswirkung, die die Exziton-Kern-Kopplung auf organische Halbleiter haben kann. Berechnungen von William Barford und Frank C. Spano sagten vorher, dass es in gebogenen Chromophoren durch die Wechselwirkung des Exzitons mit Kernschwingungen zu einer Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften kommt [110,111,113]. Mit Modellsystemen, die unterschiedliche Chromophor-Verbiegungen aufweisen (**4**<sub>Polygon</sub>, **2**<sub>Digon</sub> und **4**<sub>Kurz</sub>, **3**<sub>Kurz</sub>), konnten diese theoretischen Vorhersagen experimentell verifiziert werden (siehe Kapitel 6). Eine Verbiegung der Chromophore verlängert nicht nur die Fluoreszenzlebenszeit, sondern erhöht durch die Exziton-Kern-Kopplung auch das Emissionsübergangsdipolmoment der vibronischen Zustände im Vergleich zum elektronischen 0-0 Übergang. Die Wechselwirkung zwischen dem Exziton und den Kernen – auch Renner-Herzberg-Teller (R-H-T) Effekt genannt – führt deshalb zu einer Änderung der Peak-Verhältnisse zwischen elektronischem 0-0 Übergang und den vibronischen Übergängen. Außerdem konnte zum ersten Mal experimentell gezeigt werden, dass es durch den R-H-T Effekt zu einer Depolarisierung der vibronischen Übergänge der Fluoreszenz kommt. Die Biegeungscharakteristika werden in den Messungen vor allem in den energetisch niedrigsten Chromophoren deutlich. Deshalb ist naheliegend, dass Biegung auch für organische Bauteile eine Rolle spielt, da hier die Exzitonendiffusion zu energetisch niedrigeren Chromophoren erfolgt. So beeinflusst die spektrale Breite und Form der molekularen Übergänge in organischen Solarzellen, wie effizient verschiedene spektrale Anteile des Sonnenspektrums genutzt werden können [81]. Bei OLEDs wiederum kann die Kontrolle über die Emissionspolarisation dabei helfen, Auskopplungsverluste zu reduzieren [216].

Modellsysteme mit definiertem Aufbau sind außerordentlich nützlich, um Teilaspekte  $\pi$ -konjugierter Polymere näher zu untersuchen. Jedes der Molekülsysteme liefert Bausteine, aus denen sich ein Gesamtbild ergibt, wie Morphologie und die photophysikalischen Eigenschaften bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren zusammenhängen. Das Wissen über diese Zusammenhänge ermöglicht es, die Morphologie von Polymeren so zu manipulieren, dass die Effizienz von organischen Bauteilen maximiert wird. Bei der Herstellung der Modellsysteme müssen „Chemie“ und „Physik“ Hand in Hand gehen, d. h. die chemische Synthese der Modellsysteme muss auf die physikalische Fragestellung, die beantwortet werden soll, abgestimmt werden. Die Verknüpfung zwischen Synthese und spektroskopischer Charakterisierung der Modellsysteme wurde in der vorliegenden Arbeit erfolgreich umgesetzt. Durch sorgfältige Planung der chemischen Struktur konnte die Exzitonlokalisierung in den Modellsystemen untersucht werden.

In einem System, das in seiner Ausdehnung größer ist als die Delokalisierungslänge des Exzitons, besteht die Möglichkeit, die Exzitonlokalisierung extern zu steuern und somit direkten Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Fluoreszenzphotonen zu nehmen. In dieser Arbeit war eine Manipulation möglich, wenn die Exzitonlokalisierung aufgrund expliziter Symmetriebrechung stattfand, sei es in **4<sub>ADA</sub>** und **8<sub>ADA</sub>** durch die Ausbildung mehrerer Chromophore auf dem Oligomer-Donor oder durch die schwache Kopplung in **2<sub>Klammer</sub>**. In beiden Beispielen wird durch die Laserpolarisation Einfluss auf die Ausgangsposition des Exzitons genommen, wobei dies direkten Einfluss auf die Endposition hat. Diese Verknüpfung ermöglicht eine externe Manipulation der Exzitonlokalisierung.

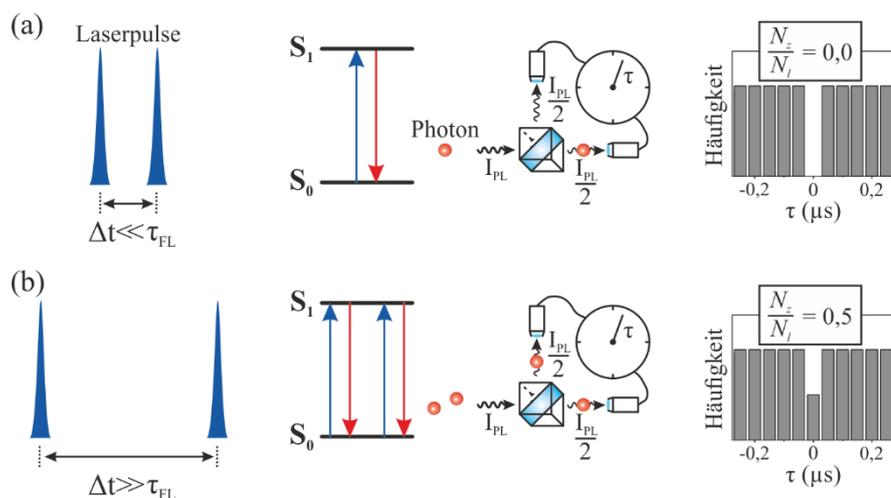
Zukünftige Experimente könnten überprüfen, ob auf die Lokalisierung des Exzitons Einfluss genommen werden kann, ohne dass die Ausgangsposition eine Rolle spielt. Das Anlegen von elektrischen Feldern könnte eine Möglichkeit bieten, dies zu realisieren. Florian Schindler *et al.* zeigten, dass durch Anlegen eines statischen elektrischen Feldes das Emissionsspektrum einzelner  $\pi$ -konjugierter Polymere aufgrund des Stark-Effekts um wenige Nanometer verschoben werden kann [217]. Diese Verschiebung könnte dazu genutzt werden, um die Exzitudiffusion extern zu beeinflussen. Versuche mit Cadmiumselenid/Cadmiumsulfid-Nanokristallen und Farbstoffen belegten, dass der Energietransfer zwischen Nanokristall-Donor und Farbstoff-Akzeptor durch elektrische Felder ein- und ausgeschaltet werden kann [218]. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass in intermediär gekoppelten Systemen wie **4<sub>Polygon</sub>**, die aus chemisch gleichen Chromophoren bestehen, der Energietransfer von der Relaxation abhängig ist. Je länger das Exziton auf einem Chromophor verweilt und je mehr der angeregte Zustand durch die Relaxation energetisch erniedrigt wird, desto unwahrscheinlicher ist ein weiterer Energietransferschritt. Die Exzitonlokalisierung ist also abhängig von den Energieniveaus der einzelnen Chromophore. Besitzen die gekoppelten Chromophore verschiedene Ausrichtungen, wirkt sich das Anlegen eines elektrischen Feldes unterschiedlich auf die Energieniveaus der Chromophore aus [219]. Ist die Verschiebung der Spektren der einzelnen Chromophore aufgrund des Stark-Effekts groß genug, könnte so die Exzitonlokalisierung gesteuert werden.

