

Untersuchung der Dynamik miteinander wechselwirkender Exzitonen in molekularen Aggregaten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock



vorgelegt von Steffen Wolter
geboren am 30.01.1985 in Parchim

Rostock, Juni 2018

urn:nbn:de:gbv:28-diss2018-0163-2

Gutachter:

1. Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Universität Rostock
2. Prof. Dr. Tobias Bixner, Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Tag der öffentlichen Verteidigung: 07. September 2018

Kurzzusammenfassung

Die Effizienz vieler organischer Halbleiterbauelemente, insbesondere organischer Solarzellen, ist stark durch den Energietransport im Material bestimmt, der sich meist ungerichtet in Form von Exzitonendiffusion vollzieht. Es zeigt sich, dass sowohl die Morphologie als auch der Ordnungsgrad des Materials einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität des Energietransports haben können. Diese Arbeit untersucht daher den Einfluss der thermischen Unordnung auf die Exzitonmigration für ein sich selbst organisierendes molekulares Aggregatsystem mithilfe von Femtosekunden Anrege-Abfrage Messungen in einem großen Temperaturbereich von 77 K bis 360 K. Bei hohen Temperaturen konnte ein Wechsel von J-artiger zu H-artiger Aggregation nachgewiesen werden, während bei tiefen Temperaturen ein Übergang bei der Dimensionalität des Exzitonentransports durch lose Verknüpfung einzelner Aggregatketten beobachtet wurde. Darüber hinaus zeigte sich, dass im untersuchten Modellsystem ein effizienter Exzitonentransport nur bei einem Mindestmaß an thermischer Unordnung möglich ist.

Für die Quantifizierung der Energiemigration und zur Bestimmung der temperaturabhängigen Morphologie wird die Wechselwirkung der Exzitonen untereinander im Zuge der Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) ausgenutzt. Dieser Mechanismus zeichnet sich durch die vorübergehende Besetzung eines elektronisch hoch-angeregten Zustands aus, dessen Charakter und Zerfallsweg bisher unbekannt sind. Zur Identifizierung möglicher Relaxationspfade bei der EEA wurden transiente Absorptionsmessungen bei Anregung in verschiedene elektronisch hoch-angeregte Zustände durchgeführt und ausgewertet. Dabei konnte der S_2 -Zustand als wahrscheinlicher Zwischenzustand beim EEA-Prozess identifiziert werden.

Abstract

The performance of many organic semiconductor devices, especially organic solar cells, is strongly influenced by the energy transport properties of the material. The energy migration in such materials is often undirected, happening in form of exciton diffusion. The morphology of the material as well as the degree of disorder can have a high impact on the quality of the exciton transport. Therefore, this work is focused on the influence of thermal disorder on the exciton migration in a self-organized molecular aggregate investigated by femtosecond pump probe spectroscopy in a temperature range from 77 K to 360 K. At high temperatures, a change from J-type to H-type aggregation could be shown whereas at low temperatures a transition in the dimensionality of the exciton transport, caused by weakly interlinked aggregate chains, was observed. Furthermore, it is shown, that for the model system investigated, efficient exciton transport is only possible with a certain amount of thermal disorder.

For the quantification of the energy migration and for the determination of the temperature dependent morphology of the aggregate, the interaction of the excitons with each other, namely the exciton-exciton-annihilation (EEA), is used. The EEA-process features a transient population in a highly excited electronic state, whose character and decay channels are unknown. In order to determine possible relaxation pathways of the transient state, pump probe measurements with excitation to different highly excited states are performed and analyzed. The S_2 -state is identified to be the most possible transient state in the EEA-process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zur Beschreibung der Exzitonendynamik in Aggregaten	3
2.1	Eigenschaften molekularer Aggregate	3
2.1.1	Elektronische Struktur	3
2.1.2	Absorptions- und Fluoreszenzspektren	8
2.1.3	Aggregationsgleichgewicht	11
2.2	Energietransfer, exzitonische Hüpfprozesse und Exziton-Exziton-Annihilation	13
2.3	Perylenbisimid-J-Aggregate	17
3	Experimentelle Methoden	23
3.1	Präparation und Temperaturkontrolle der verwendeten Proben	23
3.2	Transiente Absorptionsspektroskopie	25
3.3	Stationäre Spektroskopie	30
4	Temperaturabhängige Messungen an PBI-1 Aggregaten	31
4.1	Wechsel der Aggregatspezies: Von J- zu H-Aggregation	31
4.2	Dimensionalitätswechsel der Exzitonendiffusion: Pseudo-3D-Aggregate . . .	42
5	Multiexzitonendynamik und hochangeregte Zustände	53
5.1	Optische Population von Multiexzitonenzuständen	53
5.2	Zerfallsdynamik hochangeregter Zustände	65
6	Zusammenfassung	75
	Literaturverzeichnis	77
	Publikationen und Tagungsbeiträge	89
6.1	Publikationen	89
6.2	Tagungsbeiträge	90
6.2.1	Vorträge	90
6.2.2	Posterbeiträge	91
	Danksagung	93
	Lebenslauf	95
	Selbstständigkeitserklärung	97

1 Einleitung

Ein großer Teil unserer modernen Gesellschaft ist auf den Erkenntnissen und Erfindungen der letzten 70 Jahre aus dem Bereich der Halbleitertechnologie aufgebaut. Gerade im Bereich der Computer, aber auch bei der Photovoltaik kommen dabei heutzutage fast ausschließlich anorganische Festkörpermateriale wie Silizium zum Einsatz, die wegen ihrer hohen strukturellen Ordnung einen effizienten Energie- und Ladungsträgertransport ermöglichen.

Parallel zur Entwicklung der anorganischen Elektronik ist es in den letzten Jahrzehnten gelungen, auch organische Materialien mit Halbleitereigenschaften zu synthetisieren. Der große Vorteil dieser organischen Halbleiter ist ihre im Vergleich zu silizium-basierender Technik kostengünstige Herstellung^[1,2]. Darüber hinaus lassen sich sowohl Ladungs- und Energietransport als auch die mechanischen Eigenschaften von organischen Materialien bei der Synthese gezielt anwendungsspezifisch optimieren^[3,4]. Durch diese große Flexibilität erschließt sich ein breites Anwendungsfeld, das von Feldeffekttransistoren^[5,6] über die allgegenwärtigen Leuchtdioden^[7] in tragbaren Bildschirmen bis hin zu organischen Solarzellen^[8-13] reicht.

Für die Effizienz von organischen Solarzellen sind neben der Leitfähigkeit und dem Absorptionsvermögen für Sonnenlicht vor allem die Energietransporteigenschaften des Halbleitermaterials von entscheidender Bedeutung. Bei der Absorption eines Photons wird im Material ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, das sich für die meisten organischen Halbleiter als lokale molekulare Anregung, oder auch Frenkel-Exziton beschreiben lässt^[14]. Zur Ladungstrennung und damit zur Stromerzeugung muss dieses Exziton zunächst in die Nähe einer Grenzschicht von positiv und negativ dotierten Materialschichten diffundieren. Die Bewegung der Exzitonen ist in den meisten organischen Halbleitermaterialien ungerichtet und die Effektivität des Energietransports daher sehr beschränkt. Die Exzitonendiffusionslänge liegt oft nur im Bereich weniger Nanometer^[15-19]. Eine Möglichkeit, die Effizienz des Energietransports zu verbessern, kann die Verwendung von sich selbst organisierenden molekularen Strukturen sein^[14,20,21]. Die Exzitonenbewegung in solchen Nanostrukturen verläuft häufig entlang einer Vorzugsrichtung, so dass ein schneller, gerichteter Energietransport möglich sein sollte. Gerade der Vergleich zum sehr effizienten Energietransport in biologischen Photosynthesystemen^[22,23] zeigt, dass das Energieleitungs-Potential synthetisch hergestellter organischer Halbleiter noch lange nicht ausgeschöpft ist. Die Untersuchung der Exzitonenmobilität sowohl in natürlichen als auch in künstlichen Systemen ist daher ein sehr aktives Forschungsfeld^[24,25].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Exzitonendynamik in sich selbst organisierenden, molekularen Aggregaten^[20,21]. Dabei stehen insbesondere eindimensionale Molekül-Ketten als möglichst einfaches Modellsystem im Vordergrund. Der für die Untersuchung eingesetzte Farbstoff^[26] aus der Klasse der Perylenbisimide^[27,28] zeichnet sich durch eine verhältnismäßig große Exzitonenmobilität bei gleichzeitig hoher Unordnung in der Molekülkette aus^[29]. Im ersten Teil der Arbeit steht daher die Untersuchung des Einflusses der Unordnung auf die Energietransporteigenschaften der molekularen Aggregate im Vordergrund. Hierzu werden Messungen in einem großen Temperaturbereich von 77 K bis 360 K durchgeführt, um so einen besseren Einblick in

das Zusammenwirken von statischer und dynamischer Unordnung auf die Energiemigration zu erhalten. Die Exzitonendynamik wird dabei mit der etablierten Technik der Anrege-Abfrage-Spektroskopie^[30] untersucht. Die Analyse erfolgt mithilfe verschiedener analytischer Modelle, die auch die räumliche Struktur der Aggregate mit einbeziehen, sowie anhand von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen.

Die Effizienz des Exzitonentransports in organischen Halbleitermaterialien wird häufig (und auch in dieser Arbeit) indirekt durch die Wechselwirkung der Exzitoneneinander untersucht. Bei hohen Anregungsdichten kommt es neben dem strahlenden Zerfall zum Beispiel zur Exziton-Exziton-Annihilation^[31,32]. Der Rückgang der Exzitonene kann dabei meist sehr gut durch analytische Modelle beschrieben werden^[16,29,33] und es sind so Rückschlüsse auf die Art und die Effizienz der Energiemigration möglich. Eine der zentralen Annahmen zur Beschreibung der Exziton-Exziton-Annihilation ist die transiente Besetzung eines elektronisch hoch-angeregten Zustands, der innerhalb sehr kurzer Zeit wieder in den ersten angeregten Zustand zerfällt. Dabei ist bisher unbekannt, welcher Zustand genau zwischenzeitlich besetzt wird und wie der Relaxationspfad aussieht. Der zweite Teil dieser Arbeit konzentriert sich deshalb auf die Untersuchung elektronisch hoch-angeregter Zustände in den Perylenbisimid-Aggregaten. Dabei werden zwei Strategien verfolgt. Zunächst wird durch Verwendung sehr hoher Anregeintensitäten versucht, Multi-Exzitonenzustände zu besetzen und zu untersuchen. Aus früheren transienten Absorptionsmessungen an molekularen Aggregaten weiß man^[29,34], dass diese Zustände für optische Experimente zugänglich sind, allerdings ist die Zerfalldynamik bisher unbekannt. Darüber hinaus wird der Zerfall des S_2 -Zustands in den S_1 -Zustand analysiert. Untersuchungen an anderen organischen Systemen zeigen, dass sich dieser Zerfall von einigen Picosekunden bei Monomeren^[35] auf wenige 100 Femtosekunden bei aggregierten Systemen^[36,37] beschleunigen kann. Es besteht daher eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass der S_2 -Zustand für die Relaxation bei der Exziton-Exziton-Annihilation eine Rolle spielt. Die Analyse wird beim hier verwendeten Perylenbisimid-Farbstoff sowohl für die Monomere als auch für die Aggregate durchgeführt.

Diese Arbeit ist in sechs teilweise aufeinander aufbauende Kapitel unterteilt. Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Konzepte, die zur Beschreibung der elektronischen Struktur molekularer Aggregate und damit zum Verständnis der Messungen nötig sind, umrissen. Darüber hinaus werden die analytischen Modelle zur Beschreibung des Exzitonentransports und der verwendete Perylenbisimid-Farbstoff eingeführt. Die in dieser Arbeit angewendeten experimentellen Techniken und insbesondere die Anrege-Abfrage-Spektroskopie werden im dritten Kapitel erklärt. Das vierte Kapitel ist der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Exzitonendynamik gewidmet und das fünfte Kapitel beinhaltet die Analyse der Multi-Exzitonenzustände sowie des Zerfalls des S_2 -Zustands. Abschließend werden die Ergebnisse im sechsten Kapitel zusammengefasst.

2 Grundlagen zur Beschreibung der Exzitonendynamik in Aggregaten

Zum Verständnis der folgenden Kapitel ist es notwendig, die grundlegenden Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Molekülsysteme zu erläutern. Dazu werden zunächst in Kapitel 2.1 die Entstehung molekularer Aggregate und ihre elektronischen und optischen Eigenschaften anhand des Frenkel-Exzitonmodell erklärt. Im folgenden Abschnitt 2.2 steht der Förstertransfer als Mechanismus für den Transport von Exzitonen zwischen verschiedenen Molekülen im Mittelpunkt. Zusätzlich wird kurz auf die Funktionsweise und analytische Beschreibung der Exziton-Exziton-Annihilation (kurz EEA), die das wichtigste Werkzeug zur Untersuchung der Exzitonendynamik in dieser Arbeit darstellt, eingegangen. Abschließend wird in Kapitel 2.3 die Farbstoffklasse der Perylenbisimide vorgestellt und die bisherigen Erkenntnisse zum in dieser Arbeit verwendeten Farbstoff **PBI-1** kurz umrissen.

2.1 Eigenschaften molekularer Aggregate

2.1.1 Elektronische Struktur

Das wissenschaftliche Interesse an molekularen Aggregaten liegt hauptsächlich in ihrer guten Eignung als Modellsystem für organische Halbleiterstrukturen begründet^[21]. Organische (kohlenstoffbasierende) Halbleiter sind Strukturen aus Einzelmolekülen oder Polymeren^[2,3], die über ähnliche Eigenschaften bezüglich ihrer Leitfähigkeit wie konventionelle anorganische Halbleiter (zum Beispiel Silizium) verfügen. Die dafür nötige Mobilität der Ladungsträger resultiert bei organischen Halbleitern aus der Orbitalstruktur der konjugierten Kohlenstoffbindungen^[38]. Darunter versteht man alternierende Einfach- und Doppelbindungen, die jedoch energetisch äquivalent sind^[39]. Aufgebaut sind diese Bindungen aus sp^2 -Hybridorbitalen, die σ -Bindungen zu den Nachbaratomen formen, sowie p-Orbitalen, die aus der Bindungsebene herausragen und so π -Bindungen zu benachbarten Kohlenstoffatomen formen können. Häufig erstreckt sich dieses π -Elektronensystem über einen großen Teil des ganzen Moleküls und die beteiligten Elektronen sind delokalisiert, das heißt unabhängig von ihrem Ursprungsatom im π -System beweglich. Darüber hinaus ist die energetische Aufspaltung der π -Orbitale sehr viel kleiner als die der stärker bindenden σ -Orbitale, so dass häufig sowohl das energetisch höchste mit Elektronen besetzte Orbital (HOMO: highest occupied molecular orbital) als auch das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) π -Orbitale sind. Bei typischen Energien von 1.5 bis 3 eV für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang^[40] bestimmt daher das π -Elektronensystem nicht nur die elektronischen sondern auch die optischen Eigenschaften organischer Halbleiter.

Es ist wichtig zu beachten, dass die Bindung zwischen den einzelnen Gitterplätzen im organischen Halbleiter gerade bei kleinen Einzelmolekülen hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkung^[40] oder spezieller, die Wechselwirkung der π -Elektronensysteme, das sogenannte π - π -stacking^[39,41], zustande kommt und damit im Vergleich zur kovalenten Bindung in anorganischen Halbleitern schwach ist. Die Delokalisierung der Elektronen bleibt daher im Allgemeinen auf die Einzelmoleküle bzw. auf einzelne Polymersegmente

beschränkt^[2]. Die elektronischen Anregungen, im folgenden auch Exzitonen genannt, können näherungsweise als lokale Molekülanregungen betrachtet werden^[39,42]. Im Halbleiterbild bedeutet das, dass die Bindungsenergie von Elektron und Loch sehr groß und ihr Abstand kleiner als die Gitterkonstante ist^[14]. Das für die meisten anorganischen Halbleiter übliche Wannier-Modell für schwach gebundene Exzitonen^[43] ist daher nicht gut geeignet, diese Anregungen zu beschreiben. Stattdessen können die Exzitonen in organischen Halbleitern und ihr trotz der hohen Bindungsenergie kollektiver Charakter gut mit dem Frenkel-Exzitonenmodell^[44] erklärt werden, das im Folgenden in der häufig zitierten^[39,45] Beschreibung für molekulare Aggregate von Kasha^[42] und Davydov^[46] kurz umrissen wird.

Die betrachtete Aggregatstruktur wird zum besseren Verständnis zunächst auf das molekulare Dimer beschränkt. Die Grundzustandswellenfunktion $|g\rangle$ des Dimers kann wegen der schwachen Kopplung der Moleküle und vernachlässigbarem elektronischen Überlapp in guter Näherung als Produktwellenfunktion der Einzelmolekülwellenfunktionen im Grundzustand Ψ_1^0 und Ψ_2^0 dargestellt werden:

$$|g\rangle = \Psi_1^0 \Psi_2^0 \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator für das Dimer

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} \quad (2.2)$$

beinhaltet neben den Einzelmolekülhamiltonoperatoren H_1 und H_2 zusätzlich das Kopplungspotential V_{12} , dessen exakte Form von der Art der Wechselwirkung der beiden Moleküle abhängt. Mit Hilfe der stationären Schrödingergleichung ergibt sich aus Gleichung 2.1 und 2.2 die Grundzustandsenergie des Dimers:

$$\begin{aligned} E_g &= \langle g | H | g \rangle \\ &= \langle \Psi_1^0 \Psi_2^0 | H_1 | \Psi_1^0 \Psi_2^0 \rangle + \langle \Psi_1^0 \Psi_2^0 | H_2 | \Psi_1^0 \Psi_2^0 \rangle + \langle \Psi_1^0 \Psi_2^0 | V_{12} | \Psi_1^0 \Psi_2^0 \rangle \\ &= E_1^0 + E_2^0 + E_{int}^0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Energien E_1^0 und E_2^0 sind dabei die Grundzustandsenergien der ungebundenen Moleküle. Die Wechselwirkungsenergie E_{int}^0 ist im allgemeinen negativ und führt demnach zur Bindung der Moleküle durch Absenkung der Dimerenergie (Siehe Abb. 2.1). Dieser Term wird in der Literatur auch häufig als Kristallisationsenergie oder *gas-to-crystal*-Verschiebung^[47] bezeichnet. Für das einfach elektronisch angeregte Dimer ergibt sich für identische Moleküle für die Energie des angeregten Zustands

$$\begin{aligned} E_e &= \langle e_{\pm} | H | e_{\pm} \rangle \\ &= E_1^1 + E_2^0 + \langle \Psi_1^1 \Psi_2^0 | V_{12} | \Psi_1^1 \Psi_2^0 \rangle \pm \langle \Psi_1^1 \Psi_2^0 | V_{12} | \Psi_1^0 \Psi_2^1 \rangle \\ &= E_1^1 + E_2^0 + E_{int}^1 \pm \Delta E \end{aligned} \quad (2.4)$$

mit den Wellenfunktionen

$$|e_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\Psi_1^1 \Psi_2^0 \pm \Psi_1^0 \Psi_2^1) \quad (2.5)$$

Dabei ist E_1^1 die Energie und Ψ_1^1 bzw. Ψ_2^1 die zugehörige Wellenfunktion des angeregten Zustands eines ungebundenen Moleküls. Die Kristallisationsenergie E_{int}^1 zwischen einem Molekül im Grundzustand und einem Molekül im angeregten Zustand ist ver-

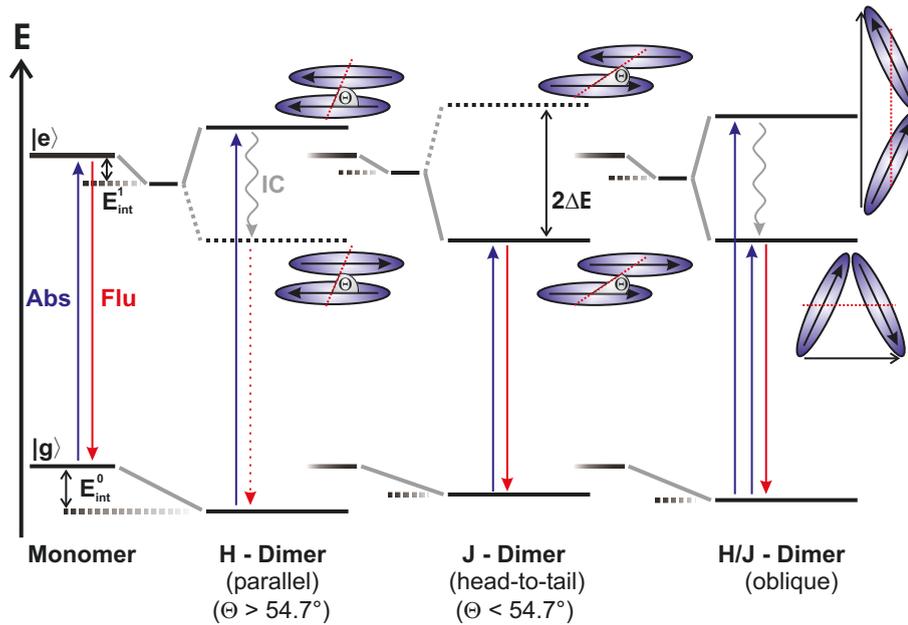


Abb. 2.1: Energieniveauschema für verschiedene Dimergeometrien ausgehend vom Monomer. Blaue und rote Pfeile bezeichnen die jeweilige Absorption (Abs) und Fluoreszenz (Flu), gestrichelte Linien zeigen optisch inaktive Niveaus und verbotene optische Übergänge. Der graue Pfeil zeigt die interne Konversion (IC) im angeregten Zustand.

gleichbar mit E_{int}^0 in Gleichung 2.3 und ebenfalls im allgemeinen negativ. Der Term $\Delta E = \langle \Psi_1^1 \Psi_2^0 | V_{12} | \Psi_1^0 \Psi_2^1 \rangle$ beschreibt den Austausch der Anregungsenergie zwischen den beiden Molekülen des Dimers und führt zu einer Aufspaltung von $2 \cdot \Delta E$ des ersten angeregten Zustands in zwei Zustände (siehe Abb. 2.1). Dieser Austausch zeigt sich auch in den beiden Wellenfunktionen in Gleichung 2.5, in denen sich die zwei Möglichkeiten für den Ort der Anregung entweder auf dem einen oder dem anderen Molekül kohärent überlagern. Man spricht dabei von der Delokalisierung des Exzitons über zwei beziehungsweise mehrere Moleküle. Diese Delokalisierung ist der Grund für den kollektiven Charakter der Anregung in organischen Halbleitern. Das für die Wechselwirkung mit Licht entscheidende Übergangsdipolmoment \vec{M}_{\pm} zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen ergibt sich mit^[39]

$$\vec{M}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\vec{M}_1 \pm \vec{M}_2 \right) \quad (2.6)$$

aus den Übergangsdipolmomenten \vec{M}_1 und \vec{M}_2 der Einzelmoleküle. Im Fall einer identischen Orientierung der beiden Moleküle ist daher das Gesamtübergangsdipolmoment für einen der beiden elektronischen Übergänge immer Null und damit für optische Übergänge verboten. Die Oszillatorstärke $f \propto |\vec{M}_{\pm}|^2$ ^[38,48] konzentriert sich dann vollständig auf den Übergang zum anderen Exzitonenzustand. Bei zufälliger Orientierung der Moleküle im Dimer sind beide Übergänge erlaubt und die resultierenden Gesamtübergangsdipolmomente orthogonal zueinander.