Um in Zukunft einen noch besseren Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften der Modellsysteme zu bekommen, ist eine fortlaufende Verbesserung der Messmethoden unumgänglich. Vor allem die Einzelmolekülspektroskopie ist sehr gut geeignet, um Lokalisierungseffekte zu untersuchen. Nachteil ist die geringe Zeitauflösung der verwendeten Detektoren (APDs) für Effekte wie Exzitonlokalisierung oder

Energietransfer, die oftmals auf der Zeitskala von Femto- bis einigen Pikosekunden ablaufen [197,200,220]. Eine Möglichkeit diese Einschränkung zu umgehen, sind neue Messmethoden. Um Abläufe bis in den Bereich von einigen Femtosekunden zu untersuchen, könnte in Zukunft eine quantenoptische Eigenschaft der Moleküle ausgenutzt werden: das Photon Antibunching. Erste Messungen an unterschiedlichen Systemen bestätigten die Durchführbarkeit dieser Methode, auch FeDEX<sup>40</sup> genannt. Die Ergebnisse werden momentan zur Veröffentlichung vorbereitet.

Das Funktionsprinzip dieser Photon Antibunching-Methode ist angelehnt an die Anrege-Abfrage-Spektroskopie und ist am anschaulichsten für die Messung der Fluoreszenzlebenszeit ( $\tau_{FL}$ ) zu verstehen (siehe Abbildung 7.1). Ein Molekül, das aus einem Chromophor besteht, wird mit zwei Laserpulsen angeregt, die einen zeitlichen Abstand von  $\Delta t$  haben. Ist  $\Delta t \ll \tau_{FL}$  (siehe Abbildung 7.1(a)) so kann das Molekül durch die beiden Laserpulse einmal in den  $S_1$ -Zustand angeregt werden. Im  $S_1$ -Zustand kann es durch Aussenden von einem Photon in den  $S_0$ -Zustand zerfallen. Bei Photon Antibunching-Messungen können deshalb nie zwei Photonen gleichzeitig detektiert werden und das Antibunching-Verhältnis ist dementsprechend  $\frac{N_Z}{N_I} = 0,0$ . Falls  $\Delta t \gg \tau_{FL}$  ist (siehe Abbildung 7.1(b)), kann das Molekül bereits ein Photon emittieren, bevor der zweite Laserpuls das System trifft. Durch die Absorption des zweiten Pulses wird das Molekül erneut angeregt und emittiert ein zweites Photon. In diesem Fall ist das Antibunching-Verhältnis  $\frac{N_Z}{N_I} = 0,5$ . Es wird deutlich, dass das Antibunching-Verhältnis ( $\frac{N_Z}{N_I}$ ) vom Abstand der beiden Laserpulse ( $\Delta t$ ) abhängig ist. Diese Abhängigkeit steht im Zusammenhang mit  $\tau_{FL}$ , deshalb kann aus dem Verlauf des Antibunching-Verhältnisses  $\tau_{FL}$  bestimmt werden.

<sup>40</sup> Engl.: **Femtosecond Double-Excitation**



**Abbildung 7.1:** Schema zur Bestimmung von  $\tau_{FL}$  durch die Anregung mit zwei Laserpulsen. (a) Falls die Laserpulse einen zeitlichen Abstand ( $\Delta t$ ) haben, der sehr viel kürzer ist als  $\tau_{FL}$ , wird das System durch die beiden Pulse einmal in den  $S_1$ -Zustand angeregt. Durch das Aussenden eines Photons fällt das System in den  $S_0$ -Zustand zurück. Eine gleichzeitige Detektion von zwei Photonen ist nicht möglich und das Antibunching-Verhältnis ist  $\frac{N_z}{N_l} = 0,0$ . (b) Falls  $\Delta t \gg \tau_{FL}$  ist, so kann das Molekül nach Anregung durch den ersten Puls bereits ein Photon emittieren, bevor der zweite Puls das Molekül trifft. Dieser kann das System erneut anregen und die Emission eines zweiten Photons auslösen. Eine mögliche Emission von zwei Photonen führt zu einem Antibunching-Verhältnis von  $\frac{N_z}{N_l} = 0,5$ . Somit ist der  $\frac{N_z}{N_l}$ -Wert abhängig von  $\Delta t$  und aus dem Verlauf von  $\frac{N_z}{N_l}$  kann  $\tau_{FL}$  bestimmt werden.

Diese Methode hat den Vorteil, dass die Zeitauflösung lediglich durch die Pulsbreite des Lasers limitiert ist, und bietet nicht nur das Potential Fluoreszenzlebenszeiten zu bestimmen, sondern auch andere Phänomene zu untersuchen, die im Femtosekundenbereich ablaufen, beispielsweise den Energietransfer in den Akzeptor-Donor-Akzeptor-Molekülen. Außerdem bietet sie die Möglichkeit, mehrere Observablen zu korrelieren. Daher könnte diese Methode aufdecken, wie Form und Anordnung der Chromophore Einfluss auf die Lokalisierung nehmen, eine Frage, die sowohl in der organischen Elektronik als auch in biologischen Lichtsammelkomplexen von zentraler Bedeutung ist.

Nicht zu vernachlässigen ist dabei ein Problem der Einzelmolekülspektroskopie: das begrenzte Fluoreszenzsignal der einzelnen Moleküle. In dieser Arbeit wurde deutlich, dass oftmals mehrere hundert Moleküle vermessen werden müssen, um eine Korrelation zwischen zwei Größen zu bestätigen. Darüber hinaus kann es verschiedene Molekülpopulationen mit unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften geben. Diese Umstände erfordern eine umsichtige Analyse der gemessenen Daten und – ebenso wichtig – eine klare graphische Darstellung der Ergebnisse. Die Resultate von hunderten, manchmal tausenden, einzelnen Molekülen müssen so präsentiert werden, dass die, durch die Daten unterstützte, Aussage auf den ersten Blick ersichtlich wird. Ein Beispiel einer solchen Präsentation zeigten Theresa Eder *et al.*, die durch die Analyse und graphische Darstellung von ca. 7500 Einzelmolekülspektren das Zusammenspiel unterschiedlicher Kopplungsmechanismen in Modellsystemen untersuchten [221].

Nicht nur die chemische Synthese und die anschließende spektroskopische Untersuchung, sondern auch Simulationen und theoretische Berechnungen sind von unschätzbarem Wert, um die spektroskopischen Eigenschaften  $\pi$ -konjugierter Systeme besser zu verstehen. So tritt bei Modellsystemen, bei denen zwei Oligomere parallel mit sehr geringem Abstand ( $< 1$  nm) angeordnet sind, starke Kopplung auf [180]. Die Variation der Kopplungsstärke, die in den Messungen auftrat, konnte von Christoph Allolio *et al.* durch quantenmechanische Simulationen der Molekül-Geometrien und der damit verbundenen Kopplungsstärke reproduziert werden [222]. Die Ergebnisse zeigten, dass leichte Verformungen der Struktur und Verdrehung der Oligomere zueinander starken Einfluss auf die Kopplungsstärke haben. In einer anderen Veröffentlichung untersuchten Dianelys Ondarse-Alvarez *et al.* die Exzitonlokalisierung in **2**<sub>Digon</sub> mit Simulationen, und bestätigten die Variabilität der Exzitonlokalisierung, die auch in den durchgeführten Experimenten sichtbar wurde [212]. Berechnungen können außerdem – wie in dieser Arbeit vorgestellt – Grundlage für neue Experimente sein. So waren die theoretischen Arbeiten von William Barford und Frank C. Spano zu gebogen Chromophoren Ausgangspunkt für die chemische Synthese der Modellsysteme **4**<sub>Polygon</sub>, **2**<sub>Digon</sub>, **4**<sub>Kurz</sub> und **3**<sub>Kurz</sub>, mit denen die theoretischen Vorhersagen experimentell bestätigt wurden [110,111,113].