Der Einfluss der Molekülorientierung auf die Lage der Energieniveaus und die damit möglichen optischen Übergänge lässt sich am besten mit Hilfe der Punktdipol-Punktdipolnäherung^[49] erläutern. In Analogie zur klassischen Elektrodynamik kann der

Austauschterm ΔE als Energie aufgefasst werden, die ein Dipol im Feld eines anderen Dipols erfährt. Im Fall eines deutlich größeren Abstands zwischen den Dipolen als die Dipollänge (im allg. die Molekülgröße) gilt

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{M}_1 \vec{M}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{r} \vec{M}_1)(\vec{r} \vec{M}_2)}{r^5} \right) \quad (2.7)$$

wobei \vec{r} den Abstandsvektor zwischen den beiden Molekülen und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante bezeichnet. Bei identischen Molekülen kann diese Gleichung umgeschrieben werden zu

$$\Delta E = \frac{|\vec{M}|^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\cos \Omega - 3 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2) \quad (2.8)$$

Dabei sind, wie in Abbildung 2.2 skizziert, Θ_1 und Θ_2 die Kippwinkel der Moleküle gegen ihre gedachte Verbindungsachse und Ω der Drehwinkel Übergangsdipolmomente zueinander. Im Fall einer parallelen Ausrichtung der beiden Moleküle zueinander ($\Omega \approx 0$ und $\Theta_1 = \Theta_2$) vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\Delta E = \frac{|\vec{M}|^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta) \quad (2.9)$$

Die Stärke der Aufspaltung der Exzitonenzustände von $2 \cdot \Delta E$ hängt also primär von dem Übergangsdipolmoment, dem Abstand r der Moleküle und deren Orientierung zueinander ab. Die entstehenden Energieniveaus und die möglichen optischen Übergänge sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Fall parallel orientierter Moleküle ist, wie schon anhand Gleichung 2.6 festgestellt, nur der Übergang mit gleichphasigen Übergangsdipolmomenten der Einzelmoleküle für optische Übergänge erlaubt. Je nach Orientierung der Moleküle zu ihrer gedachten Verbindungsachse ist das der Übergang zum energetisch höheren ($\Theta > 54.7^\circ$, ΔE positiv) beziehungsweise zum niedrigeren ($\Theta < 54.7^\circ$, ΔE negativ) Exzitonenzustand. Vernachlässigt man die Differenz der Kristallisationsenergien E_{int}^0 und E_{int}^1 , führt die parallele Seite-an-Seite-Ausrichtung der Moleküle zu einer Blauverschiebung der Absorption und man spricht von H-Dimeren oder -Aggregaten (H für hypsochromatisch verschoben^[47,50]). Im Fall einer Kopf-zu-Fuß-Ausrichtung (engl. *head-to-tail*) verschiebt sich die Absorption zu niedrigeren Energien in den roten Spektralbereich und man spricht von J-Aggregaten, benannt nach einem ihrer Entdecker, E. E. Jelley^[51,52]. Im Fall einer beliebigen nicht-parallelen Orientierung der Monomere (*oblique*) ist der Übergang in beide Exzitonenzustände optisch erlaubt und man beobachtet eine sogenannte Davydovaufspaltung^[46] der Absorption. Die Fluoreszenz erfolgt wegen interner Konversion (IC) der Anregungsenergie^[38] im allgemeinen nur aus dem untersten elektronisch angeregten Zustand^[48,53]. Daher ist bei zufälliger Monomerorientierung Fluoreszenz nur aus dem tiefen Exzitonenzustand und bei H-Aggregaten im Rahmen dieser einfachen Näherung sogar gar keine Fluoreszenz zu erwarten.

Die anhand des bisher betrachteten Dimermodells diskutierten Änderungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Vergleich zum Monomer bieten eine experimentell leicht zugängliche und oft genutzte Methode^[14,28,41], die mikroskopische Struktur

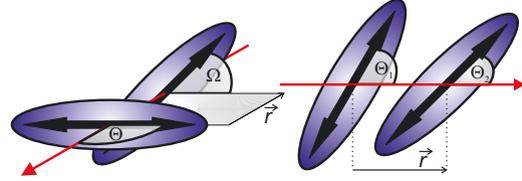


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der möglichen Orientierungswinkel beim molekularen Dimer. Die schwarzen Doppelpfeile bezeichnen die Übergangsdipolmomente und der rote Pfeil ihre Verbindungsachse.

von organischen Halbleitern zu analysieren. Es kann jedoch gerade bei schwacher Kopplung der Monomere zu Abweichungen von der typischen blau-(rot-)Verschiebung für H-(J-)Aggregate kommen, zum Beispiel durch eine nicht vernachlässigbare Differenz der Kristallisationsenergien E_{int}^0 und E_{int}^1 [39,47].

Das bisher betrachtete Dimermodell ist auf N Moleküle in einer Kette erweiterbar. Der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.2 hat dann die Form

$$H = \sum_{n=1}^N H_n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}}^N V_{int(nm)} \quad (2.10)$$

Sind wie bisher in unserer Betrachtung für das Dimer alle Moleküle im Aggregat identisch und translatorisch äquivalent, haben die Wellenfunktionen für die ersten angeregten Zustand des Aggregats $|e_k\rangle$ die Form [45,54]

$$|e_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \Psi_n^1 \cdot e^{i\vec{k}\vec{x}_n} \prod_{m \neq n}^{N-1} \Psi_m^0, \quad |\vec{k}| = (k-1) \frac{2\pi}{N \cdot a}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.11)$$

Dabei gibt der Vektor \vec{x}_n die Position des n -ten Moleküls im ersten angeregten Zustand an, während sich die $N-1$ anderen Moleküle m im elektronischen Grundzustand befinden. Die N Wellenfunktionen $|e_k\rangle$ beschreiben also analog zu Gleichung 2.5 für das Dimer eine kohärente Überlagerung der möglichen lokalen Anregungen auf je einem der N Moleküle des Aggregats, oder in anderen Worten die Delokalisierung einer einzelnen Molekülanregung über N Monomere. Der Wellenvektor \vec{k} beschreibt die Phasenbeziehung der Übergangsdipolmomente der Einzelmoleküle zueinander. Durch die Normierung von $|\vec{k}|$ auf die physische Länge des Aggregats $N \cdot a$, wobei a die Gitterkonstante des Aggregats ist, ergibt sich, dass für den Zustand $k=1$ alle Monomere in Phase angeregt werden, während das resultierende Übergangsdipolmoment für $k=2$ und alle weiteren geraden Werte von k gleich Null ist [34]. Die Energieeigenwerte $E_e(k)$ der Exzitonenzustände ergeben sich analog zu Gleichung 2.4 für das Dimer und unter der Annahme, dass nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen [32,34] zu

$$E_e(k) = E^1 + (N-1)E^0 + E_{int} + 2\Delta E \cdot \cos \frac{k\pi}{N+1} \quad (2.12)$$

Der Term $\Delta E = \langle \Psi_n^1 \Psi_{n\pm 1}^0 | V_{int(n,n\pm 1)} | \Psi_n^0 \Psi_{n\pm 1}^1 \rangle$ kann auch hier wieder als Kopplungsterm mit klassischer Entsprechung wie in Gleichung 2.7 aufgefasst werden. Der erste angeregte Zustand spaltet demnach bei linearen Aggregaten in ein Exzitonband mit N Zuständen und einer Bandbreite von $4\Delta E$ auf, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass der Zustand $k=1$, der den Großteil der Oszillatorstärke für Übergänge vom Grundzustand aus trägt [34], entsprechend dem Vorzeichen von ΔE bei J-Aggregaten an der unteren und bei H-Aggregaten an der oberen Bandkante liegt. Die Oszillatorstärke aller weiteren Exzitonenzustände mit ungeradem k fällt mit $1/k^2$ ab [55]. Das Energieniveauschema des Dimers mit einer Bandbreite von $2\Delta E$ ergibt sich aus Gleichung 2.12 als Spezialfall für $N=2$.

Zusätzlich zur bisher betrachteten Delokalisierung einer Molekülanregung über mehrere Moleküle ist es im Rahmen des Frenkelmodells auch möglich, Mehrexzitonenzustände zu

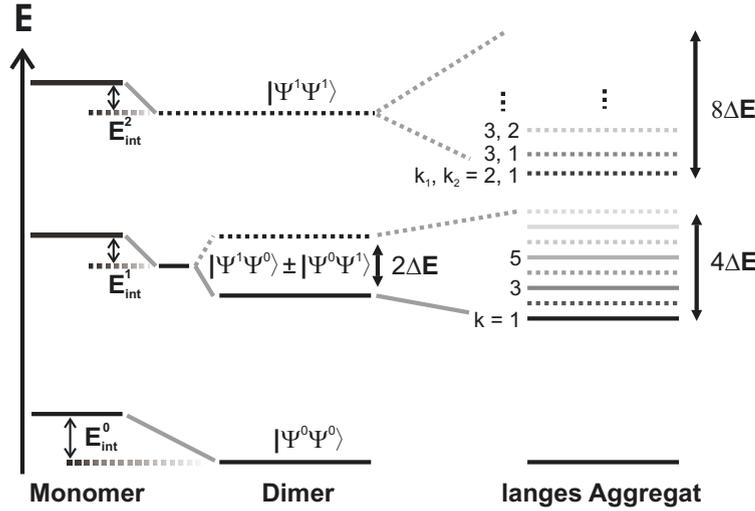


Abb. 2.3: Energieniveauschema für den Einexziton- und den Zweisexzitonenzustand ausgehend vom Monomer für das J-Dimer und lange J-Aggregate. Zustände, die vom Grundzustand aus durch lineare Absorption nicht erreichbar sind, sind gestrichelt dargestellt.

beschreiben^[32]. So hat zum Beispiel die Wellenfunktion für einen möglichen Zweisexzitonenzustand die Form

$$|e\rangle = \Psi_n^1 \Psi_m^1 \prod_{i \neq n, m}^{N-2} \Psi_i^0 \quad (2.13)$$

Auch hier besteht der komplette Exzitonenzustand aus einer kohärenten Überlagerung aller möglichen Permutationen dieser Wellenfunktionen^[34]. Die Energieeigenwerte für diesen Zweisexzitonenzustand ergeben sich nach^[56] zu

$$E_e(k) = 2E^1 + (N-2)E^0 + 2E_{int} + 4\Delta E \cdot \left(\cos \frac{k_1\pi}{N} + \cos \frac{k_2\pi}{N} \right) \quad (2.14)$$

$$k_1, k_2 = 1, 3, \dots, 2N-1$$

Das Zweisexzitonenzustand besteht demnach wie in Abbildung 2.3 dargestellt aus $N(N-1)/2$ Zuständen, die durch die Zahlen k_1 und k_2 mit $k_1 > k_2$ definiert sind und sich auf eine Bandbreite von $8\Delta E$ verteilen. Im Grenzfall des Dimers verschwindet die Aufspaltung des Zweisexzitonenzustandes^[32] da hier nur eine Kombination zur Verteilung der Anregungen möglich ist. Das Zweisexzitonenzustand und auch alle weiteren Mehrexzitonenzustände sind durch lineare Absorption aus dem Grundzustand nicht direkt populierbar^[34,57]. Diese Bänder spielen daher hauptsächlich in der nichtlinearen Spektroskopie eine Rolle^[34,58-60]. Auf die zugehörigen spektralen Signaturen wird daher in späteren Kapiteln noch genauer eingegangen.

2.1.2 Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft die typischen Veränderungen im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum beim Übergang von einzelnen Molekülen (schwarz und grau) zu J-Aggregaten (dunkel- und hellblau) für den Cyanidfarbstoff TBDC^[34,61,62]. Die für

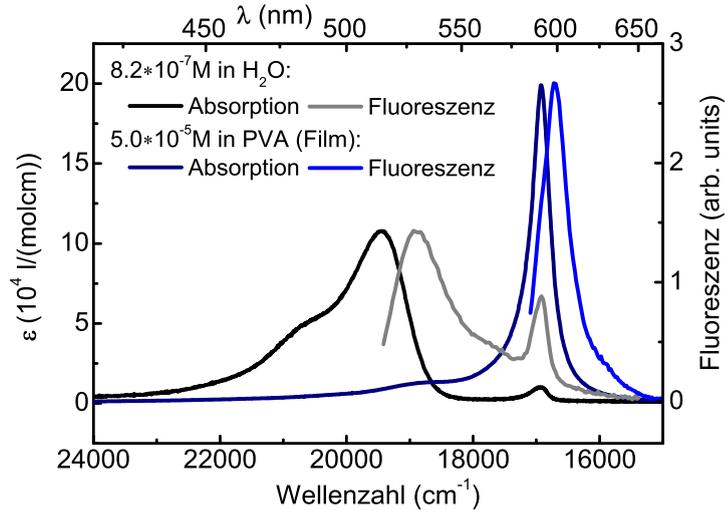


Abb. 2.4: Absorptions- und Fluoreszenzspektren für den Farbstoff TDBC für Monomere (schwarz und grau) und J-Aggregate (dunkel- und hellblau).

J-Aggregate typische Rotverschiebung der Bandenmaxima gegenüber dem Monomer hin zu kleineren Wellenzahlen fällt für diesen Farbstoff mit 2500 cm^{-1} sehr deutlich aus. Zusätzlich reduziert sich die Stokesverschiebung bei der Aggregation, da die einzelnen Monomere im Aggregat durch sterische Hinderung nur teilweise auf die in Folge der Anregung veränderte elektronische Umgebung reagieren können. Dieser Effekt führt zu einer effektiven Vergrößerung des spektralen Überlapps zwischen Absorption und Fluoreszenz und daraus resultierend zu einer Verbesserung der Exzitonendynamik. Der genaue Zusammenhang wird in Kapitel 2.2 ausführlicher diskutiert.

Zusätzlich zur Verschiebung der Bandenmaxima ist eine starke Veränderung der Form des Spektrums zu beobachten. Beim Absorptionsspektrum des TDBC-Monomers zeigt sich eine für Farbstoffmoleküle typische Franck-Condon-Progression^[38] für die vibronischen Übergänge vom Schwingungsgrundniveau des elektronischen Grundzustands in die Schwingungsniveaus $v = 0, 1, 2$ des ersten elektronisch angeregten Zustands. Die hauptsächlich beitragende Schwingungsmode hat hier eine Energie von ungefähr $\omega_0 = 900 \text{ cm}^{-1}$. Das in diesem Kapitel vorgestellte Modell der elektronischen Kopplung bei molekularen Aggregaten müsste für die korrekte Beschreibung der beobachteten Aggregatspektren auf diese vibronischen Übergänge erweitert werden^[47]. Für das Verständnis der Arbeit ist es aber ausreichend, die auftretenden Effekte an zwei Spezialfällen zu diskutieren. Ist die Exzitonendynamik $W = 4\Delta E$ deutlich kleiner als die Hauptschwingungsmode ω_0 des Monomers, spricht man von schwacher Kopplung (siehe Abb. 2.5 links). In diesem Fall bildet sich für jeden vibronischen Übergang ein separates Exzitonband aus, in denen für J-Aggregate der Zustand $k = 1$ wieder jeweils an der unteren Bandkante liegt. Durch die Wechselwirkung

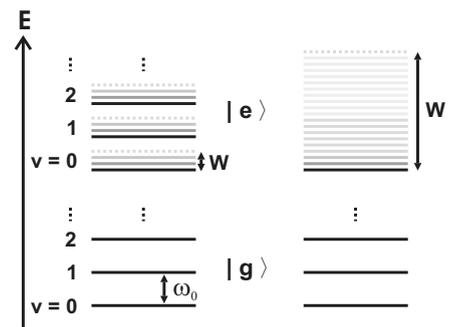


Abb. 2.5: Energieschema für die Schwingungsstruktur in J-Aggregaten bei schwacher (links) und starker Kopplung (rechts).

der verschiedenen vibronischen Zustände miteinander kann es auch bei schwacher Kopplung zu einer Veränderung der spektralen Form kommen. Bei J-Aggregaten gewinnt dabei der vibronische 0-0-Übergang im Vergleich zum 0-1-Übergang an Oszillatorstärke, während es beim H-Aggregat genau umgedreht ist^[47]. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Übergänge zueinander lässt sich bei schwacher Kopplung daher häufig direkt die Kopplungsstärke ΔE bestimmen^[63].

Im Absorptionsspektrum des TDBC-J-Aggregats ist so gut wie keine Schwingungsprogression mehr sichtbar, sondern nur noch ein intensives Maximum bei $591 \text{ nm} \hat{=} 16920 \text{ cm}^{-1}$, das zu höheren Wellenzahlen hin ausläuft. Eine derartige Änderung der spektralen Form ist typisch für stark gekoppelte J-Aggregate ($W \gg \omega_0$, siehe Abb. 2.5 rechts). Die exzitonisch aufgespaltenen Schwingungsniveaus überlagern hier sehr stark und durch die Kopplung der vibronischen Übergänge untereinander kommt es zur Ausbildung eines einzigen breiten Exzitonbandes. Bei J-Aggregaten liegt auch hier der $k = 1$ Zustand und damit der Großteil der Oszillatorstärke^[34,55] an der unteren Bandkante, so dass die Absorption und auch die Fluoreszenz bei starker Kopplung aus einem einzelnen intensiven Maximum bestehen, die zum Monomerspektrum rotverschoben sind.

Der Vergleich der Absorptionsspektren von TDBC-Monomer und J-Aggregat zeigt darüber hinaus eine Reduzierung der Linienbreite einzelner vibronischer Übergänge bei der Aggregation (siehe Abbildung 2.4). Diese Abnahme der Linienbreite ist auf den kollektiven Charakter der Anregung im Aggregat zurückführbar. Durch die kohärente Anregung mehrerer benachbarter Moleküle werden lokale Inhomogenitäten der Monomerstruktur und -umgebung, die zur Breite der Monomerspektren beitragen, heraus gemittelt. Zusätzlich reduzieren sich bei der J-Aggregatbildung, wie zuvor beschrieben, die höheren Franck-Condon-Faktoren auch für die niederfrequenten Schwingungsmoden. Die resultierende J-Aggregatbande sollte daher mit zunehmender Aggregatlänge immer schmaler werden. In realen Aggregaten ist die Delokalisierung des Exzitons jedoch häufig durch Unordnung in der Aggregatstruktur auf Teilsegmente beschränkt. Diese Unordnung in den Aggregaten kann je nach Ursache in zwei verschiedene Kategorien eingeteilt werden^[55,64]. Statische Unordnung beschreibt zum einen die Variation der lokalen Übergangsenergien durch unterschiedliche Monomerumgebungen der Aggregatmoleküle, analog zur inhomogenen Linienverbreiterung von Molekülen in Lösung^[38]. Zum anderen können wegen der exzitonischen Kopplung auch leichte Änderungen der Einzelmolekülorientierungen und Positionen zueinander solche lokalen Änderungen der Übergangsenergien verursachen^[55]. In beiden Fällen ist die entstehende Unordnung zeitunabhängig, beziehungsweise statisch im Rahmen der typischen Exzitonlebensdauer von einigen Nanosekunden.

Dynamische Unordnung beschreibt die Wechselwirkung der Exzitonen mit den intra- und intermolekularen Schwingungen (Phononen) des Aggregats^[64]. Selbst in einem statisch perfekt geordneten Aggregat kommt es unmittelbar nach der Anregung zur Kopplung des Exzitons an die Phononen und damit zur Dephasierung und Lokalisation des Exzitonenzustands (siehe auch Kapitel 2.2). Die Dephasierung des Exzitonenzustands trägt dabei gemeinsam mit der Lebensdauer des Exzitons zur homogenen Linienbreite bei. Die Stärke der Exziton-Phonon-Kopplung hängt von der thermischen Besetzung der Phononenzustände ab. Die dynamische Unordnung des Systems ist deshalb im Gegensatz zur statischen Unordnung stark temperaturabhängig^[64]. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die dynamische Unordnung in Aggregaten nicht zwangsläufig zu einer endgültigen Lokalisation der Exzitonen führen muss. Die thermische Besetzung höherer Phononenzustände kann auch zu einer Erhöhung der Exzitonemobilität führen, da auf diese Weise statische

Energiebarrieren leichter überwunden werden können^[64,65].

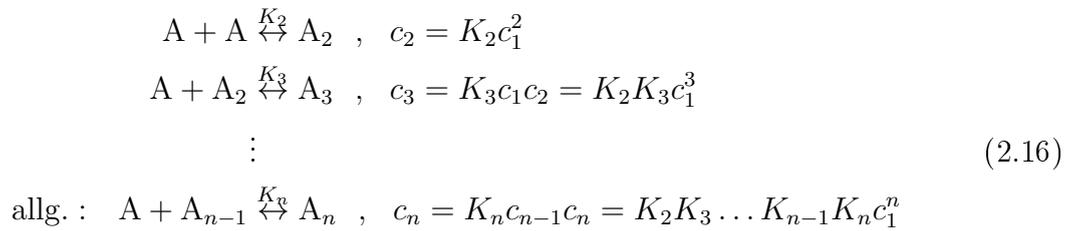
Sowohl statische als auch dynamische Unordnung führen zu einer Lokalisation des Exzitons auf Teilsegmente des Aggregats und zu einer Verbreiterung der beobachteten spektralen Signaturen. Die in den bisherigen Gleichungen verwendete Anzahl der Monomere im Aggregat N wird deshalb meist realistischer als effektive Delokalisierungslänge^[66] aufgefasst. Wegen des Einflusses auf die Linienbreite kann durch Vergleich der niederenenergetischsten Absorptionslinienbreite beim Aggregat σ_{agg} und beim Monomer σ_{mono} auf einfache Weise die Größe dieser Delokalisierungslänge N abgeschätzt werden^[55,66]

$$N = \left(\frac{\sigma_{\text{mono}}}{\sigma_{\text{agg}}} \right)^2 \quad (2.15)$$

Im Fall des TDBC-J-Aggregats in Abbildung 2.4 ist die Anregung demzufolge über etwa 6 Monomere delokalisiert.

2.1.3 Aggregationsgleichgewicht

Der Vergleich von Monomer und Aggregat in Abbildung 2.4 zeigt, dass die Aggregatbildung offenbar anhand der Konzentration der Farbstoffmoleküle in einer Lösung steuerbar ist. Chemisch lässt sich die Zusammenlagerung der Monomere durch ein System an Reaktionsgleichgewichten beschreiben^[67]



wobei c_n die molare Konzentration der jeweiligen n Monomere umfassenden Aggregatspezies bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstanten K_n sind als Konzentrationsverhältnis der Produkte zu den Edukten ein Maß für die Effizienz der Anlagerung eines n -ten Monomers A an ein schon bestehendes Aggregat A_{n-1} . Im einfachsten Fall sind die Gleichgewichtskonstanten für alle Reaktionen identisch und man spricht vom isodesmischen (engl.: equal- K) Modell^[67,68]. Für die Konzentration der Einzelspezies c_n gilt in diesem Fall nach Gleichung 2.16

$$c_n = K^{n-1} c_1^n \quad (2.17)$$

Die Gesamtfarbstoffkonzentration in der Lösung c_T ergibt sich daraus als Summe über alle Einzelkonzentrationen

$$c_T = c_1 \cdot (1 + 2Kc_1 + 3K^2c_1^2 + \dots + nK^{n-1}c_1^{n-1}) = \frac{c_1}{(1 - Kc_1)^2} \quad (2.18)$$

wobei die Reihenentwicklung $\sum_{n=1}^{\infty} nx^{n-1} = 1/(1-x)^2$ verwendet wird. Definiert man den Anteil der Monomere an der Gesamtkonzentration als $\alpha_1 = c_1/c_T$, so lässt sich durch Umformung von Gleichung 2.18 der Anteil aller aggregierten Moleküle α_{agg} durch^[68]

$$\alpha_{\text{agg}} = 1 - \alpha_1 = 1 - \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T^2} \quad (2.19)$$

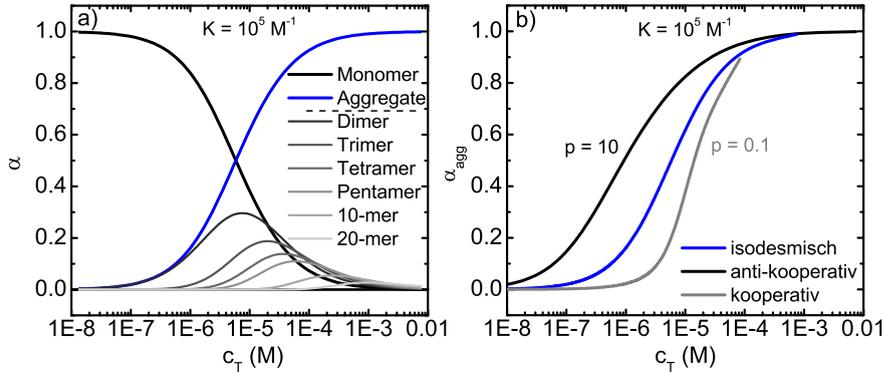


Abb. 2.6: (a) Gesamtanteil der Monomere und Aggregate in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration c_T für ein festes $K = 10^5 \text{ M}^{-1}$ gemäß Gleichung 2.19. Exemplarisch ist der Anteil verschiedener Einzelaggregatspezies nach Gleichung 2.20 mit dargestellt. (b) Aggregatanteil α_{agg} in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentrationen für isodesmische ($p = 1$), kooperative ($p = 0.1$) und anti-kooperative ($p = 10$) Aggregation und ein festes $K = 10^5 \text{ M}^{-1}$.

beschreiben. Für die Anteile α_n der unterschiedlichen Aggregatspezies gilt dabei^[69]

$$\alpha_n = n(Kc_T)^{n-1} \left(\frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T^2} \right)^n \quad (2.20)$$

Das Verhältnis von Aggregaten zu Monomeren hängt also beim isodesmischen Modell nur von der Gleichgewichtskonstanten und von der Gesamtkonzentration in der Lösung ab. Experimentell werden daher häufig Farbstofflösungen mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen vermessen, um das Aggregationsverhalten eines Moleküls zu untersuchen^[21,62,70,71]. Abbildung 2.6a zeigt beispielhaft den Aggregatanteil α_{agg} in einer Farbstofflösung in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration bei einer Gleichgewichtskonstante von $K = 10^5 \text{ M}^{-1}$. Die zusätzlich abgebildeten Anteile einiger ausgewählter Aggregatspezies verdeutlichen, dass gemäß dem isodesmischen Modell bei gradueller Konzentrationserhöhung zunächst nur kurze Aggregate entstehen, deren Anteil bei höheren Konzentrationen zugunsten längerer Aggregate wieder sinkt.

Eine häufig verwendete^[71-73] Modifikation des isodesmischen Modells ist das (anti-) kooperative Aggregationsmodell^[67,74]. Hierbei wird für die Bildung kleiner Aggregate, des sogenannten Nukleus, eine andere Gleichgewichtskonstante verwendet als für das Wachstum (sogenannte Elongation) längerer Aggregate. Dieses Modell ist insbesondere dann gut geeignet, wenn sich die Moleküle bei der Aggregation verformen^[68] oder durch Absättigung von möglichen Wasserstoffbrückenbindungen die Anlagerung weiterer Monomere behindern^[75]. In vielen Fällen wird als Nukleus ausschließlich das Dimer betrachtet. Für die Gleichgewichtskonstanten gilt dann $K_2 = p \cdot K$ und für die Gesamtkonzentration c_T ^[67]

$$c_T = (1 - p)c_1 + pc_1(1 - Kc_1)^2 \quad (2.21)$$

Bei kooperativer Aggregation ist die Bildung von Dimeren wesentlich ineffizienter als die Elongation zu großen Aggregaten und der Parameter p demnach kleiner als 1. Abbildung 2.6b zeigt, dass der Aggregatanteil in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration bei kooperativer Aggregation wesentlich langsamer wächst als beim isodesmischen Modell

($p = 1$). Beim antikooperativen Modell ist die Elongation unterdrückt ($p > 1$) und der Aggregatanteil besteht zunächst hauptsächlich aus Dimeren, die sich erst bei sehr hohen Konzentrationen zu längeren Aggregaten verbinden.

In vielen Fällen ist es nicht möglich, die Gesamtkonzentration in einem ausreichend großen Maß zu variieren um das Aggregationsverhalten zu untersuchen, da gerade für optische Experimente die zugängliche optische Dichte auf einen vergleichsweise kleinen Variationsbereich von zwei bis drei Größenordnungen beschränkt ist. In diesen Fällen kann das Aggregationsverhalten auch auf anderen Wegen, wie durch Wechsel des Lösungsmittels^[76,77], Bereitstellen von passenden Gegenionen^[62] oder Anpassung des pH-Wertes der Lösung^[78,79] erfolgen. In dieser Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, die Aggregation mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K zu steuern. Gemäß der van't-Hoff-Gleichung gilt $K = \exp(-\Delta G/RT)$ wobei R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ΔG die Standardbindungsenthalpie für die Anlagerung der Monomere an das Aggregat ist. Durch Einsetzen der van't-Hoff-Gleichung in Gleichung 2.19 erhält man einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit des Aggregatanteils. Setzt man zusätzlich eine für π - π -Wechselwirkungen typische Standardreaktionsenthalpie von $\Delta G = -40$ kJ/mol^[41,80] voraus, so erhält man für verschiedene feste Farbstoffkonzentrationen die in Abbildung 2.7 dargestellten Kurven für den im Labor leicht zu erreichenden Temperaturbereich. Es zeigt sich also, dass die Temperatur ein geeigneter Parameter ist, um die Aggregatbildung zu kontrollieren.

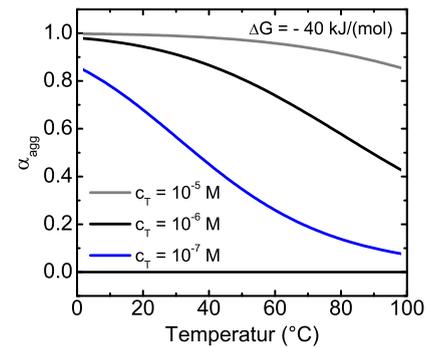


Abb. 2.7: Aggregatanteil in Abhängigkeit von der Temperatur für eine feste Standardbindungsenthalpie.

2.2 Energietransfer, exzitonische Hüpfprozesse und Exziton-Exziton-Annihilation

Die Dynamik von Exzitonen auf molekularen Aggregaten wird neben ihrem strahlenden Zerfall entscheidend durch den Transport der Anregungen in den molekularen Strukturen bestimmt^[16]. Bei der Art des Transports kann dabei grundsätzlich zwischen dem kohärenten und dem inkohärenten Regime unterschieden werden^[32]. Solange die anregungsinduzierte Phasenbeziehung der Wellenfunktionen benachbarter Moleküle stabil ist, kann die Anregungsenergie kohärent zwischen ihnen transferiert^[37] und delokalisiert werden. Kommt es jedoch in Folge von Wechselwirkungen mit der Umgebung des Aggregats zu Störungen der Phasenbeziehung, geht die Kohärenz durch Fluktuationen der Einzelmolekülenergieniveaus und intramolekulare Schwingungsrelaxation verloren. Die Geschwindigkeit dieser Dephasierung wird durch das Verhältnis der intramolekularen Relaxationszeit zum Kehrwert der exzitonischen Kopplungsstärke bestimmt. Ist die Kopplungsstärke klein, dephasiert das System schnell. Die charakteristische elektronische Dephasierungszeit liegt für reale Systeme bei Raumtemperatur typischerweise im Bereich

von wenigen 10 fs bis etwa 100 fs^[23,81]. Im Vergleich zur typischen Exzitonendauer, die bei Farbstoffsystemen im Bereich einiger Nanosekunden liegt, ist der kohärente Transport demnach sehr kurzlebig und häufig vernachlässigbar.

Im Gegensatz dazu kann der inkohärente Exzitonentransfer während der gesamten Lebensdauer stattfinden. Je nach Molekülsystem gibt es dazu zwei mögliche Mechanismen, zum einen den Dextertransfer als kombinierten Elektronen- und Energietransfer^[82] und zum anderen den Försterenergietransfer (FRET, von Förster Resonance Energy Transfer)^[83]. Der Dextertransfer setzt den räumlichen Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen von Donor- und Akzeptormolekül voraus, der für das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte Molekülsystem gering ist. Der inkohärente Exzitonentransfer wird daher im Folgenden nur im Rahmen des Förstermodells diskutiert.

Ausgangspunkt für den Förstertransfer ist die angenommene Coulombkopplung der elektronischen Übergangsdipolmomente von Donor- und Akzeptormolekül^[83]. Die Rate für den Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor k_{FRET} ist dann gegeben durch^[84]

$$k_{\text{FRET}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \int_0^\infty f_D(E) a_A(E) dE \quad (2.22)$$

Die Energieerhaltung des Prozesses ist dabei durch das Überlappintegral der flächennormierten Donorfluoreszenz $f_D(E)$ und der flächennormierten Akzeptorabsorption $a_A(E)$ auf der Energieachse E gewährleistet. Das Kopplungsmatrixelement V_{DA} kann analog zur Herleitung von Gleichung 2.7 für eine reine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen identischen Molekülen geschrieben werden als

$$V_{DA} = \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|\vec{M}_D| \cdot |\vec{M}_A|}{r^3}, \quad \kappa = \cos \Omega - 3 \cos \Theta_D \cos \Theta_A \quad (2.23)$$

Der Faktor κ berücksichtigt dabei die relative Orientierung des Donorübergangsdipolmoments \vec{M}_D zum Akzeptorübergangsdipolmoment \vec{M}_A mit der gleichen Definition der Winkel Ω und $\Theta_{D,A}$, die in Abbildung 2.2 eingeführt wurde. Es ist zu beachten, dass die in Gleichung 2.23 vorausgesetzte Punktdipolnäherung für Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen in molekularen Aggregaten häufig nicht gegeben ist und ein präziserer Ausdruck für das Kopplungspotential verwendet werden muss^[32]. Die Abstandsabhängigkeit bleibt dabei aber meist erhalten^[84], jedoch wird die Stärke der Kopplung durch das einfache Punktdipolmodell leicht überschätzt^[85]. Das Einsetzen von Gleichung 2.23 in Gleichung 2.22 und Umformung auf experimentell zugängliche Größen liefert den von Förster hergeleiteten Ausdruck für die intermolekulare Energietransferrate

$$k_{\text{FRET}} = \frac{\Phi_D}{\tau_D} \frac{9000(\ln 10)\kappa^2}{128\pi^5 N_A n^4} \frac{1}{r^6} \cdot I = \frac{\Phi_D}{\tau_D} \left(\frac{R_{\text{FRET}}}{r} \right)^6, \quad (R_{\text{FRET}})^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2}{128\pi^5 N_A n^4} \cdot I \quad (2.24)$$

Dabei ist Φ_D die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors, τ_D die Lebensdauer des angeregten Zustand des Donors und N_A die Avogadrokonstante. Die Abschirmung der Übergangsdipole voneinander durch das umgebende Medium ist durch den Medienbrechungsindex n berücksichtigt. Das Überlappintegral I in Einheiten von M^{-1}cm^3 ist hier definiert als

$$I = \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu}, \quad \int_0^\infty f_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1 \quad (2.25)$$

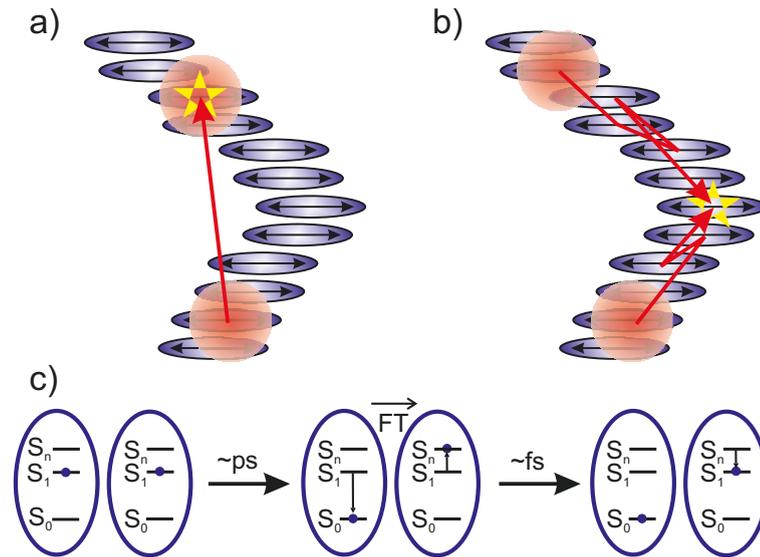


Abb. 2.8: Mögliche Exzitonpfade (rot) durch eindimensionale Aggregate. Die Wechselwirkung der Exzitonen miteinander (gelb) kann dabei durch langreichweitigen Förstertransfer (a) oder durch Diffusion der Exzitonen (b) zustande kommen. Das Energieniveauschema für Exziton-Exziton-Annihilation durch Förstertransfer (FT) ist in (c) dargestellt.

mit der molaren Extinktion des Akzeptors $\epsilon_A(\tilde{\nu})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl. In Gleichung 2.24 wird der Försterradius R_{FRET} als charakteristische Größe für den inkohärenten Exzitonentransfer eingeführt. Wenn der Abstand von Donor und Akzeptor gleich dem Försterradius für das betrachtete System ist, ist die Rate für den Exzitonentransfer genauso groß wie die Rate für den strahlenden Zerfall des Exzitons^[86]. Für Systeme mit großem spektralen Überlapp I liegt der Försterradius typischerweise im Bereich weniger Nanometer^[39]. Aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit der Försterrate geht die Transferwahrscheinlichkeit bei mittleren Molekülabständen, die größer als der Försterradius sind, schnell gegen Null.

Bei molekularen Aggregaten ist der Abstand benachbarter Moleküle häufig in der Größenordnung oder kleiner als der Försterradius^[81,87-89]. Der inkohärente Anregungstransport führt daher gerade bei J-Aggregaten mit großem Überlapp von Absorption und Fluoreszenz zu einer hohen Exzitonemobilität, mit Transferzeiten von wenigen hundert Femtosekunden^[32]. Bei hohen Anregungsdichten in den Aggregaten kommt es zu Wechselwirkungen der Exzitonen miteinander. So kann zum Beispiel die Anregungsenergie durch Förstertransfer von einem Molekül auf ein anderes bereits angeregtes Molekül übertragen werden (siehe Abb. 2.8c). Dabei wechselt das Donormolekül in den elektronischen Grundzustand, während beim Akzeptormolekül vorübergehend ein hoher elektronisch angeregter Zustand besetzt wird. Dieser Zustand geht anschließend strahlungslos wieder in den ersten angeregten Zustand über^[32]. Bei diesem Vorgang verringert sich demnach die Gesamtzahl der Exzitonen in dem System und man spricht von Exziton-Exziton-Annihilation (im Folgenden kurz: EEA).

Die Zeitentwicklung der Exzitonendichte $n(t)$ bei Anwesenheit von EEA lässt sich für beliebige Systeme mit der Ratengleichung^[31,90]

$$\dot{n}(t) = -\frac{n(t)}{\tau} - f \cdot \gamma(t)n(t)^2 \quad (2.26)$$

beschreiben. Dabei beschreibt der erste Term den Zerfall eines einzelnen Exzitons mit der Lebensdauer τ . Der zweite Term beschreibt die Abnahme der Exzitonen durch EEA wobei der Faktor f gleich $\frac{1}{2}$ ist, für den Fall, dass eines der sich treffenden Exzitonen erhalten bleibt. Die bimolekulare Annihilationsrate $\gamma(t)$ enthält die komplette Information über die Art und die Dimensionalität der Exzitonbewegung. So ist es zum Beispiel möglich, dass die Exzitonen im Aggregat durch energetische Unordnung^[55] weitestgehend immobil sind und die Annihilation hauptsächlich durch langreichweitigen Förstertransfer^[16] hervorgerufen wird (siehe Abb. 2.8a).