Die Kombination aus theoretischen Berechnungen, Simulationen, chemischer Synthese und Spektroskopie gab in dieser Arbeit Einblick in Exzitonlokalisierung, Kopplungseffekte und den Einfluss der Biegung. Es besteht kein Zweifel, dass dieses Zusammenspiel auch in Zukunft für die Charakterisierung  $\pi$ -konjugierter Strukturen von großer Bedeutung sein wird.



---

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Grammer and R. Thornhill, *Human (Homo sapiens) facial attractiveness and sexual selection: The role of symmetry and averageness*, J. Comp. Psychol. **108**, 233 (1994).
- [2] G. Rhodes, *The evolutionary psychology of facial beauty*, Annu. Rev. Psychol. **57**, 199 (2006).
- [3] A. P. Møller, *Bumblebee preference for symmetrical flowers*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **92**, 2288 (1995).
- [4] K. G. Libbrecht, *The physics of snow crystals*, Rep. Prog. Phys. **68**, 855 (2005).
- [5] P. K. Endress, *Symmetry in Flowers: Diversity and Evolution*, Int. J. Plant. Sci. **160**, S3 (1999).
- [6] S. Caprasecca, S. Corni, and B. Mennucci, *Shaping excitons in light-harvesting proteins through nanoplasmonics*, Chem. Sci. **9**, 6219 (2018).
- [7] E. Noether, *Invariante Variationsprobleme*, Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math. Phys. Kl. **1**, 235 (1918).
- [8] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Quantum mechanics* (Prentice Hall, Harlow, 2000).
- [9] P. W. Anderson, *More Is Different*, Science **177**, 393 (1972).
- [10] S. Vasil'ev and D. Bruce, *Optimization and evolution of light harvesting in photosynthesis: the role of antenna chlorophyll conserved between photosystem II and photosystem I*, Plant Cell **16**, 3059 (2004).
- [11] B. Gobets, I. H. van Stokkum, M. Rögner, J. Kruij, E. Schlodder, N. V. Karapetyan, J. P. Dekker, and R. van Grondelle, *Time-Resolved Fluorescence Emission Measurements of Photosystem I Particles of Various Cyanobacteria: A Unified Compartmental Model*, Biophys. J. **81**, 407 (2001).

- [12] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs, *Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria*, *Nature* **374**, 517 (1995).
- [13] R. J. Cogdell, A. Gall, and J. Köhler, *The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria: from single molecules to in vivo membranes*, *Q. Rev. Biophys.* **39**, 227 (2006).
- [14] V. Sundstrom, T. Pullerits, and R. van Grondelle, *Photosynthetic light-harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit*, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2327 (1999).
- [15] G. D. Scholes and G. R. Fleming, *On the Mechanism of Light Harvesting in Photosynthetic Purple Bacteria: B800 to B850 Energy Transfer*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1854 (2000).
- [16] E. Harel and G. S. Engel, *Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (LH2)*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 706 (2012).
- [17] T. Pullerits, M. Chachisvilis, and V. Sundström, *Exciton Delocalization Length in the B850 Antenna of Rhodobacter sphaeroides*, *J. Phys. Chem.* **100**, 10787 (1996).
- [18] R. S. Knox, *Introduction to Exciton Physics*, herausgegeben von B. D. Bartolo, *Collective Excitations in Solids* (Springer, Boston, 1983).
- [19] S. Abe, *Photoexcited states in conjugated polymers: the role of excitons*, herausgegeben von T. Kobayashi, *Relaxation in Polymers* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [20] S. Abe, M. Schreiber, W. P. Su, and J. Yu, *Excitons and nonlinear optical spectra in conjugated polymers*, *Phys. Rev. B* **45**, 9432 (1992).
- [21] A. S. Davydov, *The theory of molecular excitons*, *Sov. Phys. Usp.* **7**, 145 (1964).
- [22] T. Förster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).

- [23] G. Trinkunas, J. L. Herek, T. Polívka, V. Sundström, and T. Pullerits, *Exciton delocalization probed by excitation annihilation in the light-harvesting antenna LH2*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4167 (2001).
- [24] T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. van Grondelle, Govindjee, and G. D. Scholes, *Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms*, Chem. Rev. **117**, 249 (2017).
- [25] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. van Grondelle, *Lessons from nature about solar light harvesting*, Nat. Chem. **3**, 763 (2011).
- [26] L. Li, S.-W. Kang, J. Harden, Q. Sun, X. Zhou, L. Dai, A. Jakli, S. Kumar, and Q. Li, *Nature-inspired light-harvesting liquid crystalline porphyrins for organic photovoltaics*, Liq. Cryst. **35**, 233 (2008).
- [27] H. Kim, S. Nam, J. Jeong, S. Lee, J. Seo, H. Han, and Y. Kim, *Organic solar cells based on conjugated polymers: History and recent advances*, Korean J. Chem. Eng. **31**, 1095 (2014).
- [28] W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers* (Oxford University Press, Oxford, 2005).
- [29] H. Spanggaard and F. C. Krebs, *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **83**, 125 (2004).
- [30] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3417 (2015).
- [31] O. V. Mikhnenko, M. Kuik, J. Lin, N. van der Kaap, T.-Q. Nguyen, and P. W. M. Blom, *Trap-limited exciton diffusion in organic semiconductors*, Adv. Mater. **26**, 1912 (2014).
- [32] G. Hadziioannou and G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering Vol.1* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [33] S. E. Root, S. Savagatrup, A. D. Printz, D. Rodriguez, and D. J. Lipomi, *Mechanical Properties of Organic Semiconductors for Stretchable, Highly Flexible, and Mechanically Robust Electronics*, Chem. Rev. **117**, 6467 (2017).

- [34] Y. Li, G. Xu, C. Cui, and Y. Li, *Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells*, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1701791 (2018).
- [35] K.-W. Seo, J. Lee, J. Jo, C. Cho, and J.-Y. Lee, *Highly Efficient (10%) Flexible Organic Solar Cells on PEDOT-Free and ITO-Free Transparent Electrodes*, *Adv. Mater.* **31**, 1902447 (2019).
- [36] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, *Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency*, *Science* **361**, 1094 (2018).
- [37] R. Cariou, J. Benick, F. Feldmann, O. Höhn, H. Hauser, P. Beutel, N. Razek, M. Wimplinger, B. Bläsi, D. Lackner, M. Hermle, G. Siefer, S. W. Glunz, A. W. Bett, and F. Dimroth, *III-V-on-silicon solar cells reaching 33% photoconversion efficiency in two-terminal configuration*, *Nat. Energy* **3**, 326 (2018).
- [38] C. W. Tang, *Two-layer organic photovoltaic cell*, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1998).
- [39] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, *Science* **258**, 1474 (1992).
- [40] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *2.5% efficient organic plastic solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
- [41] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, *P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research*, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [42] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%*, *Adv. Mater.* **22**, E135 (2010).
- [43] G. Yu and A. J. Heeger, *Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions*, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1998).