Im Fall von hoher Exzitonemobilität kann die Bewegung der Anregungen im Aggregat als Folge von vielen Einzelsprüngen (sogenannter Random Walk) aufgefasst werden (siehe Abb. 2.8b), der im Grenzfall großer zurückgelegter Distanzen im Vergleich zur Länge eines Einzelschritts durch Diffusion beschrieben werden kann^[91,92]. Die Annihilationsrate hat dann je nach Dimension des Transportprozesses die Form^[16]

$$\gamma_{1D} = \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t}} \quad , \quad \gamma_{3D} = 8\pi D_{3D} \bar{a} \left(1 + \frac{\bar{a}}{\sqrt{2\pi D_{3D} t}} \right) \quad (2.27)$$

Dabei ist N_0 die globale Moleküldichte der betrachteten Probe, a die eindimensionale Gitterkonstante und D_{1D} die eindimensionale Diffusionskonstante. Im dreidimensionalen Fall ist D_{3D} die räumlich gemittelte Diffusionskonstante unter Annahme eines isotropen Kristallsystems und \bar{a} die isotrope Interaktionsdistanz^[93] der Exzitonen. Werden nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen berücksichtigt, ist \bar{a} identisch mit der isotropen Gitterkonstante und die Diffusionskonstante kann geschrieben werden als

$$D_{\Delta} = \frac{1}{2\Delta} \bar{a}^2 \cdot k_{ET} \quad (2.28)$$

mit der Dimension des Transports Δ . Die Sprungrate k_{ET} muss hierbei nicht zwingend die Förstertransferrate aus Gleichung 2.24 sein, sondern könnte auch den Transport durch andere Mechanismen beschreiben^[31]. Die für photonische Anwendungen wichtigste Vergleichsgröße ist die Exzitonendiffusionslänge L_D ^[91]:

$$L_D = \sqrt{2\Delta D_{\Delta} \tau} \quad (2.29)$$

Sie gibt die durchschnittliche Distanz an, um die sich ein Exziton während seiner Lebensdauer von seinem Ursprungsort entfernt und hängt nur von der Diffusionskonstante und der Lebensdauer des Exzitons ab. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Singulett-Exzitonen, die je nach betrachtetem System Diffusionslängen von wenigen^[19] bis zu einigen zehn Nanometern^[16] erreichen. Bei Triplett-Exzitonen ist die Diffusionskonstante durch den zugrundeliegenden Dexter-Energietransfer in der Regel deutlich kleiner als bei Singulett-Exzitonen^[85]. Allerdings ist die Lebensdauer von Triplettexzitonen deutlich größer, so dass hier für wohlgeordnete Systeme bereits Diffusionslängen im Mikrometerbereich^[94,95] nachgewiesen werden konnten.

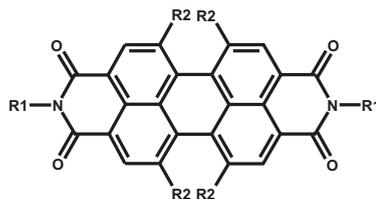


Abb. 2.9: Allgemeine Strukturformel für Perylenbisimid-Farbstoffe. Die Positionen R1 und R2 markieren die möglichen Bindungsstellen für Substituenten.

2.3 Perylenbisimid-J-Aggregate

Die Exzitonendynamik in molekularen Aggregaten wird im Rahmen dieser Arbeit anhand eines Farbstoffs aus der Molekülgruppe der Perylenbisimide untersucht. Die Grundstruktur der Perylenbisimid-Farbstoffe ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das delokalisierte π -Elektronensystem erstreckt sich hier über die gesamte Struktur, weshalb sich Perylenbisimide typischerweise durch eine hohe Oszillatorstärke des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auszeichnen. Durch Anlagerung weiterer Molekülgruppen (Substituenten) an den Positionen R1 und R2 können die Eigenschaften des Perylenbisimids gezielt verändert oder für die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden^[27,28]. Zum Beispiel weist sowohl das HOMO (π -Singulett, S_0 -Zustand) als auch das LUMO (π^* -Singulett, S_1 -Zustand) an der R2-Position eine hohe Elektronendichte auf^[96]. Die R2-Substituenten können die lokale Elektronendichte an dieser Stelle in beiden Zuständen stark beeinflussen und daraus resultierend die Übergangsenergie des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs verändern^[97]. Die dazugehörige Absorption kann daher bei Perylenbisimid-Farbstoffen durch geeignete Wahl der R2-Substituenten im gesamten optischen Spektralbereich verschoben werden^[27]. Perylenbisimide sind deshalb und wegen der hohen Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs sehr gut für das Lichtsammeln in photonischen Anwendungen geeignet.

Die Bindung von Substituenten an der R2-Position kann darüber hinaus auch das Aggregationverhalten des jeweiligen Perylenbisimid-Farbstoffs beeinflussen. So ist zum Beispiel der Chromophor von Perylenbisimiden ohne R2-Substituenten planar. Diese Moleküle aggregieren bei hohen Farbstoffkonzentrationen durch π - π -stacking (siehe Kapitel 2.1.1) bevorzugt parallel mit nur schwach gegeneinander verschobenen Molekülschwerpunkten. Man findet für diese Art von Perylenbisimiden daher häufig H-Aggregation^[69,98–100]. Werden hingegen an allen R2-Positionen Phenoxygruppen angelagert (siehe Abbildung 2.10, hier 4-*tert*-Butylphenoxy-Gruppen), kommt es zu einer Verdrillung des Chromophors um 25–30 Grad^[101]. Eine direkte Folge dieser Verdrillung ist die Verbreiterung der Schwingungsbanden in den optischen Spektren durch den größeren Konformationsspielraum im Vergleich zum unsubstituierten Chromophor^[97]. Darüber hinaus vergrößert sich der minimale Abstand, den die Farbstoffmoleküle bei einer Aneinanderlagerung zueinander einnehmen können. Die beim unsubstituierten Chromophor beobachtete H-Aggregation kann so unterdrückt werden oder es kann bei entsprechender Verschiebung der Molekülschwerpunkte gegeneinander sogar zu J-Aggregation kommen^[102,103].

Der Substituent an den R1-Positionen hat nur einen schwachen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, da die elektronische Wellenfunktion sowohl des S_0 -Zustands als auch des S_1 -Zustands an dieser Stelle einen Knoten aufweist^[96]. Durch geeignete Wahl der R1-Substituenten ist es jedoch möglich, die Löslichkeit des Farbstoffs zu beeinflussen^[27] sowie die Aggregation durch raumgreifende Seitengruppen zu unterbinden^[104] oder durch

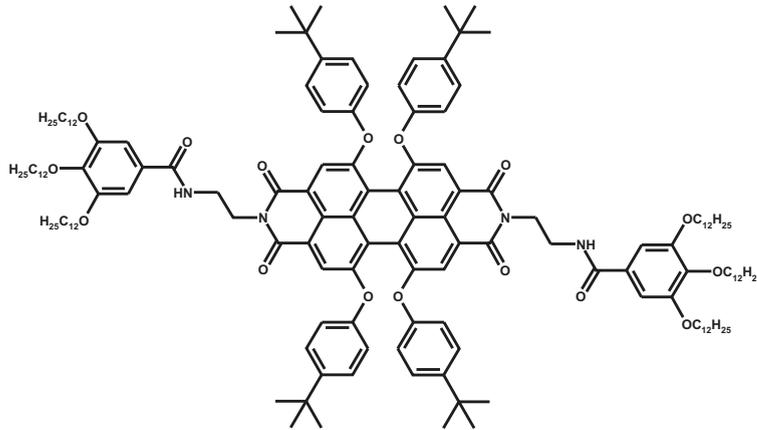


Abb. 2.10: Strukturformel des in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Perylenbisimid-Farbstoffs **PBI-1**

wasserstoffbrückenbildende Seitengruppen zu fördern^[71,105,106].

Die große Flexibilität, die sich aus den Substitutionsmöglichkeiten ergibt, macht Perylenbisimide interessant für eine Vielzahl von Anwendungen^[27]. So ist es zum Beispiel möglich, sie wegen ihrer guten Fluoreszenzquantenausbeute^[107] und der hohen Photostabilität als Laserfarbstoffe zu verwenden^[108]. Darüber hinaus können Perylenbisimide durch ihre große Elektronenaffinität^[109] auch als n-Halbleiter in organische Feldeffekttransistoren^[5], optischen Schaltern^[110] oder Solarzellen^[111] eingesetzt werden.

Die Strukturformel des im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Perylenbisimid-Farbstoffs ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die vollständige Bezeichnung des Moleküls lautet *N,N'*-Di[*N*-(2-Aminoethyl)-3,4,5-tris(dodecyloxy)benzamid]-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-Perylen-di-carboximid^[26]. Der Farbstoff wird im folgenden als **PBI-1** bezeichnet.

Der Farbstoff wurde erstmals 2008 von Xue-Qing Li in der Arbeitsgruppe von Frank Würthner in Würzburg synthetisiert und beschrieben^[26]. In polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan (DCM) weist **PBI-1** ein für tetraphenoxy-substituierte Perylenbisimide typisches Monomer-Absorptionsspektrum^[112–114] auf, dass bei hohen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen in ähnlicher Form auch im aliphatischen Lösungsmittel Methylcyclohexan (MCH) beobachtet wird (siehe Abbildung 2.11). Bei höheren Farbstoffkonzentrationen oder niedrigen Temperaturen kommt es in MCH zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und zu einer Abnahme der Linienbreite^[26]. Zusammen mit der Vergrößerung der Oszillatorstärke des vibronischen 0-0-Übergangs im Vergleich zum 0-1-Übergang (siehe Kapitel 2.1.2) weisen diese spektralen Veränderungen auf die Ausbildung von J-Aggregaten hin. Die Aggregation von **PBI-1** in apolaren Lösungsmitteln wird durch die Ausbildung von stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen der R1-Substituenten in benachbarten Monomeren in den Aggregaten bestimmt^[26]. In polaren Lösungsmitteln wird dieser Mechanismus unterdrückt, so dass sich hier keine Aggregate bilden können. Aus der Geometrie der Monomere zueinander, die diese Wasserstoffbrückenbildung impliziert, sowie unterstützt durch Aufnahmen von **PBI-1** mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)^[26] wurde geschlussfolgert, dass es sich bei den J-Aggregaten in MCH um lineare Ketten

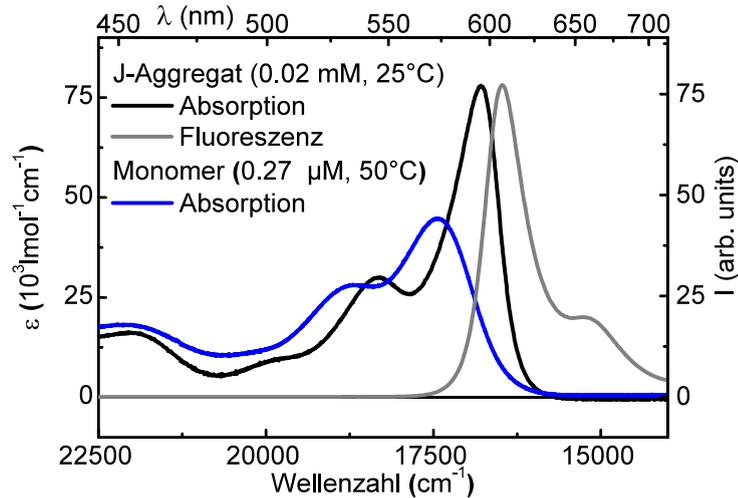


Abb. 2.11: Absorptionsspektren von **PBI-1** im Lösungsmittel Methylcyclohexan (MCH) für das J-Aggregat (schwarz) und das Monomer (blau). Zusätzlich ist die Fluoreszenz des J-Aggregats (grau) dargestellt.

handelt. Die Reduzierung der Absorptionslinienbreite infolge der Aggregation ist bei **PBI-1** im Vergleich zu J-Aggregaten aus Cyanidfarbstoffen (siehe Kapitel 2.1.2) relativ schwach ausgeprägt. Der Vergleich mit der Monomerlinienbreite zeigt, dass die mittlere Delocalisierungslänge der Exzitonen gemäß Gleichung 2.15 bei nur ungefähr 2 Molekülen liegt^[29]. Darüber hinaus fällt auch die Rotverschiebung der J-Bande relativ zur Absorption des Monomers mit -564 cm^{-1} verhältnismäßig klein aus. Bei **PBI-1** J-Aggregaten scheint es sich demnach um ein relativ schwach gekoppeltes Aggregatsystem zu handeln, das sich durch ein hohes Maß an Unordnung auszeichnet. Während jedoch die Fluoreszenz bei den meisten anderen J-artig aggregierenden Perylenbisimidinen nahezu vollständig unterdrückt wird^[76], zeichnen sich **PBI-1** J-Aggregate in MCH durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 82 % aus^[26]. In Kombination mit dem großen spektralen Überlapp von Absorption und Fluoreszenz (siehe Abbildung 2.11) lässt die hohe Fluoreszenzquantenausbeute einen effizienten Exzitonentransfer in den J-Aggregaten vermuten. **PBI-1** bietet sich daher als gutes Modellsystem für die Untersuchung der Exzitonmigration und -wechselwirkung in schwach geordneten organischen Halbleitern an.

Erste Untersuchungen der Exzitonendynamik in **PBI-1** J-Aggregaten und Monomeren wurden von Henning Marciniak durchgeführt^[29,96]. Dabei wurde mithilfe von Anregungs-Abfrage-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.2) die transiente Absorption von **PBI-1** im polaren Lösungsmittel DCM für die Monomere sowie in MCH für die J-Aggregate analysiert. Die Zeitentwicklung der Exzitonpopulation wird anhand der integrierten transienten Spektren ausgewertet. Bei den Monomeren zeigt sich ein einfach exponentieller Zerfall der Exzitonen mit einer Lebensdauer von $\tau_{\text{mono}} = 4.1 \text{ ns}$ ^[29]. Unter Berücksichtigung der Fluoreszenzquantenausbeute des Monomers in DCM von 78 %^[26] ergibt sich daraus eine strahlende Lebensdauer^[48] von 5.3 ns, die in guter Übereinstimmung mit der strahlenden Lebensdauer ähnlicher Perylenbisimide liegt^[115].

Bei den J-Aggregaten zeigt sich eine klare Abhängigkeit der Exzitonenzerrfallsdynamik von der Energie des Anregungspulses und damit von der Exzitonendichte n_0 zum Zeitnullpunkt (siehe Abbildung 2.12). Für hohe Anregungsenergien zeigt sich ein beschleunigter

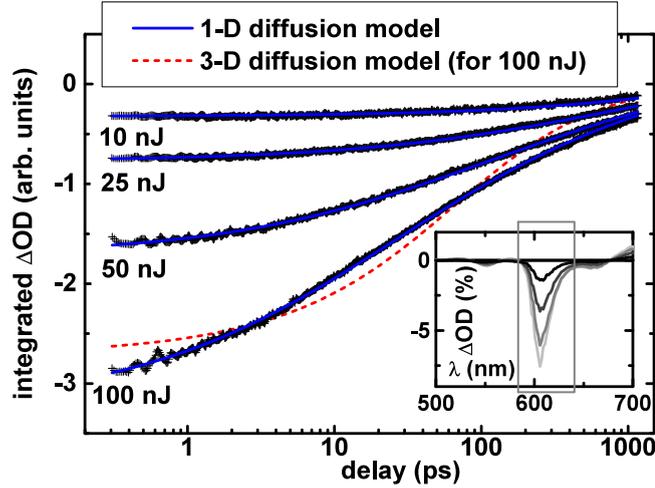


Abb. 2.12: Transientes Absorptionssignal von **PBI-1** in MCH, das durch Integration der transienten Spektren im Bereich des Grundzustandsbleichens und der stimulierten Emission (siehe Inset) gewonnen wird, für verschiedene Anregungsenergien (entnommen aus^[29]). Erläuterungen zur eindimensionalen (blau) und dreidimensionalen (rot) Anpassung finden sich im Text.

Zerfall der Exzitonpopulation, was auf das Auftreten von Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) hindeutet^[16]. Für die Analyse der Exzitonendynamik wurde daher die in Kapitel 2.2 vorgestellte Ratengleichung 2.26 verwendet. Geht man davon aus, dass die Exzitenbewegung auf den Aggregaten durch Diffusion beschrieben werden kann, lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Zeitabhängigkeit der Exzitonendichte in den Aggregaten $n(t)$ durch Einsetzen der bimolekularen Annihilationsrate $\gamma(t)$ aus Gleichung 2.27 in Gleichung 2.26 und anschließende Integration finden^[16]. Für den Fall eindimensionaler Exzitenbewegung auf Aggregatketten ergibt sich dann

$$n_{1D}(t) = \frac{n_0 \cdot \exp(-t/\tau_{agg})}{1 + \frac{n_0}{aN_0} \sqrt{2D_{1D} \cdot \tau_{agg}} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{t/\tau_{agg}})} \quad , \quad \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx \quad (2.30)$$

und für den Fall dreidimensionaler Diffusion

$$n_{3D}(t) = \frac{n_0 \cdot \exp(-t/\tau_{agg})}{1 + \frac{n_0}{V_{EZ}N_0} 4\pi\bar{a}^2 \sqrt{\frac{D_{3D} \cdot \tau_{agg}}{2}} \left(\frac{\sqrt{2D_{3D} \cdot \tau_{agg}}}{\bar{a}} (1 - \exp(-t/\tau_{agg})) + \operatorname{erf}(\sqrt{t/\tau_{agg}}) \right)} \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet $\operatorname{erf}(z)$ die gaußsche Fehlerfunktion. Die eindimensionale Gitterkonstante $a = 0.48 \text{ nm}$ ist aus früheren Untersuchungen von Xue-Qing Li bekannt^[26]. Das Einheitszellenvolumen $V_{EZ} = 0.66 \text{ nm}^3$ und die isotrop gemittelte Gitterkonstante $\bar{a} = 0.87 \text{ nm}$ für den dreidimensionalen Fall wurden von Henning Marciniak anhand der bekannten Monomergeometrie^[26] abgeschätzt. Um den Parameterraum für die Bestimmung der Diffusionskonstanten klein zu halten, wurde die Exzitenlebensdauer in den Aggregaten $\tau_{agg} = 3.6 \text{ ns}$ anhand der bekannten Verhältnisse der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ

und der Übergangsdipolmomente μ aus der Monomerlebensdauer berechnet^[29]:

$$\tau_{\text{agg}} = \frac{\Phi_{\text{agg}}}{\Phi_{\text{mono}}} \cdot \left| \frac{\mu_{\text{mono}}}{\mu_{\text{agg}}} \right|^2 \cdot \tau_{\text{mono}} \quad (2.32)$$

Die Betragsquadrate der Übergangsdipolmomente wurden dazu aus den Extinktionsspektren der Monomere und der Aggregate gewonnen^[26]:

$$|\mu|^2 = \frac{3hc\epsilon_0 \ln 10}{2\pi^2 N_A} \cdot \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \frac{\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2.33)$$

Abbildung 2.12 zeigt, dass der beobachtete Exzitonazerfall sehr gut mit dem eindimensionalen und nicht mit dem dreidimensionalen Diffusionsmodell wiedergegeben werden kann. Daraus folgt, dass es sich bei den **PBI-1** J-Aggregaten in MCH, wie von Xue-Qing Li vermutet, tatsächlich um eindimensionale Molekülketten handelt. Der Fall langreichweitigen Förstertransfers in den Aggregaten (siehe Kapitel 2.2), der eine vergleichbare Zeitabhängigkeit wie die eindimensionale Diffusion hervorrufen würde^[16], konnte von Henning Marciniak durch die Analyse des Anregungsanisotropiezerfalls (siehe Kapitel 4.1) ausgeschlossen werden^[29].

Die aus den Messungen bestimmte Diffusionskonstante von $D_{1D} = 1.29 \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$ lässt nach Gleichung 2.29 auf eine mittlere Diffusionslänge von $L_D = 96 \text{ nm}$ schließen^[29]. Diese Diffusionslänge für Singulettexzitonen ist höher als die Distanz, die für Kristallschichten eines vergleichbaren Farbstoffs gefunden wurden^[16] und sogar deutlich größer als alle bisher ermittelten Diffusionslängen an unterschiedlich stark geordneten Polymerfilmen^[19,116,117].

Daraus ergibt sich die interessante Frage, in wie weit die hohe Unordnung in den nur schwach gekoppelten **PBI-1** J-Aggregaten die Mobilität der Exzitonen begünstigt. Die zeitaufgelösten Untersuchungen der Exzitonendynamik an **PBI-1** werden daher im Rahmen dieser Arbeit um temperaturabhängige Messungen erweitert, um so den Beitrag der dynamischen Unordnung (siehe Kapitel 2.1.2) direkt beeinflussen zu können.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden zur Untersuchung der Exzitonendynamik in molekularen Aggregaten erläutert. Die Aggregation von Farbstoffmolekülen in Lösung wird im Wesentlichen von der Farbstoffkonzentration und der Temperatur der Probe beeinflusst (siehe Kapitel 2.1.3). Darüber hinaus ist die Temperatur der Probe der wichtigste Parameter, mit dem der Grad der Unordnung in den Aggregatketten und damit die Effizienz des Exzitonentransports beeinflusst werden kann (siehe Kapitel 2.1.2). Der erste Abschnitt dieses Kapitels widmet sich daher der Präparation der verwendeten Farbstoffproben und der Temperaturkontrolle dieser Proben mithilfe eines heizbaren Küvettenhalters oder eines Durchflusskryostaten. Anschließend werden die verschiedenen genutzten spektroskopischen Methoden erläutert, wobei der Fokus auf der zentralen Technik der zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Spektroskopie liegt.

3.1 Präparation und Temperaturkontrolle der verwendeten Proben

Der in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte Farbstoff **PBI-1** (siehe Kapitel 2.3) wurde in der Arbeitsgruppe von Frank Würthner in Würzburg synthetisiert^[26] und wird verwendet wie von dort erhalten. Der Farbstoff wird präzise abgewogen (Waage: AUW120D, Shimadzu), um relativ hoch konzentrierte Stammlösungen (ca. 1 mM) mit bekannter Ausgangskonzentration in den Lösungsmitteln Dichlormethan (im Folgenden DCM, uvasol-Qualität, Merck KGaA) und Methylcyclohexan (im Folgenden MCH, uvasol-Qualität, Sigma-Aldrich) herzustellen. **PBI-1** ist im polaren Lösungsmittel DCM sehr gut löslich, allerdings ist die Aggregation hier unterdrückt und es liegen ausschließlich Monomere vor^[26]. Die Stammlösung im unpolaren MCH muss für mehrere Stunden in einem Ultraschallbad auf 50°C erhitzt werden, um eine vollständige Auflösung der Farbstoffkristalle zu gewährleisten. Die jeweiligen Stammlösungen sind bei dunkler, luftdichter Lagerung über mehrere Monate stabil.

Für die spektroskopischen Messungen werden geringe Mengen einer Stammlösung gezielt verdünnt und in Glasküvetten mit 1 mm Schichtdicke (QS110, Hellma Analytics) eingefüllt. Dabei ist im Fall der MCH-Lösung darauf zu achten, dass der Grad der Aggregation von der Farbstoffkonzentration abhängt (siehe Kapitel 2.1.3 und Abbildung 2.11). Für Messungen, die eine sehr hohe Zeitauflösung erfordern (siehe Kapitel 5.2), werden spezielle Dünnschichtküvetten (UTWA mit 0.1 mm und 0.4 mm Schichtdicke, Starna GmbH) mit 0.1 mm dicken Glasfenstern verwendet, um die Dispersion in der Probe so gering wie möglich zu halten.

In einigen Fällen werden Vergleichsmessungen zu **PBI-1** mit dem Perylenbisimid-Farbstoff *N,N'*-Di[2,6-di-isopropylphenyl]-1,6,7,12-tetraphenoxy-3,4,9,10-Perylen-dicarboximid durchgeführt, der auch in unpolaren Lösungsmitteln wie MCH keine Aggregate bildet. Der Farbstoff ist unter dem Handelsnamen Perylene Red kommerziell erhältlich (Exalite 613, Exciton, Inc.) und wird verwendet wie vom Hersteller erhalten.

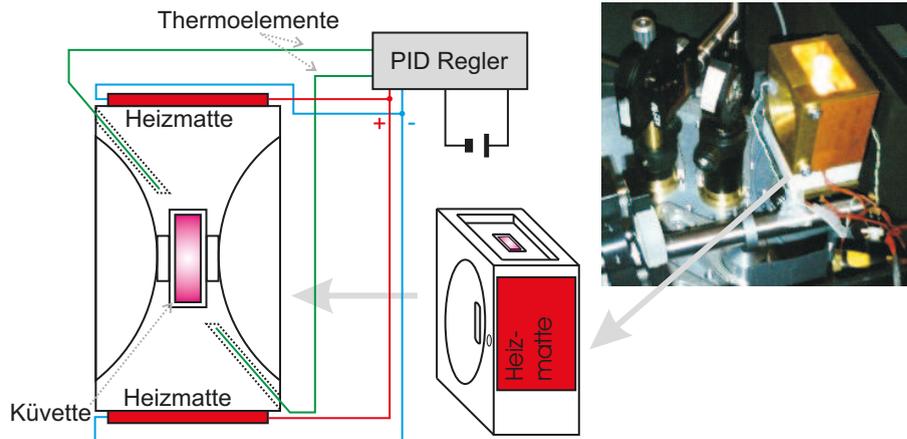


Abb. 3.1: Aufbau des heizbaren Küvettenhalters und Foto des Halters im Aufbau für stationäre Spektroskopie (siehe Abbildung 3.6).

Für die Messungen im Temperaturbereich von 25°C bis 90°C wird ein heizbarer Küvettenhalter aus Messing verwendet, der die 1 mm-Küvetten bis auf einen Ein- und Austrittsspalt allseitig umschließt (siehe Abbildung 3.1). Die Temperaturkontrolle erfolgt mithilfe eines Regelkreises (PID-Regler T16, red lion), wobei zur Temperaturmessung zwei Thermoelemente (Typ K, RS Components) und als aktive Heizelemente zwei 1.25 W Heizmatten (12V, RS Components) zum Einsatz kommen. Die Thermoelemente werden durch Bohrungen dicht an die Probe herangeführt und durch Wärmeleitpaste an das Messing gekoppelt. Die Genauigkeit bei der Temperaturbestimmung ist hauptsächlich durch die Messunsicherheit der Thermoelemente begrenzt, die $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ beträgt.

Bei allen Messreihen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit mit dem heizbaren Küvettenhalter wird bei hohen Temperaturen gestartet und dann schrittweise abgekühlt. Auf diese Weise werden eventuell ausgefällte Farbstoffmoleküle, die sich bei Raumtemperatur am Boden oder Rand der Küvette sammeln, wieder in die Lösung eingebracht und eine stabile Farbstoffkonzentration während der gesamten Messreihe aufrechterhalten. Bei der Auswertung der temperaturabhängigen Spektren ist die thermische Ausdehnung der Lösungsmittel zu berücksichtigen. Für MCH beträgt die Änderung des Lösungsmittelvolumens und damit die Änderung der Farbstoffkonzentration im betrachteten Temperaturbereich etwa 10 %. Zusätzlich kommt es durch die thermische Änderung des Brechungsindex von MCH^[118] beim Übergang von niedrigen zu hohen Temperaturen zu einer Blauverschiebung der aufgenommenen Spektren^[65]. Die Verschiebung beträgt im betrachteten Temperaturintervall zwischen 25°C und 90°C etwa 3.5 nm. Sowohl die temperaturabhängige Änderung der Farbstoffkonzentration als auch die Blauverschiebung werden bei der Auswertung der aufgenommenen Spektren berücksichtigt und korrigiert.

Bei den Messungen im Tieftemperaturbereich bis hinab zur Siedetemperatur von Stickstoff (77 K) kommt ein Durchflusskryostat (Optistat CF2, Oxford Instruments) zum Einsatz. Für den Kryostaten wurde in Zusammenarbeit mit Karl Magnus Westphal eine mobile Aufhängung konstruiert (siehe Abbildung 3.2). Auf diese Weise ist der optische Tisch von den Vibrationen der Vakuumpumpe und der Kühlmittelpumpe des Kryostaten entkoppelt und es kann im Bedarfsfall bei konstanter Proben-temperatur zwischen verschiedenen Experimenten gewechselt werden. Der Kryostat ermöglicht Messungen im Temperaturbereich zwischen 77 K und 300 K, wobei die Temperatur mit einer Genauig-

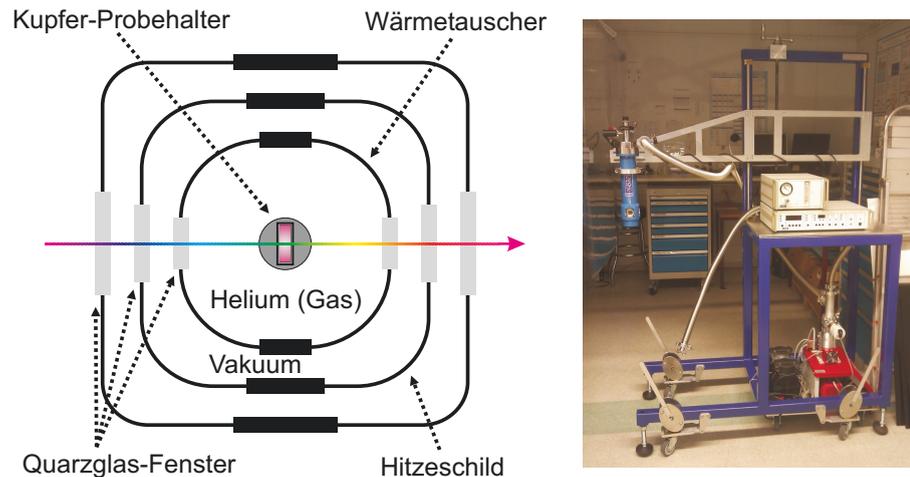


Abb. 3.2: Schnitt durch den verwendeten Kryostaten in Draufsicht. Rechts ist die mobile Aufhängung für den Kryostaten zu sehen.

keit von $\pm 0.1 \text{ K}$ ^[119] gemessen werden kann. Um einen optimalen Temperatenausgleich zwischen der Probe und den Wärmetauschern des Kryostaten sicher zu stellen, wird der Probenraum mit gasförmigem Helium geflutet. Bei den Messungen ist zu beachten, dass das Lösungsmittel MCH beim Abkühlen unter 146 K in eine intransparente feste Phase übergeht und erst unterhalb von 115 K wieder transparent wird^[65]. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messreihen im tiefen Temperaturbereich starten mit einer auf 77 K vorgekühlten Probe. Dabei wird eine ausreichend hohe Kühlrate von 5 K/min oder größer verwendet, um eine Zersplitterung oder Rissbildung in der festen Probe zu vermeiden. Anschließend wird die Probe schrittweise auf die gewünschte Messtemperatur hochgeheizt. Nach jeder Temperaturänderung wird 20 Minuten gewartet, um zu gewährleisten, dass die Probe vor dem Start der Messung das thermische Gleichgewicht erreicht hat. Bei den zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Messungen (siehe Kapitel 3.2) ist zu beachten, dass durch die Fenster des Kryostaten zusätzlich zum Küvettendeckglas sich weitere 4 mm Quarzglas im optischen Weg der Anrege- und Abfragepulse befinden. Die dadurch hervorgerufene zeitliche Verbreiterung der Pulse kann durch geeignete Einstellung der Pulskompression kompensiert werden. Darüber hinaus ist die Leistung des Anregepulses am Probeort durch Reflexionsverluste an den Kryostatfenstern circa 28 % geringer als am Messort direkt vor dem Kryostaten^[120]. Diese Verringerung muss bei der Bestimmung der Anregungsdichte berücksichtigt werden.

3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendete experimentelle Technik zur Untersuchung der Exzitonendynamik ist die Femtosekunden-Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Dabei wird zunächst ein Teil der Moleküle im Probevolumen durch einen Laserpuls in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht. Die Zeitentwicklung dieser Exzitonpopulation wird dann schrittweise mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Laserpuls abgefragt. Der Abfragepuls wird von einem Spektrometer aufgezeichnet, um die von der Zeitverzögerung Δt zwischen den beiden Pulsen abhängige transiente Absorption der Probe zu bestimmen. Die Zeitaufösung des Experiments ist auf diese Weise nicht von der Ge-

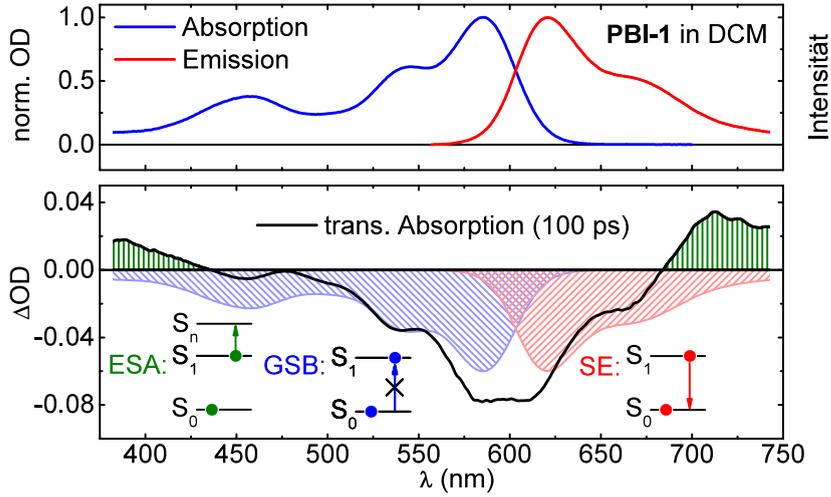


Abb. 3.3: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren (oben) sowie das transiente Absorptionsspektrum von **PBI-1** in DCM bei einer Verzögerungszeit von 100 ps und Anregung bei 530 nm. Die unterschiedlichen Beiträge zum transienten Absorptionsspektrum (siehe Text) sind farbig markiert.

schwindigkeit des Detektors sondern im Wesentlichen nur durch die Dauer der Anregungs- und Abfragepulse begrenzt.

Um die spektralen Signaturen der angeregten Moleküle von denen im Grundzustand zu separieren, wird die Transmission des Abfragepulses alternierend mit $(T^*(\lambda, \Delta t))$ und ohne $(T_0(\lambda))$ vorherigen Anregepuls gemessen. Das transiente Absorptionsspektrum der Probe wird dann typischerweise als Änderung der optischen Dichte $\Delta OD(\lambda, \Delta t)$ im Vergleich zur Grundzustandsabsorption aufgetragen:

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -\lg \left(\frac{T^*(\lambda, \Delta t)}{T_0(\lambda)} \right) \quad (3.1)$$

Im unteren Teil von Abbildung 3.3 ist beispielhaft das transiente Absorptionsspektrum von **PBI-1** in DCM bei einer Verzögerung von 100 Picosekunden abgebildet. Das Spektrum setzt sich im Wesentlichen aus drei verschiedenen Beiträgen zusammen. Im Spektralbereich der Grundzustandsabsorption (blau) ist die Absorption im Vergleich zur Messung ohne Anregepuls verringert, da sich ein Teil der Moleküle im Probevolumen im elektronisch angeregten Zustand befindet. Die resultierende negative Spektralkomponente wird folglich als Grundzustandsausbleichen (GSB, von engl. *ground state bleach*) bezeichnet. Im Spektralbereich der Fluoreszenz der untersuchten Probe (rot) wird das Licht des Abfragepulses nach Anregung der Probe durch stimulierte Emission (SE) verstärkt. Da auf diese Weise mehr Licht die Probe verlässt als im Fall ohne vorherige Anregung, hat auch dieser Beitrag zum transienten Absorptionsspektrum ein negatives Vorzeichen. Darüber hinaus kann ein bereits angeregtes Molekül auch durch Absorption eines weiteren Photons aus dem Abfragepuls in einen höheren elektronisch angeregten Zustand übergehen. Die Transmission der Probe verringert sich dadurch im betreffenden Wellenlängenbereich im Vergleich zur Transmission ohne Anregepuls. Der entstehende positive Signalbeitrag (grün) im transienten Absorptionsspektrum ist bei **PBI-1** oberhalb von 700 nm besonders ausgeprägt und wird als Absorption des angeregten Zustands (ESA, von engl. *excited state absorption*) bezeichnet.

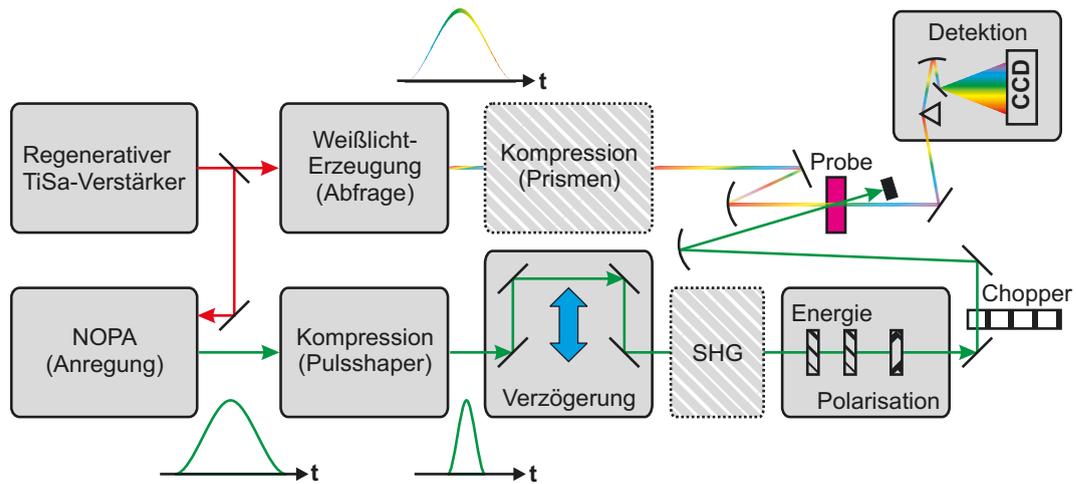


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Optionale Komponenten sind gestrichelt umrandet dargestellt.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau (siehe Abbildung 3.4) gleicht zum großen Teil anderen in der Literatur beschriebenen Anrege-Abfrage-Spektrometern^[121]. Als Quelle zur Erzeugung sowohl der Anrege- als auch der Abfragepulse dient ein regeneratives Ti:Saphir-Verstärkersystem (CPA2001, Clark-MXR), das bei einer Repetitionsrate von 1 kHz eine mittlere Ausgangsleistung von 900 mW bei einer Zentralwellenlänge von 775 nm erreicht. Die in einem Faseroszillator^[122] erzeugten und in einer CPA-Stufe^[123] (von engl. *chirped pulse amplification*) verstärkten Pulse werden noch im Lasersystem mithilfe eines Gitterkompressors auf eine Länge von etwa 150 fs komprimiert.

Zur Erzeugung der Anregepulse werden circa 260 mW des Fundamentallichtes mithilfe eines Strahlteilers in einen nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärker^[124] (NOPA, von engl. *non-collinear optical parametric amplifier*) geleitet. Mit dem in diesem Aufbau verwendeten NOPA können Laserpulse mit Zentralwellenlängen im sichtbaren Spektralbereich zwischen 470 nm und 700 nm oder im Nahinfraroten zwischen 880 nm und 1600 nm erzeugt werden^[125]. Je nach erforderlicher Anregeenergie wird der NOPA ein- oder zweistufig betrieben und so Anregepulsenenergien von 1 μ J bis etwa 15 μ J erreicht. Die im NOPA erzeugten Anregepulse werden anschließend mithilfe eines Pulsformers in 4f-Geometrie^[126] auf Pulslängen zwischen 15 fs und 25 fs komprimiert. Zur gezielten Phasenmodulation kommt dabei ein auf zwei Flüssigkristallmasken basierender räumlicher Lichtmodulator (SLM-S640d, Jenoptik AG) zum Einsatz. Die Verwendung eines Pulsformers im Anregelichtweg bietet den Vorteil, dass der Aufbau unkompliziert durch Verwendung einer Maskenfunktion zur Erzeugung von Doppelpulsen für die Aufnahme von zweidimensionalen (2D) Spektren angepasst werden kann^[127,128]. Erste 2D-Testmessungen mit diesem Aufbau wurden für den Farbstoff Perylene Red erfolgreich in Zusammenarbeit mit Merle Ohlsen durchgeführt^[129]. Werden besonders hohe Anregeenergien benötigt (siehe Kapitel 5.1), ist der Pulsformer wegen der hohen Reflexionsverluste zur Pulskompression ungeeignet. In diesem Fall wird stattdessen ein Brewster-Prismenkompressor^[130] verwendet. Der Anregepuls durchläuft anschließend eine motorisierte Verzögerungsstrecke (M-531.PD, Physik Instrumente) mit einer Länge von 30 cm. Mithilfe dieser Verzögerungsstrecke lässt sich der zeitliche Abstand Δt zwischen Anrege- und Abfragepuls in einem Bereich von 1.9 ns mit einer minimalen

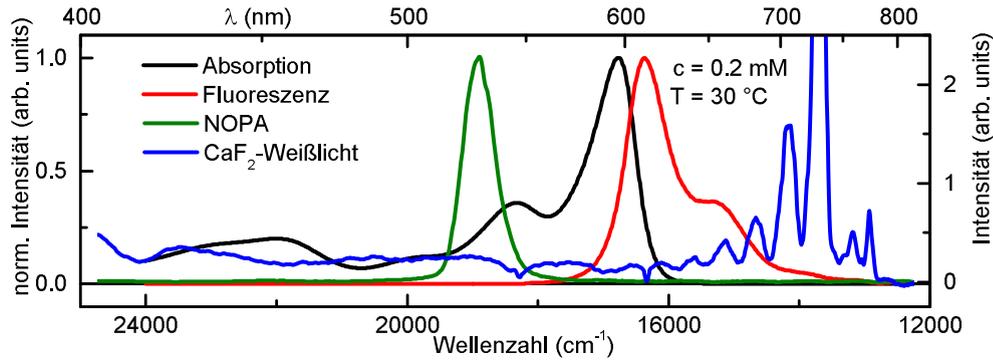


Abb. 3.5: Spektrum des Abfrage-Weißlichtes (blau) und Beispiel für das NOPA-Anregelicht (grün) bei einer Zentralwellenlänge von 530 nm. Zum Vergleich sind die normierten Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektren (rot) von **PBI-1** in MCH ebenfalls abgebildet.