- [44] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan, *An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells*, *Adv. Mater.* **27**, 1170 (2015).
- [45] J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend, and F. Gao, *Organic solar cells based on non-fullerene acceptors*, *Nat. Mater.* **17**, 119 (2018).
- [46] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade, *Absolute Measurement of Domain Composition and Nanoscale Size Distribution Explains Performance in PTB7:PC<sub>71</sub>BM Solar Cells*, *Adv. Energy Mater.* **3**, 65 (2013).
- [47] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree, *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells*, *Nat. Mater.* **5**, 197 (2006).
- [48] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *J. Mater. Chem.* **16**, 45 (2006).
- [49] H. Kang, W. Lee, J. Oh, T. Kim, C. Lee, and B. J. Kim, *From Fullerene–Polymer to All-Polymer Solar Cells: The Importance of Molecular Packing, Orientation, and Morphology Control*, *Acc. Chem. Res.* **49**, 2424 (2016).
- [50] K. Becker and J. M. Lupton, *Dual species emission from single polyfluorene molecules: signatures of stress-induced planarization of single polymer chains*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7306 (2005).
- [51] A. Thiessen, J. Vogelsang, T. Adachi, F. Steiner, D. Vanden Bout, and J. M. Lupton, *Unraveling the chromophoric disorder of poly(3-hexylthiophene)*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **110**, E3550 (2013).
- [52] P. Kumar, T.-H. Lee, A. Mehta, B. G. Sumpter, R. M. Dickson, and M. D. Barnes, *Photon antibunching from oriented semiconducting polymer nanostructures*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3376 (2004).
- [53] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).

- [54] H. P. Latscha, H. A. Klein, and M. Mutz, *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011)
- [55] J. C. S. Costa, R. J. S. Taveira, C. F. R. A. C. Lima, A. Mendes, and L. M. N. B. F. Santos, *Optical band gaps of organic semiconductor materials*, *Opt. Mater.* **58**, 51 (2016).
- [56] A. Moliton and R. C. Hiorns, *Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers*, *Polym. Int.* **53**, 1397 (2004).
- [57] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [58] T. Stangl, P. Wilhelm, K. Remmerssen, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, E5560 (2015).
- [59] H. J. Fell, E. J. Samuelsen, M. R. Andersson, J. Als-Nielsen, G. Grübel, and J. Mårdalen, *Structural aspects of oriented poly(octylphenylthiophene) studied in bulk and sub-micron layers by X-ray diffraction*, *Synth. Met.* **73**, 279 (1995).
- [60] W. J. D. Beenken and T. Pullerits, *Spectroscopic Units in Conjugated Polymers: A Quantum Chemically Founded Concept?*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6164 (2004).
- [61] O. R. Tozer and W. Barford, *Intrachain exciton dynamics in conjugated polymer chains in solution*, *J. Chem. Phys.* **143**, 84102 (2015).
- [62] M. M.-L. Grage, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Chachisvilis, V. Sundström, and T. Pullerits, *Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film*, *Phys. Rev. B* **67**, 205207 (2003).
- [63] K. Feron, W. J. Belcher, C. J. Fell, and P. C. Dastoor, *Organic Solar Cells: Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer*, *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 17019 (2012).
- [64] F. Laquai, Y.-S. Park, J.-J. Kim, and T. Basché, *Excitation energy transfer in organic materials: from fundamentals to optoelectronic devices*, *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 1203 (2009).

- [65] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, and Y. Yang, *J-aggregation of a squaraine dye and its application in organic photovoltaic cells*, *J. Mater. Chem. C* **1**, 6547 (2013).
- [66] J. C. Johnson, A. J. Nozik, and J. Michl, *The role of chromophore coupling in singlet fission*, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1290 (2013).
- [67] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J.-L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [68] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes*, *Chem. Mater.* **16**, 4556 (2004).
- [69] Y. Wang, Y. Zhu, G. Xie, H. Zhan, C. Yang, and Y. Cheng, *Bright white electroluminescence from a single polymer containing a thermally activated delayed fluorescence unit and a solution-processed orange OLED approaching 20% external quantum efficiency*, *J. Mater. Chem. C* **5**, 10715 (2017).
- [70] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, and S.-T. Wu, *Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives*, *Light Sci. Appl.* **7**, 17168 (2018).
- [71] C. I. Park, M. Seong, M. A. Kim, D. Kim, H. Jung, M. Cho, S. H. Lee, H. Lee, S. Min, J. Kim, M. Kim, J.-H. Park, S. Kwon, B. Kim, S. J. Kim, W. Park, J.-Y. Yang, S. Yoon, and I. Kang, *World's first large size 77-inch transparent flexible OLED display*, *J. Soc. Inf. Display* **26**, 287 (2018).
- [72] W. Barford and M. Marcus, *Theory of optical transitions in conjugated polymers. I. Ideal systems*, *J. Chem. Phys.* **141**, 164101 (2014).
- [73] F. Steiner, S. Bange, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Spontaneous Fluctuations of Transition Dipole Moment Orientation in OLED Triplet Emitters*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 999 (2015).
- [74] A. V. Aggarwal, A. Thiessen, A. Idelson, D. Kalle, D. Würsch, T. Stangl, F. Steiner, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton, *Fluctuating exciton localization in giant  $\pi$ -conjugated spoked-wheel macrocycles*, *Nat. Chem.* **5**, 964 (2013).

- [75] T. Stangl, S. Bange, D. Schmitz, D. Würsch, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Temporal Switching of Homo-FRET Pathways in Single-Chromophore Dimer Models of  $\pi$ -Conjugated Polymers*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 78 (2013).
- [76] T. Adachi, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Chromophore Bending Controls Fluorescence Lifetime in Single Conjugated Polymer Chains*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2165 (2014).
- [77] C. Chi, C. Im, V. Enkelmann, A. Ziegler, G. Lieser, and G. Wegner, *Monodisperse oligofluorenes with keto defect as models to investigate the origin of green emission from polyfluorenes: synthesis, self-assembly, and photophysical properties*, *Chem.: Eur. J.* **11**, 6833 (2005).
- [78] K. Becker, E. Da Como, J. Feldmann, F. Scheliga, E. T. Csanyi, S. Tretiak, and J. M. Lupton, *How chromophore shape determines the spectroscopy of phenylene-vinylenes: origin of spectral broadening in the absence of aggregation*, *J. Phys. Chem. B* **112**, 4859 (2008).
- [79] P. Wilhelm, J. Vogelsang, G. Poluektov, N. Schönfelder, T. J. Keller, S.-S. Jester, S. Höger, and J. M. Lupton, *Molecular Polygons Probe the Role of Intramolecular Strain in the Photophysics of  $\pi$ -Conjugated Chromophores*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 1234 (2017).
- [80] P. Wilhelm, J. Schedlbauer, F. Hinderer, D. Hennen, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Molecular excitonic seesaws*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **115**, E3626 (2018).
- [81] P. Wilhelm, J. Vogelsang, N. Schönfelder, S. Höger, and J. M. Lupton, *Anomalous Linear Dichroism in Bent Chromophores of  $\pi$ -conjugated Polymers: Departure from the Franck-Condon Principle*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 57402 (2019).
- [82] P. Wilhelm, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton, *Homo-FRET in  $\pi$ -Conjugated Polygons: Intermediate-Strength Dipole-Dipole Coupling Makes Energy Transfer Reversible*, *Nano Lett.* **19**, 5483 (2019).
- [83] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms* (Springer US, Boston, 2007)