Schrittweite von (1.3 ± 0.1) fs abtasten. Darauf folgend durchläuft der Anregepuls ein Paar Gitterpolarisatoren, wobei der erste drehbar und der zweite mit einer festen Orientierung eingebaut ist. Auf diese Weise lässt sich die Anregeenergie stufenlos einstellen und gleichzeitig eine definierte Polarisation bewahren. Die Polarisation des Anregepulses relativ zum Abfragepuls wird anschließend mit einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte eingestellt. Soweit nicht anders vermerkt, werden sämtliche Messungen mit Anrege- und Abfragepolarisation im magischen Winkel (54.7°) zueinander durchgeführt, um eine Entkopplung der Exzitonenpopulationsdynamik von der Rotationsdynamik der Moleküle zu gewährleisten^[131]. Der zusätzliche Chirp der transmittierenden Optiken kann bei der Pulskompression vorkompensiert werden. Die Messung der Pulslänge erfolgt dazu mit einem Autokorrelator (NOPA-Pal, LMU München) direkt am Probenort nach allen Optiken. Um eine alternierende Messung mit und ohne Anregung zu ermöglichen, wird ein Chopper in den Anregeweg eingebaut, der die Repetitionsrate der Anregepulse halbiert. Die Zentralwellenlänge des Anregelichtes wird für den Großteil der Messungen auf 530 nm eingestellt, um Streulicht in der für **PBI-1** interessanten spektralen Region rund um 600 nm zu vermeiden (siehe Abbildung 3.5). Durch diese Anregung in der Mitte der Absorptionsschwingungsprogression kommt es in den transienten Spektren zu einer leichten Rotverschiebung innerhalb der ersten Picosekunde durch intramolekulare Schwingungsrelaxation^[29]. Für die Untersuchungen, die eine sehr schnelle Dynamik erwarten lassen (siehe Kapitel 5.1), wird die Anregungswellenlänge daher auf das Absorptionsmaximum bei 600 nm verschoben. Für die Anregung in höhere elektronische Zustände (siehe Kapitel 5.2) kann zusätzlich eine Frequenzverdopplung mit Hilfe eines dünnen BBO-Kristalls in den Weg des Anregelichtes implementiert werden.

Das Abfragelicht wird durch Fokussierung von circa 2 mW des Fundamentallichtes in eine rotierende, 4 mm dicke Calciumfluorid(CaF_2)-Scheibe erzeugt^[132]. Dabei entsteht ein Weißlichtkontinuum, das von circa 350 nm bis 700 nm reicht^[133] (siehe Abbildung 3.5). Das Weißlicht wird anschließend mit Ausnahme eines Filters zur Unterdrückung des Fundamentallichtes bis zur Probe ausschließlich über reflektierende Optiken geführt, um eine zeitliche Verbreiterung des Abfragepulses zu vermeiden.

Beide Lichtbündel werden unter möglichst kleinem Winkel auf die Probe fokussiert. Dabei werden die Brennweiten der Fokussierspiegel für den Anregepuls ($f = 50$ cm) und den Abfragepuls ($f = 25$ cm) so gewählt, dass der Durchmesser der Anregung am Probenort

etwa doppelt so groß ist wie der Durchmesser des Abfragelichtes. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Anregungsdichte innerhalb der Halbwertsbreite des Abfragepulses annähernd homogen ist. Der räumliche Überlapp von Anregung und Abfrage am Probeort und die Durchmesser der Strahlbündel werden mit einer Strahlkamera (Lasercam HR, Coherent) überprüft.

Nach dem Durchgang durch die Probe wird der Anregestrahle geblockt und der Abfragestrahl rekollimiert, mit einem Prisma spektral aufgespalten und auf eine Photodiodenzeilenkamera (Stresing Kamera mit Hamamatsu S8381-512 Sensor) fokussiert. Die Wellenlängenkalibrierung des Detektors erfolgt mit Hilfe eines Bandenfilters (BG36, Schott). Die Wellenlängenauflösung ist durch die Brennweite der Fokussieroptik nach dem Prisma und die Pixelgröße der Zeilenkamera gegeben. Die Signaturen im transienten Spektrum von **PBI-1** J-Aggregaten sind verhältnismäßig schmalbandig (siehe Kapitel 2.3), so dass bei einigen Messungen (siehe Kapitel 5) ein kleiner Teil des Weißlichtkontinuums für die Analyse der Exzitonendynamik ausreicht. In diesem Fall ist eine spektrale Auflösung von etwa 0.5 nm möglich. Die Zeitauflösung ist vom Schnittwinkel der beiden Strahlbündel, der Dicke der Probe und vor allem von der Länge der Pulse abhängig. Standardmäßig lässt sich eine Signalanstiegszeit von etwa 150 fs am Zeitnullpunkt erreichen^[121]. Durch die zusätzliche Implementierung eines Brewster-Prismenkompressors für das Weißlicht (siehe Abbildung 3.4) kann diese Signalanstiegszeit auf bis zu 50 fs reduziert werden [P4]. In diesem Fall steht jedoch ebenfalls nicht die volle spektrale Breite des Abfragepulses für die Messungen zur Verfügung.

Die Bestimmung der Anregungsdichte in der Probe wird anhand der in^[29] veröffentlichten Methode durchgeführt. Die Anregungsdichte pro Volumen n_0 kann mit Hilfe von

$$n_0 = \frac{N_{\text{pump}}}{\pi r_{\text{probe}}^2 d} (1 - 10^{-\text{OD}(\lambda_{\text{pump}})}) \quad (3.2)$$

berechnet werden. Dabei ist r_{probe} der Radius des Abfragestrahls, d die Schichtdicke der Probe und $\text{OD}(\lambda_{\text{pump}})$ die optische Dichte der Probe bei der Anregewellenlänge. Die Zahl der Anregephotonen im Abfragevolumen N_{pump} kann näherungsweise durch

$$N_{\text{pump}} = \frac{E_{\text{pump}} \lambda_{\text{pump}}}{hc} \cdot \frac{\int_0^{r_{\text{probe}}} r \cdot \exp(-2r^2/r_{\text{pump}}^2) dr}{\int_0^\infty r \cdot \exp(-2r^2/r_{\text{pump}}^2) dr} \quad (3.3)$$

bestimmt werden. Dabei ist c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum und r_{pump} der Radius des Anregepulses. Die Energie der Anregepulse E_{pump} kann bei bekannter Repetitionsrate mit einem Leistungsmessgerät (PD300-UV, Ophir Nova) direkt vor der Probe gemessen werden. Im Großteil der Arbeit wird die Anregungsdichte zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messreihen auf die mittlere Moleküldichte in der Probe, N_0 , normiert:

$$n_0^* = \frac{n_0}{N_0} \quad (3.4)$$

Ab einer Anregungsdichte von etwa 10 % ist mit Sättigungseffekten in der Probe zu rechnen. Der Zusammenhang wird in Kapitel 5.1 ausführlich diskutiert. Die genaue Kenntnis der Anfangsexzitonendichte ist für die Analyse der diffusionsgetriebenen Exziton-Exziton-Annihilation von zentraler Bedeutung. Die Messung der Strahldurchmesser und insbesondere die Leistungsmessung des Anregepulses sind jedoch fehlerbehaftet. Der

relative Fehler der Anfangsexzitonendichte n_0^* wird hier durch Fehlerfortpflanzung auf Grundlage von Gleichung 3.2 und 3.3 auf 30 % abgeschätzt^[134].

3.3 Stationäre Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten stationären Absorptionsspektren wurden mit einem kommerziell erhältlichen Absorptionsspektrometer (Specord 50, Analytik Jena) aufgezeichnet. Bei den Fluoreszenzmessungen ist es wichtig, das jeweilige Absorptionsspektrum der Probe unter den gleichen äußeren Bedingungen zu kennen, um zum Beispiel belastbare Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute treffen zu können. Die Fluoreszenzspektren werden daher quasi-simultan in Reflexionsgeometrie direkt im Probenraum des Absorptionsspektrometers (siehe Abbildung 3.6) aufgenommen. Die optische Dichte der Probe wird für diese Messungen durch geeignete Wahl der Farbstoffkonzentration auf einen Wert kleiner als 0.1 eingestellt, um Selbstabsorption des Fluoreszenzlichtes in der Probe zu vermeiden. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt dabei mit einer Laserdiode (4 mW bei 532 nm, FP-53/4AE-SD, Laser Components) und die Detektion mithilfe eines Faserspektrometers (QE65000, Ocean Optics oder EPP2000, Stellar Net). Zusätzlich wird ein Farbglasfilter (OG550, Schott) in den Detektionsweg eingebracht, um das Anregungsstreulicht zu unterdrücken. Die Laserdiode wird im Zuge einer vollständigen Messkampagne während der Absorptionsspektromessungen nicht ausgeschaltet, sondern nur geblockt. Auf diese Weise werden thermisch bedingte Leistungsschwankungen der Laserdiode in den ersten 10 Minuten nach jedem Einschaltvorgang vermieden. Der Zeitversatz zwischen einer Absorptions- und der dazugehörigen Fluoreszenzmessung ist hauptsächlich durch die Aufnahmegeschwindigkeit des Absorptionsspektrometers bestimmt und beträgt bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen etwa eine Minute.

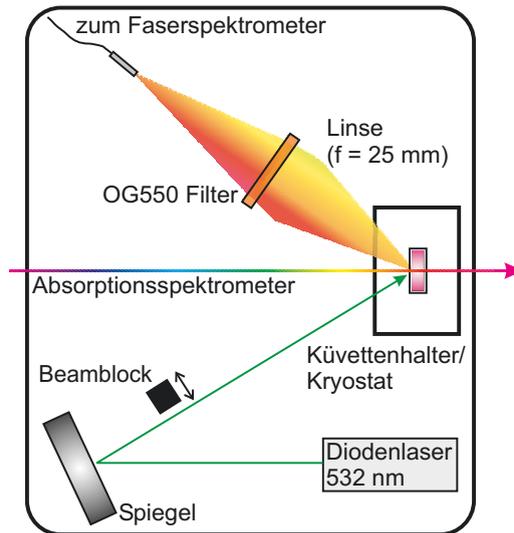


Abb. 3.6: Geometrie für quasi-simultane Absorptions- und Fluoreszenzmessungen.

4 Temperaturabhängige Messungen an PBI-1 Aggregaten

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Unordnung auf die Eigenschaften von **PBI-1** Aggregaten untersucht. Dabei ist vor allem das Zusammenspiel von dynamischer und statischer Unordnung^[15,64,81] von Interesse. Die im Vergleich zu Pseudoisocyaninfarbstoffen^[66,135] kleine Delokalisierungslänge in **PBI-1** Aggregaten von nur rund 2 Monomereinheiten bei Raumtemperatur^[29] lässt auf ein hohes Maß an Unordnung schließen. Dabei ist allerdings nicht klar, ob überwiegend thermische Fluktuationen der Übergangsenergien (dynamisch) oder temperaturunabhängige Fehlstellen in der Aggregatgeometrie und dadurch hervorgerufene energetische Barrieren (statisch, siehe Kapitel 2.1.2) die Exzitonendelokalisierung beschränken. Dazu wird im Abschnitt 4.2 mit transientser Absorptionsspektroskopie untersucht, in wie weit sich die Exzitonendynamik beim Abkühlen der Probe bis auf Flüssigstickstofftemperatur (77 K) verändert. Zuvor wird im Abschnitt 4.1 die mögliche thermische Überwindung statischer Barrieren in den **PBI-1** Aggregaten im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 90°C untersucht. Der dabei unvermeidlich auftretende Übergang zur Monomerspezies^[26] wird bei der Analyse berücksichtigt und ein Aggregationsmodell für **PBI-1** [P2] vorgestellt.

4.1 Wechsel der Aggregatspezies: Von J- zu H-Aggregation

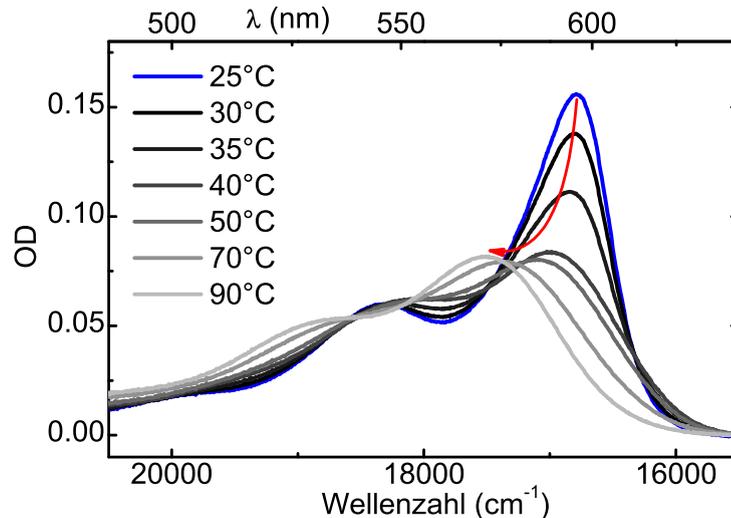


Abb. 4.1: Temperaturabhängige Absorption von **PBI-1** in MCH bei einer Konzentration von 0.02 mM [P1]. Der rote Pfeil dient als optische Orientierung für die Änderung der Spektren beim Erhitzen.

Die temperaturabhängige Absorption von **PBI-1** in MCH im Bereich von 25°C bis 90°C ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Maximum der niederenergetischsten Absorptionsbande verschiebt sich beim Übergang zu hohen Temperaturen von 595.6 nm $\hat{=}$ 16790 cm^{-1}

auf $571.2 \text{ nm} \hat{=} 17507 \text{ cm}^{-1}$ ins Blaue und das Spektrum wird insgesamt breiter. Diese Änderung wird in^[26] als Übergang vom eindimensionalen J-Aggregat zum Monomer von **PBI-1** gedeutet. Der sicherste Hinweis für einen solchen Übergang zwischen nur zwei Spezies wäre das Auftreten eines klaren isobestischen Punktes^[21,136], d.h. eines Wellenlängenpunktes im Spektrum, an dem die Absorptionsquerschnitte beider Spezies gleich groß sind und damit die gemessene Extinktion für alle Temperaturen konstant ist. Wegen der temperaturabhängigen Extinktionsänderungen der umliegenden Wellenlängenpunkte sind solche isobestischen Punkte häufig als gemeinsame Schnittpunkte aller Absorptionsspektren erkennbar. Die Abwesenheit eines derartigen klar identifizierbaren Punktes gerade zwischen den beiden Hauptmaxima der Spektren kann auf zusätzliche Übergangsspezies hindeuten, oder aber im hier betrachteten Fall durch die temperaturabhängige inhomogene Breite der Banden^[137,138] verursacht werden. Es wird daher im Folgenden zunächst davon ausgegangen, dass das **PBI-1** in der Probe bei allen Temperaturen nur in zwei verschiedene Spezies, langen J-Aggregaten und Monomeren, vorliegt.

Der in Abbildung 4.1 dargestellte, temperaturabhängige Übergang von der J-Aggregatspezies bei Raumtemperatur zu Monomeren bei 90°C lässt eine deutliche Änderung der Exzitonendynamik im gleichen Temperaturbereich vermuten. Der Anregungszerfall wird daher im Folgenden anhand von transienten Absorptionsspektren von **PBI-1** in MCH bei verschiedenen Temperaturen untersucht (siehe Abbildung 4.2). Bei niedrigen Temperaturen (30°C) zeigt sich die schon aus^[29] bekannte schmalbandige Signatur der **PBI-1** J-Aggregate bei $602 \text{ nm} \hat{=} 16600 \text{ cm}^{-1}$, die hauptsächlich durch das Ausbleichen des Grundzustands und die stimulierte Emission hervorgerufen wird. In der blauen Flanke dieser Hauptsignatur bei $575 \text{ nm} \hat{=} 17390 \text{ cm}^{-1}$ sinkt das transiente Absorptionssignal auf Null da hier das Ausbleichen des Grundzustands durch die Absorption vom Einexzitonenzustand in den Zweiexzitonenzustand überlagert wird^[29,34,58]. Der Zerfall des transienten Spektrums ist bei 30°C durch die Exziton-Exziton-Annihilation auf den J-Aggregatketten bestimmt und findet im Wesentlichen innerhalb der ersten Nanosekunde nach der Anregung statt.

Bei höheren Temperaturen (60°C und 90°C) ist die spektrale Signatur im transienten Spektrum verbreitert und in Übereinstimmung mit der Grundzustandsabsorption (siehe Abb. 4.1) zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Das zeitliche Abklingen des transienten Spektrums ist im Vergleich zu tieferen Temperaturen (30°C) deutlich verlangsamt. Darüber hinaus ist in beiden Hochtemperaturmessungen eine zeitabhängige Verschiebung des Bandenma-

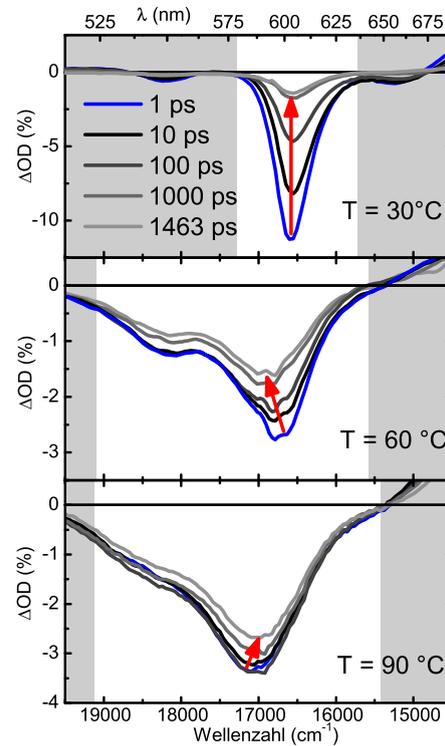


Abb. 4.2: Transiente Absorptionsspektren für $c = 0.2 \text{ mM}$ **PBI-1** in MCH bei einer Anregungsdichte von $n_0^* = 5.5 \%$ für unterschiedliche Temperaturen [P1]. In weiß hinterlegt ist der Integrationsbereich für die Zeitkurven in 4.3

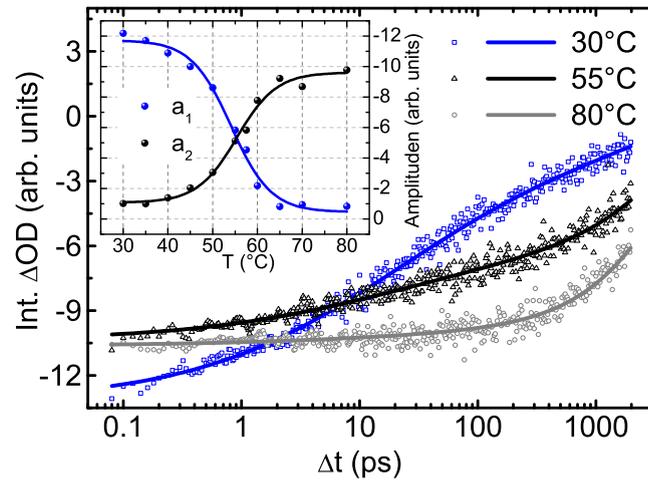


Abb. 4.3: Zeitverlauf der integrierten transienten Absorption $I(t)$ für $c = 0.2$ mM **PBI-1** in MCH bei $n_0^* = 5.5$ % (vergleiche Abb. 4.2) bei verschiedenen Temperaturen [P1]. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der Amplituden aus Gleichung 4.1. Die farbigen Linien im Inset dienen nur als optische Führung und beruhen auf keinem Modell.

ximums zu erkennen (rote Pfeile in Abb. 4.2), die in der Messung bei 30°C nicht auftritt. Eine derartige Verschiebung kann zum Beispiel durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer Exzitonenspezies mit unterschiedlichen Lebensdauern oder Zerfallsmechanismen hervorgerufen werden. Diese Spezies können im Fall von **PBI-1** einerseits die Exziton auf den J-Aggregaten und andererseits die Monomeranregungen sein.

Für die Anpassung der Exzitonendynamik wird daher eine Linearkombination für beide Spezies verwendet [P1]:

$$I(t) = a_1 \cdot \frac{n_0 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{agg}})}{1 + \frac{n_0}{aN_0} \sqrt{2D_{1D}} \cdot \tau_{\text{agg}} \cdot \text{erf}(\sqrt{t/\tau_{\text{agg}}})} + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{mono}}) \quad (4.1)$$

Der erste Term beschreibt analog zu Gleichung 2.30 die Abnahme der Aggregatexziton durch strahlenden Zerfall und diffusionsgetriebene Annihilation in einer Dimension. Für die Monomeranregungen wird im zweiten Term ein mono-exponentieller strahlender Zerfall verwendet. Die Wichtungsamplituden a_1 für den Aggregatanteil und a_2 für den Monomeranteil werden als Fitparameter verwendet. Die Lebensdauer der Monomere $\tau_{\text{mono}} = 4.1$ ns und der Aggregate bei Raumtemperatur $\tau_{\text{agg}} = 3.6$ ns ist aus früheren Messungen^[29] bekannt (siehe Kapitel 2.3). Als Messsignal für die Anpassung dient das integrierte transiente Spektrum $I(t)$ im Bereich des Grundzustandsbleichens und der stimulierten Emission (weiße Bereiche in Abb. 4.2). Auf diese Weise ist die Zerfallsdynamik der Exzitonpopulation von schnellen spektralen Verschiebungen durch interne Schwingungsrelaxation innerhalb der ersten Picosekunde entkoppelt^[29].

Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch das Ergebnis der Anpassung für drei verschiedene Temperaturen. Der Verlauf von $I(t)$ lässt sich mit Hilfe des Modells aus Gleichung 4.1 für alle untersuchten Temperaturen sehr gut reproduzieren. Das Inset zeigt anhand der Wichtungsamplituden, dass der Aggregatanteil mit steigender Temperatur mehr und mehr abnimmt und der Monomeranteil steigt.

Insbesondere die Kurven bei mittleren Temperaturen können unter Vorgabe der Monomer- und Aggregatexzitonlebensdauern nur durch die Superposition von Aggregat- und Monomerdynamik richtig wiedergegeben werden (siehe Abbildung 4.4). Die Verwendung des Superpositionsmodells ist daher für die Analyse zwingend notwendig. Allerdings ist wichtig festzuhalten, dass die übrigen freien Parameter, Aggregat- und Monomeranteil sowie die Diffusionskonstante, stark miteinander korreliert sind. So könnte zum Beispiel ein Ansteigen der Diffusionskonstante und damit eine Beschleunigung der Zerfalldynamik, durch ein gleichzeitiges Ansteigen des im Vergleich langsameren Monomeranteils kompensiert werden. Die Anpassung würde dann bei simultaner Änderung der beiden Parameter zu einem ähnlich guten Resultat führen. Verlässliche quantitative Aussagen über die exakten Monomer- und Aggregatanteile sowie über die Diffusionskonstante, die die Exzitonmobilität charakterisiert, sind daher bei der Verwendung des Modells aus Gleichung 4.1 nicht möglich. Eine aufwendigere Analyse mithilfe spezies-assoziiertes Zerfallsspektren (globale Anpassung, siehe Kapitel 5.1) scheitert am starken spektralen Überlapp der Monomer- und Aggregatkomponenten im transienten Spektrum. Die Auswertung der transienten Absorptionsspektren im Temperaturbereich von 30°C bis 90°C ist demzufolge nicht geeignet, den Einfluss der temperaturabhängigen dynamischen Unordnung auf die Exzitonmobilität in den J-Aggregatketten richtig zu beurteilen.

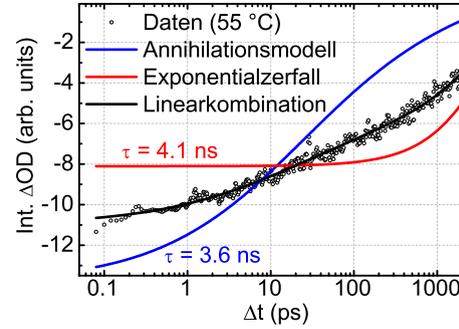


Abb. 4.4: Anpassung verschiedener Modelle an die Messung für 55°C aus Abb. 4.3.

Der Fokus der Untersuchungen von **PBI-1** in MCH in diesem Temperaturbereich hat sich daher weg von der Exzitonmobilität und hin zur Struktur und Bildung der Aggregate gewendet. Das in Gleichung 2.30 und 4.1 verwendete eindimensionale Diffusionsmodell für die Exziton-Exziton-Annihilation nimmt an, dass sich alle betrachteten Exzitonen auf einer unendlich langen Molekülkette frei bewegen können^[16]. Diese Annahme kann dazu führen, dass die Dynamik bei langen Zeiten nicht korrekt wiedergegeben wird, da bei endlich langen Aggregaten irgendwann nur noch ein Exziton pro Aggregat übrig bleibt und keine Annihilation mehr auftreten kann. Es sollte sich daher gerade beim Übergang zu höheren Temperaturen (siehe Kapitel 2.1.3) der Einfluss der abnehmenden mittleren Aggregatlänge bemerkbar machen.

Bei den in Abbildung 4.3 gezeigten Anpassungen wurde für alle Temperaturen dieselbe Diffusionskonstante $D_{1D} = (0.9 \pm 0.3) \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$ verwendet, die bei Raumtemperatur und niedrigen Anregungsdichten bestimmt und dann für alle weiteren Messungen als fester Parameter verwendet wurde (eine ausführlichere Diskussion der Diffusionskonstante findet in Kapitel 4.2 statt). Auf diese Weise bleiben nur die jeweiligen Speziesanteile für die Monomere (a_2) und die J-Aggregate (a_1) als freie Parameter übrig. Die gute Qualität der Anpassung für die Exzitonendynamik im gesamten Temperaturbereich zeigt, dass sich der temperaturabhängige Übergang von langen J-Aggregatketten bei Raumtemperatur hin zu überwiegend Monomeren bei 90°C sehr gut mit einem reinen Zwei-Spezies-Modell beschreiben lässt. Insbesondere ist kein Einfluss der abnehmenden mittleren Aggregatkettenlänge bei steigender Temperatur erkennbar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich

die Exzitonendynamik auf eventuell auftretenden, kurzen Aggregaten entweder nicht von der Exzitonenzerfallsdynamik der langen J-Aggregatspezies unterscheidet, oder dass diese kurzen Aggregate sich wie Monomere verhalten.

Um eine exaktere Analyse der Abhängigkeit der Exzitonendynamik von der Aggregatlänge vorzunehmen, wurden in Zusammenarbeit mit Janis Aizezers kinetische Monte Carlo Simulationen (^[139], ausführlicher diskutiert in Kapitel 4.2) für die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Messungen durchgeführt. Anhand der Simulationen konnte gezeigt werden, dass die untere Grenze für die mittlere Länge der J-Aggregatketten bei etwa 80 Monomeren liegt ([P1], siehe Abbildung 4.5). Für kürzere Aggregatketten weicht der simulierte Zerfall der Exzitonendichte deutlich von den Messdaten ab. Diese untere Grenze für die physische Länge der Aggregate ist deutlich größer als die Delokalisierungslänge der Exzitonon auf **PBI-1** J-Aggregaten von etwa 2 Monomeren (^[29], siehe Kapitel 2.3), was die Anwendbarkeit des inkohärenten Diffusionsmodells für die Anpassung der Exzitonendynamik zusätzlich untermauert.

Die von den kinetischen Monte Carlo Simulationen vorhergesagte Änderung der Exzitonendynamik bei mittleren Aggregatlängen ist in den transienten Absorptionsmessungen nicht erkennbar. Es bestätigt sich also das Ergebnis der vorangegangenen Auswertung, dass die **PBI-1** Probe im untersuchten Temperaturbereich aus einer Mischung von langen J-Aggregaten und Monomeren besteht. Es lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass es zusätzlich sehr kurze Aggregate in der Probe gibt, in denen von Anfang an nur ein Exziton existieren kann. Die Zerfallsdynamik der Exzitonon wäre bei solchen Aggregaten wie bei der Monomerspezies mono-exponentiell. Um das Auftreten derartiger sehr kurzer Aggregate beim temperaturabhängigen Übergang von langen Aggregatketten zu Monomeren zu untersuchen, wird im folgenden zusätzlich zur bisherigen Auswertung die zeitabhängige Anregungsanisotropie der transienten Absorptionsspektren analysiert.

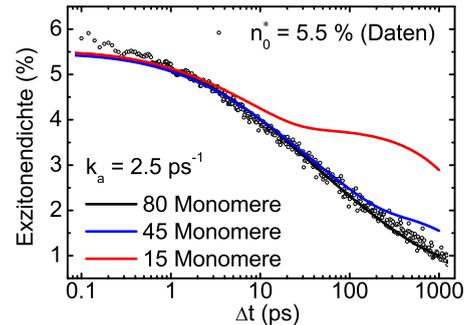


Abb. 4.5: Monte Carlo Simulationen für die Messung bei 30°C aus Abb. 4.3 [P1].

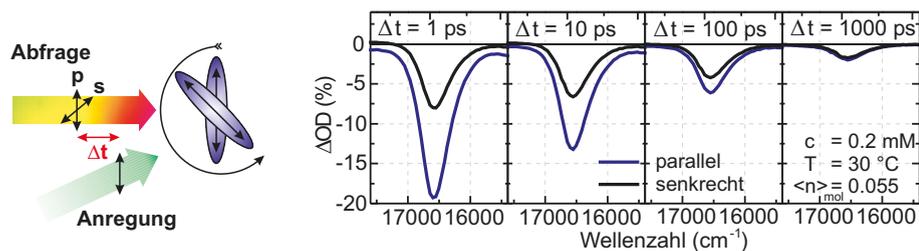


Abb. 4.6: Messschema zur Bestimmung der Anregungsanisotropie. Je nach Abfragepolarisation zeigt sich ein deutlicher Unterschied in Stärke und Zerfallsdynamik des transienten Absorptionssignals.

Für die Untersuchung der zeitabhängigen Anregungsanisotropie der transienten Absorp-

tionsspektren wird die Polarisation zwischen Anrege- und Abfragepuls im Unterschied zu den bisher vorgestellten Messungen nicht mehr auf den magischen Winkel eingestellt (siehe Kapitel 3.2), sondern das Differenzsignal zwischen paralleler und senkrechter Polarisation betrachtet (siehe Abbildung 4.6). Ein übliches Maß für die transiente Anregungsanisotropie ist der Parameter $r(t)$ ^[131,140]:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2 \cdot I_{\perp}(t)} \quad (4.2)$$

Dabei ist $I_{\parallel}(t)$ die Signalintensität bei paralleler und $I_{\perp}(t)$ die Signalintensität bei senkrechter Polarisationsorientierung zwischen Anregung und Abfrage. Die Anregungsanisotropie ist wegen der unterschiedlichen Orientierung der Übergangsdipolmomente verschiedener optischer Übergänge stark wellenlängenabhängig. Für die Analyse der Anregungsanisotropie von **PBI-1** wird deshalb $r(t)$ für alle Wellenlängenpunkte im Bereich des Grundzustandsbleichens und der stimulierten Emission (weiße Bereiche in Abb. 4.2) bestimmt, da diese Signalbeiträge ausschließlich durch den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bestimmt sind. Da die Anregung bei diesen Messungen ebenfalls vom S_0 -Zustand in den S_1 -Zustand erfolgt, ist die Stärke des transienten Absorptionssignals bei paralleler Polarisation I_{\parallel} in diesem Bereich gerade bei kurzen Verzögerungszeiten größer als die Stärke des Signals bei senkrechter Polarisation I_{\perp} (siehe Abb. 4.6). Die erhaltenen Werte für die Anregungsanisotropie werden anschließend für alle verwendeten Wellenlängen gemittelt. Bei zufälliger Orientierung der Moleküle im Probevolumen erzeugt die Anregung eine Anisotropie von $r(t=0) = 0.4$ ^[48].

Abbildung 4.7 zeigt den Zeitverlauf des Anisotropieparameters für verschiedene Temperaturen. Bei 30°C ist ein schneller Zerfall der Anregungsanisotropie zu beobachten, der bei der hier verwendeten Anregungsdichte von $n_0^* = 5.5$ % primär durch die Exziton-Exziton-Annihilation verursacht wird^[29]. Bei Aggregaten, deren Übergangsdipolmomente parallel zur Polarisation des Anregepulses ausgerichtet sind, ist die Exzitonendichte nach der Anregung deutlich größer als bei Aggregaten die senkrecht zur Anregepolarisation orientiert sind. Daher ist der Einfluss der Annihilation im $I_{\parallel}(t)$ -Beitrag deutlich ausgeprägter als im $I_{\perp}(t)$ -Beitrag und die Anisotropie zerfällt. Zusätzlich können durch die Exzitonendiffusion bereits kleine Biegungen und Verdrillungen der Aggregatketten zu einem Zerfall der Anregungsanisotropie führen. Ein ähnlicher Anisotropiezerfall bei J-Aggregaten wurde schon zuvor für den Cyaninfarbstoff THIATS beobachtet^[141].

Bei höheren Temperaturen ist der Zerfall von $r(t)$ deutlich verlangsamt. Überraschenderweise ist der Zerfall bei 55°C allerdings langsamer als bei 80°C, obwohl das bisherige Zwei-Spezies-Modell bei mittleren Temperaturen noch einen deutlichen Anteil an J-Aggregaten vorhersagt (siehe Inset in Abbildung 4.3). Daraus lässt sich schließen, dass bei 55°C die mittlere Aggregatlänge schon so klein ist, dass bei der verwendeten Anregungsdichte keine Annihilation mehr auftritt, da im Mittel jedes Aggregat von weniger als einem Exziton bevölkert wird. Der Anisotropiezerfall bei mittleren und hohen Temperaturen kann für zufällige Molekülorientierungen mit Hilfe des Rotationsdiffusionsmodells beschrieben werden^[48]:

$$r(t) = 0.4 \cdot \exp(-t/\tau_{\text{rot}}) \quad (4.3)$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass die ursprüngliche Übergangsdipolorientierung der optisch aktiven Spezies durch zufällige Rotation der Moleküle im Lösungsmittel langsam verloren geht. Der mono-exponentielle Zerfall der Anregungsanisotropie folgt dabei einer für die rotierende Spezies charakteristischen Rotationszeitkonstante τ_{rot} , die über

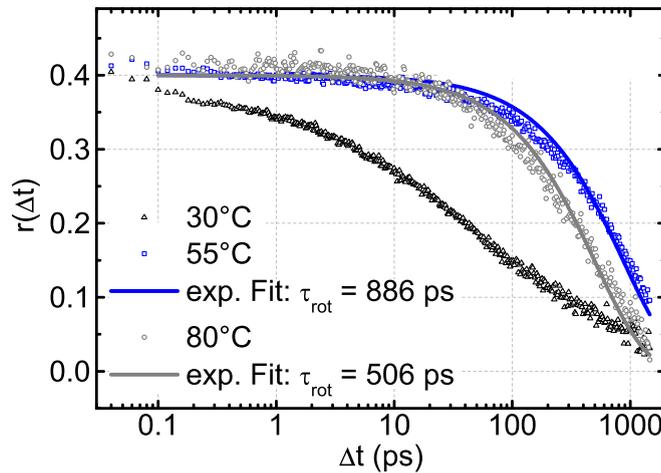


Abb. 4.7: Gemittelter Anisotropieparameter der transienten Absorptionsmessungen an **PBI-1** für verschiedene Temperaturen bei $n_0^* = 5.5\%$ [P1]. Die angepassten Funktionen für 55°C und 80°C basieren auf Gleichung 4.3.

die Stokes-Einstein-Beziehung mit dem hydrodynamischen Volumen V_{hyd} der rotierenden Spezies verknüpft ist:

$$\tau_{\text{rot}} = \frac{V_{\text{hyd}} \cdot \eta(T)}{k_B T} \quad (4.4)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und $\eta(T)$ die temperaturabhängige dynamische Viskosität des Lösungsmittels MCH. Anhand von Gleichung 4.4 lässt sich schlussfolgern, dass das hydrodynamische Volumen der rotierenden Spezies bei 55°C mit $V_{\text{hyd}} = (9.43 \pm 0.22) \text{ nm}^3$ nur geringfügig größer ist als das Volumen $V_{\text{hyd}} = (7.12 \pm 0.16) \text{ nm}^3$ bei 80°C . Zum Vergleich kann das Einzelmolekülvolumen V_{monomer} anhand der Gleichung

$$V_{\text{monomer}} = \frac{M}{\rho \cdot N_A} \quad (4.5)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist $M = 2383 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ die molare Masse von **PBI-1**^[26], N_A die Avogadrokonstante und $\rho = 1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ die Dichte eines vergleichbaren Farbstoffs^[142]. Die **PBI-1** Moleküle werden im Rahmen dieser Schätzung für das hydrodynamische Rotationsvolumen als Kugeln angenähert. Berücksichtigt man eine zusätzlich mit rotierende Lösungsmittelschale der Dicke 0.38 nm , die anhand der Struktur des MCH-Moleküls geschätzt wird, so erhält man für das Monomer ein Rotationsvolumen von 7.94 nm^3 [P1], das sehr nahe am experimentell ermittelten Wert bei 80°C liegt. Für ein Dimer erhält man mit 13.04 nm^3 einen Wert der leicht über dem experimentell bestimmten Wert bei 55°C liegt. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Probe bei einer Temperatur von 55°C hauptsächlich aus Monomeren und einigen sehr kurzen Aggregaten besteht, auf denen es zu keiner Exziton-Exziton-Annihilation mehr kommen kann.

Die nicht vorhandenen isosbestischen Punkte in den temperaturabhängigen Absorptionsspektren (siehe Abbildung 4.1) werfen zusammen mit dem makroskopisch messbaren Auftreten sehr kurzer Aggregate bei 55°C die Frage auf, in wie weit die Aggregatstruktur durch die Aggregatlänge beeinflusst sein könnte. So ist es gerade beim Dimer denkbar,

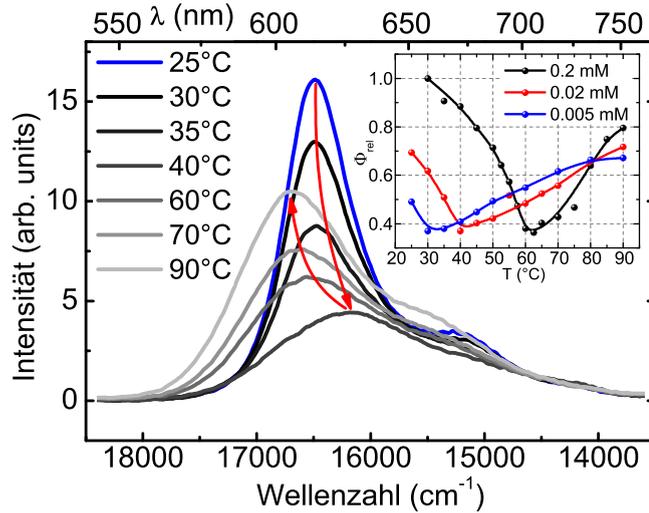


Abb. 4.8: Temperaturabhängige Fluoreszenz von **PBI-1** in MCH bei einer Konzentration von 0.02 mM [P2]. Die roten Pfeile zeigt den Verlauf des Fluoreszenzmaximums beim Erhitzen. Das Inset zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Quantenausbeute von **PBI-1** in MCH für verschiedene Konzentrationen.

dass die Monomere durch das Fehlen weiterer Nachbarmoleküle eine andere Struktur oder Orientierung zueinander haben als im langen J-artigen Aggregat (siehe dazu auch Kapitel 2.1). Die veränderte elektronische Kopplung in solch einem Dimer im Vergleich zum langen J-artigen Aggregat könnte zu abweichenden optischen Eigenschaften des Dimers führen. Das Dimer könnte daher als dritte optisch aktive Spezies das Nichtvorhandensein der isobestischen Punkte in den Absorptionsspektren erklären. Zur Überprüfung wurde daher die temperaturabhängige Fluoreszenz von **PBI-1** in MCH gemessen. Abbildung 4.8 [P2] zeigt, dass sich der Übergang vom J-Aggregat zum Monomer in den Fluoreszenzspektren deutlich vom beobachteten Verhalten in den Absorptionsspektren unterscheidet. Der direkte Vergleich der Spektren bei sehr niedrigen und sehr hohen Temperaturen zeigt die schon bei der Absorption beobachtete Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und die Verbreiterung der einzelnen Schwingungsbanden, die man beim Übergang vom J-Aggregat zum Monomer erwartet. Die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von 606.5 nm $\hat{=}$ 16488 cm⁻¹ bei 25°C nach 599.0 nm $\hat{=}$ 16694 cm⁻¹ bei 90°C ist dabei weniger stark ausgeprägt als beim Absorptionsmaximum, was eine Folge der größeren Stokesverschiebung beim Monomer im Vergleich zum J-Aggregat ist. Dieses Verhalten ist durch die Struktur der Aggregate erklärbar, da die Monomere in der mehr oder weniger starren Aggregatkette im Gegensatz zum freien Monomer nur vergleichsweise schwer in eine für den angeregten Zustand günstigere Geometrie relaxieren können.