- [84] E. O. Gabrielsson, *Monopolar and Bipolar Membranes in Organic Bioelectronic Devices (thesis)* (Linköping University Electronic Press, Linköping, 2014).
- [85] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, *Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6555 (1983).
- [86] J. Seixas de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut, and R. S. Becker, *Singlet and triplet energies of  $\alpha$ -oligothiophenes*, J. Chem. Phys. **111**, 5427 (1999).
- [87] S. Roth and D. Carroll, *One-dimensional metals. Conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene* (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- [88] C. Cojan, G. P. Agrawal, and C. Flytzanis, *Optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers*, Phys. Rev. B **15**, 909 (1977).
- [89] J.-P. Pouget, *The Peierls instability and charge density wave in one-dimensional electronic conductors*, C. R. Phys. **17**, 332 (2016).
- [90] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [91] A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainskiĭ, and G. V. Kventsel, *theory of one-dimensional Mott semiconductors and the electronic structure of long molecules having conjugated bonds*, Sov. Phys. Usp. **15**, 575 (1973).
- [92] J.-L. Brédas, J. Cornil, and A. J. Heeger, *The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers*, Adv. Mater. **8**, 447 (1996).
- [93] M. Knupfer, *Exciton binding energies in organic semiconductors*, Appl. Phys. A **77**, 623 (2003).
- [94] W. Ratzke, L. Schmitt, H. Matsuoka, C. Bannwarth, M. Retegan, S. Bange, P. Klemm, F. Neese, S. Grimme, O. Schiemann, J. M. Lupton, and S. Höger, *Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 4802 (2016).
- [95] K. Kawaoka, A. U. Khan, and D. R. Kearns, *Role of Singlet Excited States of Molecular Oxygen in the Quenching of Organic Triplet States*, J. Chem. Phys. **46**, 1842 (1967).

- [96] R. D. Kenner and A. U. Khan, *Molecular oxygen enhanced fluorescence of organic molecules in polymer matrices*, J. Chem. Phys. **64**, 1877 (1976).
- [97] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Ann. Phys. **389**, 457 (1927).
- [98] J. Franck and E. G. Dymond, *Elementary processes of photochemical reactions*, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1926).
- [99] E. U. Condon, *A Theory of Intensity Distribution in Band Systems*, Phys. Rev. **28**, 1182 (1926).
- [100] E. U. Condon, *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
- [101] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2010).
- [102] G. Heimel, M. Daghofer, J. Gierschner, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J.-L. Brédas, and E. Zojer, *Breakdown of the mirror image symmetry in the optical absorption/emission spectra of oligo(para-phenylene)s*, J. Chem. Phys. **122**, 54501 (2005).
- [103] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem*, Z. Phys. **70**, 204 (1931).
- [104] R. Pariser and R. G. Parr, *A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I*, J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- [105] R. Pariser and R. G. Parr, *A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II*, J. Chem. Phys. **21**, 767 (1953).
- [106] J. A. Pople, *Electron interaction in unsaturated hydrocarbons*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [107] T. Holstein, *Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model*, Ann. Phys. **8**, 325 (1959).

- [108] T. Holstein, *Studies of polaron motion: Part II. The "small" polaron*, Ann. Phys. **8**, 343 (1959).
- [109] M. Marcus, O. R. Tozer, and W. Barford, *Theory of optical transitions in conjugated polymers. II. Real systems*, J. Chem. Phys. **141**, 164102 (2014).
- [110] W. Barford and M. Marcus, *Theory of optical transitions in curved chromophores*, J. Chem. Phys. **145**, 124111 (2016).
- [111] M. Marcus, J. Coonjobeeharry, and W. Barford, *Theory of optical transitions in  $\pi$ -conjugated macrocycles*, J. Chem. Phys. **144**, 154102 (2016).
- [112] M. Marcus, *Theory of optical transitions in  $\pi$ -conjugated polymers (thesis)* (University of Oxford, Oxford, 2017)
- [113] N. J. Hestand and F. C. Spano, *The Effect of Chain Bending on the Photophysical Properties of Conjugated Polymers*, J. Phys. Chem. B **118**, 8352 (2014).
- [114] N. F. Mott and J. Frenkel, *Wave Mechanics: Elementary Theory*, Math. Gazette **17**, 135 (1933).
- [115] R. Renner, *Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen*, Z. Physik **92**, 172 (1934).
- [116] G. Herzberg and E. Teller, *Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen*, Z. Phys. Chem., 410 (1933).
- [117] A. Chenu and G. D. Scholes, *Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis*, Ann. Rev. Phys. Chem. **66**, 69 (2015).
- [118] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, and F. Würthner, *Exciton Transport in Molecular Aggregates - From Natural Antennas to Synthetic Chromophore Systems*, Adv. Energy Mater. **7**, 1700236 (2017).
- [119] S. Liu, D. Schmitz, S.-S. Jester, N. J. Borys, S. Höger, and J. M. Lupton, *Coherent and incoherent interactions between cofacial  $\pi$ -conjugated oligomer dimers in macrocycle templates*, J. Phys. Chem. B **117**, 4197 (2013).

- [120] A. Miyawaki, J. Llopis, R. Heim, J. M. McCaffery, J. A. Adams, M. Ikura, and R. Y. Tsien, *Fluorescent indicators for Ca<sup>2+</sup> based on green fluorescent proteins and calmodulin*, *Nature* **388**, 882 (1997).
- [121] C.-W. Lin, C. Y. Jao, and A. Y. Ting, *Genetically encoded fluorescent reporters of histone methylation in living cells*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5982 (2004).
- [122] D. S. Lidke, P. Nagy, B. G. Barisas, R. Heintzmann, J. N. Post, K. A. Lidke, A.H.A. Clayton, D. J. Arndt-Jovin, and T. M. Jovin, *Imaging molecular interactions in cells by dynamic and static fluorescence anisotropy (rFLIM and emFRET)*, *Biochem. Soc. Trans.* **31**, 1020 (2003).
- [123] A. Chenu and G. D. Scholes, *Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **66**, 69 (2015).
- [124] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*, *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965).
- [125] S. Mukamel, *Comment on "Coherence and Uncertainty in Nanostructured Organic Photovoltaics"*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 10563 (2013).
- [126] L. Valkunas, D. Abramavicius, and T. Mančal, *Molecular excitation dynamics and relaxation. Quantum theory and spectroscopy* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013).
- [127] F. C. Spano and C. Silva, *H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **65**, 477 (2014).
- [128] F. C. Spano, *Excitons in Conjugated Oligomer Aggregates, Films, and Crystals*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 217 (2006).
- [129] F. C. Spano, *Temperature dependent exciton emission from herringbone aggregates of conjugated oligomers*, *J. Chem. Phys.* **120**, 7643 (2004).
- [130] P. Petelenz, *Davydov splitting of Herzberg-Teller-induced vibronic transitions*, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 605 (1995).

- [131] M. Wykes, R. Parambil, D. Beljonne, and J. Gierschner, *Vibronic coupling in molecular crystals: A Franck-Condon Herzberg-Teller model of H-aggregate fluorescence based on quantum chemical cluster calculations*, J. Chem. Phys. **143**, 114116 (2015).
- [132] N. J. Hestand and F. C. Spano, *Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer*, Chem. Rev. **118**, 7069 (2018).
- [133] D. J. Gross, *The role of symmetry in fundamental physics*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **93**, 14256 (1996).
- [134] M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Monier, and L. Bideux, *Further insights into the photodegradation of poly(3-hexylthiophene) by means of X-ray photoelectron spectroscopy*, Thin Solid Films **518**, 7113 (2010).
- [135] J. M. Lupton, *Single-Molecule Spectroscopy for Plastic Electronics: Materials Analysis from the Bottom-Up*, Adv. Mater. **22**, 1689 (2010).
- [136] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, M. Guldstein, C. Steinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T. M. Seeberg, L. A.A. Pettersson, O. Inganas, R. Feidenhans'l, and S. Ferrer, *Structural anisotropy of poly(alkylthiophene) films*, Macromolecules **33**, 3120 (2000).
- [137] W. J. D. Beenken, *Excitons in conjugated polymers: Do we need a paradigm change?*, Phys. Status Solidi A **206**, 2750 (2009).
- [138] L. D. Landau, *Electron motion in crystal lattices*, Phys. Z. Sowjet. **3**, 664 (1933).
- [139] P. W. Anderson, *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [140] A. Thiessen, D. Würsch, S.-S. Jester, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Bange, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton, *Exciton Localization in Extended  $\pi$ -Electron Systems: Comparison of Linear and Cyclic Structures*, J. Phys. Chem. B **119**, 9949 (2015).
- [141] G. Rossi, R. R. Chance, and R. Silbey, *Conformational disorder in conjugated polymers*, J. Chem. Phys. **90**, 7594 (1989).

- [142] D. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky, and P. F. Barbara, *Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations*, *Nature* **405**, 1030 (2000).
- [143] A. Y. Grosberg, *Some possible conformation states of homogeneous elastic polymeric chain*, *Biofizika* **24**, 32 (1979).
- [144] V. A. Ivanov, W. Paul, and K. Binder, *Finite chain length effects on the coil-globule transition of stiff-chain macromolecules: A Monte Carlo simulation*, *J. Chem. Phys.* **109**, 5659 (1998).
- [145] Y. A. Kuznetsov and E. G. Timoshenko, *On the conformational structure of a stiff homopolymer*, *J. Chem. Phys.* **111**, 3744 (1999).
- [146] T. Huser, M. Yan, and L. J. Rothberg, *Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 11187 (2000).
- [147] M. L. Shand, R. R. Chance, M. Lepostollec, and M. Schott, *Raman photoselection and conjugation-length dispersion in conjugated polymer-solutions*, *Phys. Rev. B* **25**, 4431 (1982).
- [148] H. Bassler and B. Schweitzer, *Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers*, *Acc. Chem. Res.* **32**, 173 (1999).
- [149] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Mullen, J. M. Lupton, and J. Feldmann, *Counting chromophores in conjugated polymers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1520 (2005).
- [150] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, *Conformational Dynamics of Photoexcited Conjugated Molecules*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 97402 (2002).
- [151] W. Barford and O. R. Tozer, *Theory of exciton transfer and diffusion in conjugated polymers*, *J. Chem. Phys.* **141**, 164103 (2014).
- [152] W. Barford, M. Marcus, and O. R. Tozer, *Polarons in pi-Conjugated Polymers: Anderson or Landau?*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 615 (2016).

- [153] W. Barford and M. Marcus, *Perspective: Optical spectroscopy in  $\pi$ -conjugated polymers and how it can be used to determine multiscale polymer structures*, J. Chem. Phys. **146**, 130902 (2017).
- [154] S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bassler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low-temperature site-selective fluorescence*, J. Phys. Condens. Matter. **5**, 247.
- [155] M. J. Walter and J. M. Lupton, *Unraveling the Inhomogeneously Broadened Absorption Spectrum of Conjugated Polymers by Single-Molecule Light-Harvesting Action Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **103**, 167401 (2009).
- [156] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture*, Chem. Rev. **104**, 4971 (2004).
- [157] S. M. Menke and R. J. Holmes, *Exciton diffusion in organic photovoltaic cells*, Energy Environ. Sci. **7**, 499 (2014).
- [158] I. Hwang and G. D. Scholes, *Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in  $\pi$ -Conjugated Polymers*, Chem. Mater. **23**, 610 (2011).
- [159] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer US, Boston, 2006).
- [160] F. C. Spano, *The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates*, Acc. Chem. Res. **43**, 429 (2010).
- [161] K. Becker and J. M. Lupton, *Efficient Light Harvesting in Dye-Endcapped Conjugated Polymers Probed by Single Molecule Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 6468 (2006).
- [162] G. A. Crosby and J. N. Demas, *Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review*, J. Phys. Chem. **75**, 991 (1971).

- [163] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, and J. N. Miller, *Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer*, *Analyst* **108**, 1067 (1983).
- [164] J. Yguerabide, H. F. Epstein, and L. Stryer, *Segmental flexibility in an antibody molecule*, *J. Mol. Biol.* **51**, 573 (1970).
- [165] K. P. Ghiggino, J. N. H. Reek, M. J. Crossley, A. W. Bosman, A. P. H. J. Schenning, and E. W. Meijer, *The Dynamics of Electronic Energy Transfer in Novel Multiporphyrin Functionalized Dendrimers: A Time-Resolved Fluorescence Anisotropy Study*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2596 (2000).
- [166] K. Becker, M. Fritzsche, S. Höger, and J. M. Lupton, *Phenylene-ethynylene macrocycles as model systems of interchromophoric interactions in pi-conjugated macromolecules*, *J. Phys. Chem. B* **112**, 4849 (2008).
- [167] D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G. D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen, and J.-L. Brédas, *Interchain vs. intrachain energy transfer in acceptor-capped conjugated polymers*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 10982 (2002).
- [168] J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. M. van Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins, and L. D. A. Siebbeles, *Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14500 (2009).
- [169] B. Kraabel, V. I. Klimov, R. Kohlman, S. Xu, H.-L. Wang, and D. W. McBranch, *Unified picture of the photoexcitations in phenylene-based conjugated polymers: Universal spectral and dynamical features in subpicosecond transient absorption*, *Phys. Rev. B* **61**, 8501 (2000).
- [170] R. Menzel, *Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007).
- [171] H. E. Lessing and A. von Jena, *Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy*, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 213 (1976).

- [172] R. Berera, R. van Grondelle, and J. T. M. Kennis, *Ultrafast transient absorption spectroscopy*, *Photosynth. Res.* **101**, 105 (2009).
- [173] A. W. Castleman, J. P. Toennies, and W. Zinth, *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005).
- [174] C. Gell, D. Brockwell, and A. Smith, *Handbook of single molecule fluorescence spectroscopy* (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- [175] K. D. Weston, M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Müller, D. P. Herten, and M. Sauer, *Measuring the Number of Independent Emitters in Single-Molecule Fluorescence Images and Trajectories Using Coincident Photons*, *Anal. Chem.* **74**, 5342 (2002).
- [176] K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Efficient intramolecular energy transfer in single endcapped conjugated polymer molecules in the absence of appreciable spectral overlap*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 680 (2006).
- [177] R. Camacho, D. Täuber, and I. G. Scheblykin, *Fluorescence Anisotropy Reloaded-Emerging Polarization Microscopy Methods for Assessing Chromophores' Organization and Excitation Energy Transfer in Single Molecules, Particles, Films, and Beyond*, *Adv. Mater.* **31**, 1805671 (2019).
- [178] D. Würsch, F. J. Hofmann, T. Eder, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Höger, J. M. Lupton, and J. Vogelsang, *Molecular Water Lilies*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4451 (2016).
- [179] D. McBranch, I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, *Optical determination of chain orientation in electroluminescent polymer films*, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1175 (1995).
- [180] T. Stangl, P. Wilhelm, D. Schmitz, K. Remmerssen, S. Henzel, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Temporal Fluctuations in Excimer-Like Interactions between  $\pi$ -Conjugated Chromophores*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1321 (2015).

- [181] G. A. Sherwood, R. Cheng, T. M. Smith, J. H. Werner, A. P. Shreve, L. A. Peteanu, and J. Wildeman, *Aggregation Effects on the Emission Spectra and Dynamics of Model Oligomers of MEH-PPV*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 18851 (2009).
- [182] J. Q. Gong, L. Favereau, H. L. Anderson, and L. M. Herz, *Breaking the Symmetry in Molecular Nanorings*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 332 (2016).
- [183] J. Yang, S. Ham, T.-W. Kim, K. H. Park, K. Nakao, H. Shimizu, M. Iyoda, and D. Kim, *Inhomogeneity in the Excited-State Torsional Disorder of a Conjugated Macrocycle*, *J. Phys. Chem. B* **119**, 4116 (2015).
- [184] L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernandez-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, and S. Tretiak, *Self-Trapping of Excitons, Violation of Condon Approximation, and Efficient Fluorescence in Conjugated Cycloparaphenylenes*, *Nano Lett.* **14**, 6539 (2014).
- [185] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, and B. Valeur, *Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential)*, *Chem. Phys.* **315**, 171 (2005).
- [186] B. van Averbeke, D. Beljonne, and E. Hennebicq, *Energy Transport along Conjugated Polymer Chains*, *Adv. Funct. Mat.* **18**, 492 (2008).
- [187] G. J. Hedley, A. Ruseckas, A. C. Benniston, A. Harriman, and I. D. W. Samuel, *Ultrafast Electronic Energy Transfer Beyond the Weak Coupling Limit in a Proximal but Orthogonal Molecular Dyad*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 12665 (2015).
- [188] C. Wiebeler, F. Plasser, G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, and S. Schumacher, *Ultrafast Electronic Energy Transfer in an Orthogonal Molecular Dyad*, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1086 (2017).
- [189] B. K. Müller, E. Zaychikov, C. Bräuchle, and D. C. Lamb, *Pulsed Interleaved Excitation*, *Biophys. J.* **89**, 3508 (2005).
- [190] M. K. Kuimova, G. Yahioglu, J. A. Levitt, and K. Suhling, *Molecular rotor measures viscosity of live cells via fluorescence lifetime imaging*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6672 (2008).

- [191] D. Beljonne, C. Curutchet, G. D. Scholes, and R. J. Silbey, *Beyond Förster resonance energy transfer in biological and nanoscale systems*, J. Phys. Chem. B **113**, 6583 (2009).
- [192] T. Kakitani, A. Kimura, and H. Sumi, *Theory of Excitation Transfer in the Intermediate Coupling Case*, J. Phys. Chem. B **103**, 3720 (1999).
- [193] L. Alfonso Hernandez, T. Nelson, M. F. Gelin, J. M. Lupton, S. Tretiak, and S. Fernandez-Alberti, *Interference of Interchromophoric Energy-Transfer Pathways in  $\pi$ -Conjugated Macrocycles*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 4936 (2016).
- [194] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, *Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems*, Nature **446**, 782 (2007).
- [195] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship, and G. S. Engel, *Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 12766 (2010).
- [196] J.-L. Brédas, E. H. Sargent, and G. D. Scholes, *Photovoltaic concepts inspired by coherence effects in photosynthetic systems*, Nat. Mater. **16**, 35 (2016).
- [197] E. Collini and G. D. Scholes, *Coherent intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature*, Science **323**, 369 (2009).
- [198] T. R. Nelson, S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg, and S. Tretiak, *Conformational disorder in energy transfer: beyond Förster theory*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 9245 (2013).
- [199] T. R. Nelson, D. Ondarse-Alvarez, N. Oldani, B. Rodriguez-Hernandez, L. Alfonso-Hernandez, J. F. Galindo, V. D. Kleiman, S. Fernandez-Alberti, A. E. Roitberg, and S. Tretiak, *Coherent exciton-vibrational dynamics and energy transfer in conjugated organics*, Nat. Commun. **9**, 2316 (2018).
- [200] M. I. S. Röhr, H. Marciniak, J. Hoche, M. H. Schreck, H. Ceymann, R. Mitric, and C. Lambert, *Exciton Dynamics from Strong to Weak Coupling Limit Illustrated on a Series of Squaraine Dimers*, J. Phys. Chem. C **122**, 8082 (2018).

- [201] J. Vogelsang, J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, and P. F. Barbara, *Watching the Annealing Process One Polymer Chain at a Time*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2257 (2011).
- [202] F. T. S. Chan, C. F. Kaminski, and G. S. Kaminski Schierle, *HomoFRET fluorescence anisotropy imaging as a tool to study molecular self-assembly in live cells*, *ChemPhysChem* **12**, 500 (2011).
- [203] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, and U. Scherf, *Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1183 (2004).
- [204] T. Adachi, J. Brazard, P. Chokshi, J. C. Bolinger, V. Ganesan, and P. F. Barbara, *Highly Ordered Single Conjugated Polymer Chain Rod Morphologies*, *J. Phys. Chem. C* **114**, 20896 (2010).
- [205] T. Eder, T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J. M. Lupton, and J. Vogelsang, *Switching between H- and J-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates*, *Nat. Commun.* **8**, 1641 (2017).
- [206] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler, and E. O. Göbel, *Femtosecond energy relaxation in  $\pi$ -conjugated polymers*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3820 (1993).
- [207] M. M.-L. Grage, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Chachisvilis, V. Sundström, and T. Pullerits, *Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film*, *Phys. Rev. B* **67**, 205207 (2003).
- [208] A. Ruseckas, P. Wood, I. D. W. Samuel, G. R. Webster, W. J. Mitchell, P. L. Burn, and V. Sundström, *Ultrafast depolarization of the fluorescence in a conjugated polymer*, *Phys. Rev. B* **72**, 115214 (2005).
- [209] B. J. Schwartz, *What makes a chromophore?*, *Nat. Mater.* **7**, 427 (2008).
- [210] J. M. Lupton, *Chromophores in Conjugated Polymers - All Straight?*, *ChemPhysChem* **13**, 901 (2012).
- [211] S.-S. Jester, E. Sigmund, and S. Höger, *Nanopatterning by Molecular Polygons*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11062 (2011).

- [212] D. Ondarse-Alvarez, T. R. Nelson, J. M. Lupton, S. Tretiak, and S. Fernandez-Alberti, *Let Digons be Bygones: The Fate of Excitons in Curved  $\pi$ -Systems*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 7123 (2018).
- [213] H. A. Frank, R. Z. B. Desamero, V. Chynwat, R. Gebhard, I. van der Hoef, F. J. Jansen, J. Lugtenburg, D. Gosztola, and M. R. Wasielewski, *Spectroscopic Properties of Spheroidene Analogs Having Different Extents of  $\pi$ -Electron Conjugation*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 149 (1997).
- [214] P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet, *Molecular design and ordering effects in  $\pi$ -functional materials for transistor and solar cell applications*, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20009 (2011).
- [215] L. A. Baker and S. Habershon, *Robustness, efficiency, and optimality in the Fenna-Matthews-Olson photosynthetic pigment-protein complex*, *J. Chem. Phys.* **143**, 105101 (2015).
- [216] M. J. Jurow, C. Mayr, T. D. Schmidt, T. Lampe, P. I. Djurovich, W. Brütting, and M. E. Thompson, *Understanding and predicting the orientation of heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials*, *Nat. Mater.* **15**, 85 (2016).
- [217] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann, and U. Scherf, *How single conjugated polymer molecules respond to electric fields*, *Nat. Mater.* **5**, 141 (2006).
- [218] K. Becker, J. M. Lupton, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, and J. Feldmann, *Electrical control of Förster energy transfer*, *Nat. Mater.* **5**, 777 (2006).
- [219] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Prentice Hall, Harlow, 2003).
- [220] E. Hennebicq, G. Pourtois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. Silva, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J.-L. Brédas, and D. Beljonne, *Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: an improved Förster model*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4744 (2005).

- [221] T. Eder, J. Vogelsang, S. Bange, K. Remmerssen, D. Schmitz, S.-S. Jester, T. J. Keller, S. Höger, and J. M. Lupton, *Interplay Between J- and H-Type Coupling in Aggregates of  $\pi$ -Conjugated Polymers: A Single-Molecule Perspective*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, (early access) (2019).
- [222] C. Allolio, T. Stangl, T. Eder, D. Schmitz, J. Vogelsang, S. Höger, D. Horinek, and J. M. Lupton, *H-Aggregation Effects between  $\pi$ -Conjugated Chromophores in Cofacial Dimers and Trimers: Comparison of Theory and Single-Molecule Experiment*, *J. Phys. Chem. B* **122**, 6431 (2018).

---

# Publikationsliste

T. Stangl, P. Wilhelm, D. Schmitz, K. Remmerssen, S. Henzel, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Temporal Fluctuations in Excimer-Like Interactions between pi-Conjugated Chromophores*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1321 (2015).

T. Stangl, P. Wilhelm, K. Remmerssen, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **112**, E5560 (2015).

P. Wilhelm, J. Vogelsang, G. Poluektov, N. Schönfelder, T. J. Keller, S.-S. Jester, S. Höger, and J. M. Lupton, *Molecular polygons probe the role of intramolecular strain in the photophysics of pi-conjugated chromophores*, Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 1234 (2017).

P. Wilhelm, J. Schedlbauer, F. Hinderer, D. Hennen, S. Höger, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Molecular excitonic seesaws*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **115**, E3626 (2018).

P. Wilhelm, J. Vogelsang, N. Schönfelder, S. Höger, and J. M. Lupton, *Anomalous linear dichroism in bent chromophores of pi-conjugated polymers: departure from the Franck-Condon principle*, Phys. Rev. Lett. **122**, 057402 (2019).

P. Wilhelm, J. Vogelsang, S. Höger, and J. M. Lupton, *Homo-FRET in pi-Conjugated Polygons: Intermediate-Strength Dipole-Dipole Coupling Makes Energy Transfer Reversible*, Nano Lett. **19**, 5483 (2019).

J. Schedlbauer, P. Wilhelm, L. Grabenhorst, M. E. Federl, B. Lalkens, F. Hinderer, U. Scherf, S. Höger, P. Tinnefeld, S. Bange, J. Vogelsang, and J. M. Lupton, *Ultrafast single-molecule fluorescence measured by femtosecond two-pulse photon antibunching*, Nano Lett. (eingereicht).



# Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg zur Promotion unterstützt haben, und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Mein großer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. John M. Lupton, der mir die Möglichkeit gab unter seiner Anleitung und mit seiner Unterstützung diese Arbeit anzufertigen. Deine Ideen, Einsatz und die vielen hilfreichen Diskussionen trugen maßgeblich zum Gelingen meiner Promotion bei. Vielen Dank für die Gelegenheit meine Forschung auf Konferenzen zu präsentieren und so neben vielen Kollegen auch neue Orte kennenzulernen.

Dr. Jan Vogelsang für seine große Hilfe über die letzten Jahre hinweg. Vielen Dank für deine Unterstützung im Labor. Deine Vorschläge für Messungen und deren Auswertung lenkten meine Arbeit in die richtige Richtung und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen halfen bei der Interpretation der Daten.

Dr. Sebastian Bange, der mit seinem umfangreichen Wissen auf jede Frage eine Antwort und für jedes Problem eine Lösung findet. Vielen Dank für die große Hilfe beim Pump-Probe-Aufbau und der Erstellung der Mess- und Auswertesoftware. Danke für die vielen wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Gespräche.

Vielen Dank an Prof. Dr. Rupert Huber, PD Dr. Meinulf Göckeler und Prof. Dr. Sergey D. Ganichev für die Bereitschaft meine Arbeit zu begutachten, und die Zeit, die sie aufbringen.

Prof. Dr. Sigurd Höger für seine Hilfe und Auskunft bei chemischen Fragen. Ohne die Moleküle, die mir von seiner Gruppe zu Verfügung gestellt wurden, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank an Dr. Georgiy Poluektov, Dr. Nina Schönfelder, Dr. Florian Hinderer, Dr. Stefan-Sven Jester, Tristan J. Keller und Daniel Hennen für die Diskussionen und ihre Arbeit.

Meinen Bürokollegen Felix Hofmann für unzählige Diskussionen über Themen aller Art. Vielen Dank für deine Hilfe im Labor, bei der Auswertung und im Universitätsalltag. Danke auch an meine ehemaligen Bürokollegen Hermann Kraus für die Aufheiterung und

netten Gespräche, und Dr. Gordon Hedley für die Hilfe beim Pump-Probe-Aufbau und allen zusammen für die angenehme Büroatmosphäre.

Dr. Thomas Stangl für die Erklärung des Messaufbaus, der Messungen und der Auswertung als Betreuer in meiner Masterarbeit. Vielen Dank für die vielen unterhaltsamen Gespräche.

Meinen Masterstudenten Jakob Schedlbauer und Dominik Blank, deren Ergebnisse teilweise in diese Arbeit eingeflossen sind. Vielen Dank für die Arbeit und die Abwechslung im Labor.

Besonderen Dank an die Einzelmolekülgruppe Dr. Florian Steiner, Dominik Würsch, Theresa Eder, Dr. Josef Haimerl und Dr. Robert May für viele Diskussionen und die gegenseitige Hilfe im Labor. Vielen Dank an Eva Weiss für die große Hilfe bei allen bürokratischen Fragen und Herausforderungen. Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei Sebastian Krug. Viele Dank an Wolfram Ratzke, Robin Puchert, Tobias Grünbaum, Dr. Philippe Klemm, Dr. Alexander Thiessen, Tobias Scharff und allen Kollegen und Mitgliedern des Lehrstuhls für das super Arbeitsklima und die Unternehmungen auch außerhalb der Universität.

Ein großes Dankeschön an Christine Stark und Jakob Schedlbauer für das Testlesen meiner Arbeit.

Meiner Freundin Helene, die mich immer unterstützt und für mich da ist. Für ihre große Hilfe, ihr Verständnis und die Ablenkung. Viele Dank für die vielen Anmerkungen zu meiner Arbeit.

Und zu guter Letzt ein großes Dankeschön an meine Eltern, die immer für mich da sind. Ohne sie und ihre Unterstützung wäre mein Studium und die Promotion nicht möglich gewesen.