Bei mittleren Temperaturen unterscheidet sich das Fluoreszenzspektrum deutlich vom zugehörigen Absorptionsspektrum und die Strickler-Berg-Symmetrie^[143] geht verloren. Das Fluoreszenzmaximum verschiebt sich zu 618.0 nm $\hat{=}$ 16180 cm⁻¹ und damit deutlich zu kleineren Wellenzahlen. Zugleich sinkt die Quantenausbeute, die für das J-Aggregat und das Monomer nahezu identisch ist, ungefähr um einen Faktor 2. Insbesondere die verminderte Fluoreszenzquantenausbeute deutet darauf hin, dass bei mittleren Temperaturen eine weitere Spezies vorhanden ist und es sich dabei vermutlich um H-Aggregate handelt. Das Absorptionsmaximum ist bei H-Aggregaten typischerweise zu größeren Wellenzahlen im Vergleich zum Monomer blauverschoben (siehe Kapitel 2.1). Die hier beobachtete

Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei mittleren Temperaturen (siehe Abb. 4.1) könnte durch eine nicht vernachlässigbare Differenz der Kristallisationsenergien E_{int}^0 und E_{int}^1 erklärt werden. Darüber hinaus wird gerade bei H-artig aggregierenden Perylenbisimiden häufig eine Drehung der Chromophore um bis zu 28 Grad gegeneinander beobachtet^[144]. Die J-Bande trägt in diesem Fall noch einen Teil der Oszillatorstärke und das Absorptionsspektrum kann bei kleinen Kopplungsstärken dem Monomerspektrum ähneln oder sogar rotverschoben sein.

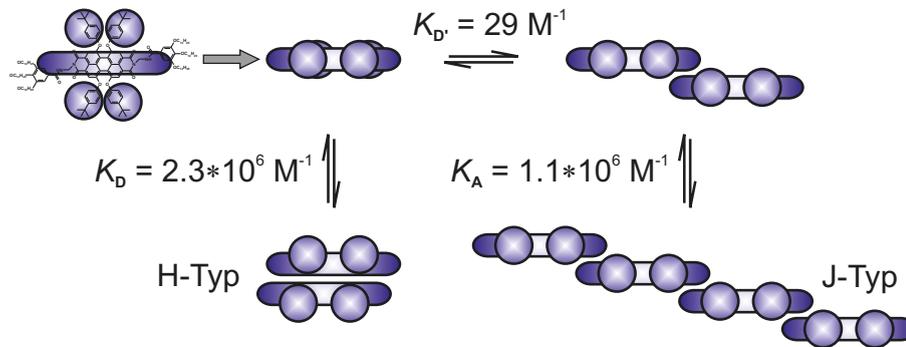


Abb. 4.9: Biphasisches Aggregationsmodell für **PBI-1** in MCH. Das Molekül ist stilisiert dargestellt wobei die Phenoxygruppen und ihre Position relativ zum Chromophor als Kreise hervorgehoben sind (nach [P2]). Die Reaktionskonstanten sind anhand konzentrationsabhängiger Absorptionsmessungen bestimmt.

Das Auftreten von H-Aggregaten als Übergangsspezies bei **PBI-1** im Lösungsmittel MCH zeigt, dass der Aggregatbildungsprozess in diesem Fall nicht mit einem einfachen isodesmischen Modell beschrieben werden kann (siehe Kapitel Kapitel 2.1). Franziska Fennel hat daher auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen ein passenderes Modell für die Aggregation von **PBI-1** entwickelt. Anhand von konzentrationsabhängigen Absorptionsmessungen, die von Zengqi Xie durch geführt wurden, konnte in unserer Gruppe gezeigt werden, dass auch ein anti-kooperatives Aggregationsmodell mit einem H-artigen Dimer als Keimzelle für die langen J-Aggregate nicht geeignet ist, das beobachtete Aggregationsverhalten korrekt zu beschreiben [P2]. Stattdessen zeigte sich, dass ein biphasisches Aggregationsmodell mit zwei unterschiedlichen Dimerkonfigurationen verwendet werden muss (siehe Abbildung 4.9). Dabei gelten für die Bildung der H- und J-artigen Dimere D und D' aus Monomeren M die Reaktionsgleichungen



Die zugehörigen Konzentrationen der Dimere sind hier mit c_D und $c_{D'}$ benannt. Die Dimerisierungskonstante K_D für die H-Dimere, die im Folgenden nicht zu größeren Aggregaten verlängert werden, ist in diesem Modell deutlich größer als die Dimerisierungskonstante $K_{D'}$ für die J-Spezies. Darüber hinaus ist das J-artige Dimer der Nukleus für die ausgedehnten Aggregatketten der Länge n , deren Bildung mit der Konstante K_A beschrieben wird:



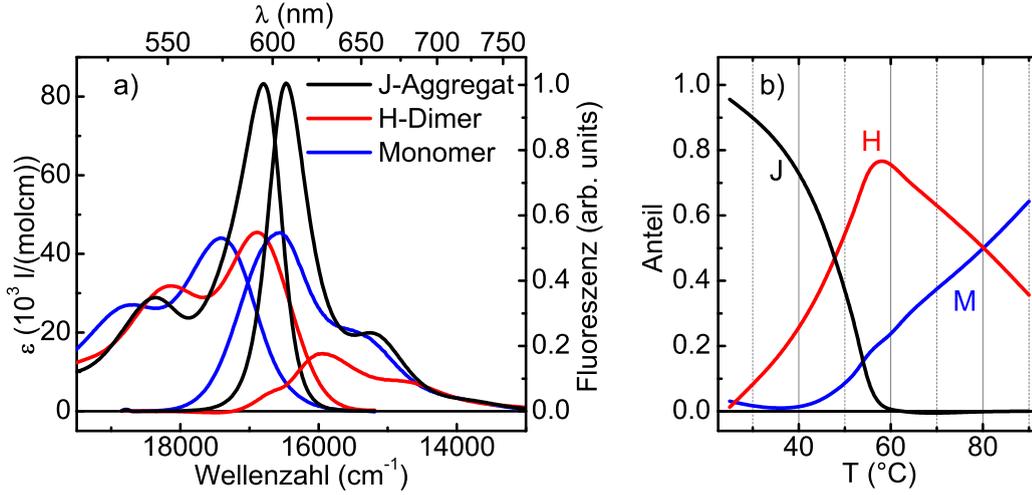


Abb. 4.10: (a) Absorptions- und Fluoreszenzspektren der verschiedenen **PBI-1** Spezies nach dem in Abbildung 4.9 vorgestellten Modell [P5]. (b) Anteil der verschiedenen Spezies an der Gesamtkonzentration ($c_T = 0.13 \text{ mM}$) von **PBI-1** in der Probe.

Die Elongationskonstante K_A ist hier deutlich größer als $K_{D'}$ und das Modell entspricht demnach einem kooperativen Aggregationsmodell, dem eine weitere konkurrierende, H-artige Dimerspezies bei mittleren Konzentrationen hinzugefügt wurde. Geht man davon aus, dass sich die Gesamtfarbstoffkonzentration c_T additiv aus dem Anteil der in H-Dimeren vorliegenden Moleküle c_D , dem Anteil der Monomere c_M und dem Anteil der Moleküle in langen J-Aggregaten und Dimeren c_A zusammensetzt, können die folgenden Gleichungen für die Konzentrationen hergeleitet werden [P2]:

$$c_A = \frac{K_{D'}}{K_A} \left(\frac{1}{(1 - K_A c_M)^2} - 1 \right) \cdot c_M \quad (4.8)$$

$$c_T = c_M + 2 \cdot K_D c_M^2 + \frac{K_{D'}}{K_A} \left(\frac{1}{(1 - K_A c_M)^2} - 1 \right) \cdot c_M$$

Anhand der konzentrationsabhängigen Absorptionmessungen konnten die in Abbildung 4.9 dargestellten Aggregationskonstanten und die Absorptionsspektren der einzelnen Spezies ermittelt werden (siehe Abbildung 4.10a).

Konzentrationsabhängige Fluoreszenzmessungen sind nur schwer quantitativ auswertbar, da sich die verändernde Absorption stark auf die Fluoreszenzintensität auswirkt und es gerade bei hohen Konzentrationen, die für die Aggregation nötig sind, zu Selbstabsorption in der Probe kommt. Um die Fluoreszenzspektren der einzelnen **PBI-1** Spezies zu bestimmen, wird deshalb auf die temperaturabhängigen Messungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, zurückgegriffen. Um die temperaturabhängigen Emissionsspektren ermitteln zu können, muss zunächst der temperaturabhängige Anteil $\alpha_i(T)$ der Einzelspezies anhand der Extinktionsspektren bestimmt werden. Dabei gilt [P5]

$$\epsilon(\lambda, T) = \alpha_M(T)\epsilon_M(\lambda) + \alpha_D(T)\epsilon_D(\lambda) + \alpha_A(T)\epsilon_A(\lambda) \quad (4.9)$$

Für die Extinktionsspektren der Einzelspezies ϵ_i können dabei die zuvor anhand der konzentrationsabhängigen Messungen bestimmten Speziesspektren verwendet werden. Dabei

ist zu beachten, dass bei den temperaturabhängigen Messungen zusätzliche Korrekturen der Spektren nötig sind. So muss zum Beispiel die temperaturabhängige Änderung der Probenkonzentration durch die thermische Ausdehnung des Lösungsmittels berücksichtigt werden, die im Messbereich etwa 10 % beträgt. Darüber hinaus kommt es durch die thermische Änderung des Brechungsindex von MCH^[118] zu einer Blauverschiebung der Spektren^[65] um etwa 3.5 nm im betrachteten Temperaturintervall. Beide Effekte wurden mit Hilfe des nicht-aggregierenden Perylenbisimid-Farbstoffs Perylene Red (siehe auch Kapitel 5.2) quantifiziert und die Messungen für **PBI-1** entsprechend korrigiert. In unserer Arbeitsgruppe konnten anhand der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen temperaturabhängigen Extinktions- und Fluoreszenzspektren die in Abbildung 4.10a dargestellten Speziesspektren und exemplarisch die in Abbildung 4.10b ermittelten temperaturabhängigen Speziesanteile $\alpha_i(T)$ für die Gesamtkonzentration $c_T = 0.13$ mM bestimmt werden. Die Analyse bei anderen Farbstoffkonzentrationen liefert qualitativ die gleichen Ergebnisse. Es zeigt sich, dass die H-Dimere bei mittleren Temperaturen die spektralen Signaturen dominieren und J-Aggregate bei der hier gezeigten Farbstoffkonzentration nur bei tiefen Temperaturen in höherer Menge vorliegen. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den bei einer ähnlichen Konzentration durchgeführten Messungen der Anregungsanisotropie, die zuvor diskutiert wurden. Auch dort konnte bei mittleren Temperaturen auf sehr kleine Aggregate, das heißt Dimere in der Probe geschlossen werden.

Der Nachweis von koexistierenden H- und J-Aggregaten desselben Moleküls bei denselben Bedingungen wirft die Frage nach der Struktur dieser beiden Aggregatspezies auf. Per-Arno Plötz konnte mit Hilfe quanten-chemischer Simulationen (*time-dependent density functional based tight-binding*, TD-DFTB) zeigen, dass es tatsächlich zwei mögliche stabile Konfigurationen für das **PBI-1** gibt [P5]. Beim H-Dimer sind dabei die Phenoxygruppen an den Seitenpositionen der Monomere nach außen gebogen, was eine Anlagerung weiterer Monomere unterbindet (siehe Abbildung 4.9). Das J-Dimer hingegen hat eine seitlich gegeneinander verschobene Anordnung der Monomere, wie es auch schon für einen anderen Perylenbisimid-Farbstoff beobachtet wurde^[65]. Anhand der Simulationen konnte Per-Arno Plötz durch Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Extinktions- und Fluoreszenzspektren eine Kopplungsstärke ΔE (siehe Kapitel 2.1) der H-Dimere von 116 cm^{-1} und der J-Dimere von -534 cm^{-1} ermitteln. Die Kopplung der H-Dimere ist dabei so schwach, dass insbesondere die Form der Absorptionsspektren kaum von der Monomersignatur abweicht [P5]. Die Stärke der Kopplung der J-Aggregate ist in guter Übereinstimmung mit der von Temperatureffekten bereinigten Verschiebung des Monomerabsorptionsspektrums und des J-Aggregat-Absorptionsspektrums von -564 cm^{-1} .

Die Ausbildung unterschiedlicher Aggregatspezies aus denselben Farbstoffmonomeren in Abhängigkeit von äußeren Parametern ist in der Fachliteratur umfangreich dokumentiert. So konnte für verschiedene Farbstoffe ein Wechsel von H- zu J-Aggregation unter anderem in Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe^[79], der Wahl des Lösungsmittels^[76,77,145] oder dem Wassergehalt in der Probe^[146] aufgezeigt werden. Auch der in diesem Kapitel vorgestellte reversible Wechsel zwischen einer H-artigen und einer J-artigen Aggregatspezies durch Änderung der Temperatur oder der Probenkonzentration ist schon bei anderen Farbstoffen beobachtet worden^[147-149]. In den meisten Fällen wird die Aggregation bei derartigen Farbstoffsysteme entweder als sequenzieller Wechsel vom

Monomer, zum ersten und dann zur zweiten Aggregattyp gedeutet^[148,149], oder es wird die Ausbildung mehrdimensionaler Aggregatstrukturen aus der ersten eindimensionalen Aggregatspezies angenommen^[64,150,151]. In beiden Fällen ließe sich die Zusammenlagerung der Monomere anhand eines einfachen (anti-)kooperativen Aggregationsmodells (siehe Kapitel 2.1.3) beschreiben. Die Koexistenz von H-artigen und J-artigen Aggregaten ist für Perylenbisimid-Farbstoffe in dieser Arbeit erstmals dokumentiert. Das hier vorgestellte biphasische Aggregationsmodell für die **PBI-1** Aggregate mit zwei konkurrierenden Dimerspezies bei gleichen äußeren Bedingungen erweitert dabei die bisher übliche Analyse der Farbstoffaggregation. Es zeigte sich, dass der Zusammenlagerung der Farbstoffmonomere gerade bei schwacher exzitonischer Kopplung ein komplexes Reaktionpfadschema^[152] zugrunde liegen kann.

Der Einfluss der dynamischen Unordnung auf die Exzitonendynamik^[15,64,81] konnte wegen des unerwarteten Wechsels der Aggregattyps und der stark überlappenden spektralen Signaturen der verschiedenen Spezies in den transienten Absorptionsspektren nicht untersucht werden. Daher wird die Analyse der Exzitonendynamik im nächsten Kapitel auf den Tieftemperaturbereich bis hinab zur Flüssigstickstofftemperatur von 77 K ausgedehnt.

4.2 Dimensionalitätswechsel der Exzitonendiffusion: Pseudo-3D-Aggregate

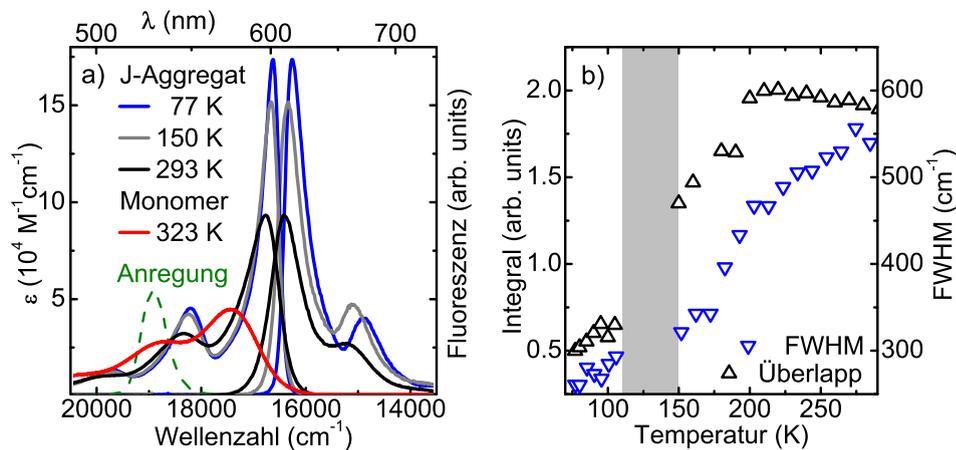


Abb. 4.11: (a) Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **PBI-1** ($c = 0.08$ mM) in MCH bei verschiedenen Temperaturen [P6]. Zusätzlich ist das Absorptionsspektrum des Monomers (rot) und das Spektrum des Anregepulses (grün) für die in Abbildung 4.12 gezeigten transienten Absorptionsspektren dargestellt. (b) Spektrales Überlappintegral von Absorption und Fluoreszenz (schwarz) und Halbwertsbreite der niederenergetischsten Absorptionslinie (blau) in Abhängigkeit von der Temperatur. Der graue Bereich markiert die intransparente Phase des Lösungsmittels MCH.

Aufbauend auf den Erkenntnissen bei hohen Temperaturen wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Unordnung in den Aggregaten auf die Exzitonendynamik auf den

Tieftemperaturbereich bis hinab zur Flüssigstickstofftemperatur von 77 K erweitert. Abbildung 4.11a zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **PBI-1** in MCH für verschiedene Temperaturen. Der Vergleich der Spektren bei Raumtemperatur (293 K, schwarz) mit denen bei tieferen Temperaturen zeigt, dass sich die Form der Spektren beim Abkühlen qualitativ nicht ändert, es allerdings zu einer schwachen zusätzlichen Rotverschiebung der J-Bande relativ zum Monomer (rot) um etwa 145 cm^{-1} kommt, die Linien etwas schmaler werden und das erste Maximum an Intensität gewinnt. Die temperaturabhängige Verschiebung kann, wie schon in den Messungen bei höheren Temperaturen, durch die thermische Änderung des Brechungsindex von MCH^[118] erklärt werden und wird in ähnlicher Stärke für den nicht-aggregierenden Perylenbisimid-Farbstoff Perylene Red in MCH beobachtet^[153]. Es kann daher vorerst angenommen werden, dass sich die interne Struktur der J-Aggregate beim Abkühlen nicht verändert und **PBI-1** auch bei tiefen Temperaturen in Form von eindimensionalen Ketten vorliegt. Im Gegensatz zur nahezu unveränderten spektralen Position ist beim Abkühlen eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite (siehe Abb. 4.11b, FWHM, von engl. *full-width at half maximum*) der Absorptions- und Fluoreszenzbanden zu beobachten. So reduziert sich zum Beispiel die Breite der niederenergetischsten Absorptionsbande von 580 cm^{-1} bei Raumtemperatur auf 260 cm^{-1} bei 77 K. Durch Vergleich mit der Breite der niederenergetischsten Absorptionsbande des Monomers kann daraus nach Gleichung 2.15^[55,66] auf eine Erhöhung der Delokalisierungslänge von 2 Monomeren bei Raumtemperatur^[29] auf etwa 4 Monomere bei 77 K [P6] geschlossen werden. Die unbekannte Linienbreite des Monomers bei tiefen Temperaturen wurde hierfür ausgehend von der Breite bei Raumtemperatur berechnet^[137]. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die natürliche Linienbreite der **PBI-1** Monomere in MCH deutlich kleiner ist als die gemessene thermische Linienbreite. Die Delokalisierungslänge der Exzitonen in **PBI-1** Aggregaten ist demnach auch bei tiefen Temperaturen noch deutlich kleiner als die in Kapitel 4.1 bestimmte physische Länge der Aggregatketten und deutlich kleiner als die Delokalisierungslänge in Cyaninfarbstoffaggregaten bei vergleichbaren Bedingungen^[135]. Die nur geringe Änderung der Delokalisierungslänge beim Abkühlen auf 77 K deutet darauf hin, dass die Unordnung in den Aggregatketten, die die Ausdehnung der Exzitonen über mehr Monomere behindert, größtenteils temperaturunabhängig (statisch) ist. In Abbildung 4.11b ist zusätzlich zur Halbwertsbreite die Temperaturabhängigkeit des spektralen Überlappintegrals zwischen Absorption und Fluoreszenz (I in Gleichung 2.24 und 2.25) dargestellt. Die Abnahme der Linienbreiten beim Abkühlen, sowohl von Fluoreszenz als auch von Absorption, führt zu einer Reduzierung des spektralen Überlapps um einen Faktor 4 bei 77 K im Vergleich zur Raumtemperaturmessung. Aufgrund des großen Einflusses des spektralen Überlapps auf die inkohärente Exzitonensprungrate (siehe Kapitel 2.2) ist daher anzunehmen, dass die Mobilität der Exzitonen auf den **PBI-1** J-Aggregaten beim Abkühlen stark abnimmt.

Die Exzitonmobilität bei tiefen Temperaturen wird wie schon in Kapitel 4.1 mithilfe transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Abbildung 4.12 zeigt transiente Absorptionsspektren von **PBI-1** in MCH bei Raumtemperatur (293 K) und zwei weiteren, sehr viel tieferen Temperaturen. Der schon aus Kapitel 4.1 bekannte, negative Beitrag durch stimulierte Emission und Ausbleichen des Grundzustands bei $602 \text{ nm} \hat{=} 16600 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt sich beim Abkühlen zu kleineren Wellenzahlen und nimmt an Breite ab. Diese Entwicklung stimmt mit den temperaturabhängigen Änderungen in den stationären Spektren (siehe Abb. 4.11a) überein. Darüber hinaus ist insbesondere in den Spektren bei 77 K

ein zusätzlicher positiver Beitrag bei etwa $597 \text{ nm} \hat{=} 16750 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar, der durch die Absorption vom Einexzitonenzustand in den Zweisexzitonenzustand verursacht wird ([29,34,58], siehe auch Kapitel 5.1). Dieser Übergang ist in allen transienten Absorptionsspektren von **PBI-1** J-Aggregaten vorhanden, jedoch meist nicht gut sichtbar, da es bei höheren Temperaturen wegen der größeren Linienbreite zur Überlagerung mit dem Beitrag durch das Ausbleichen des Grundzustands kommt.

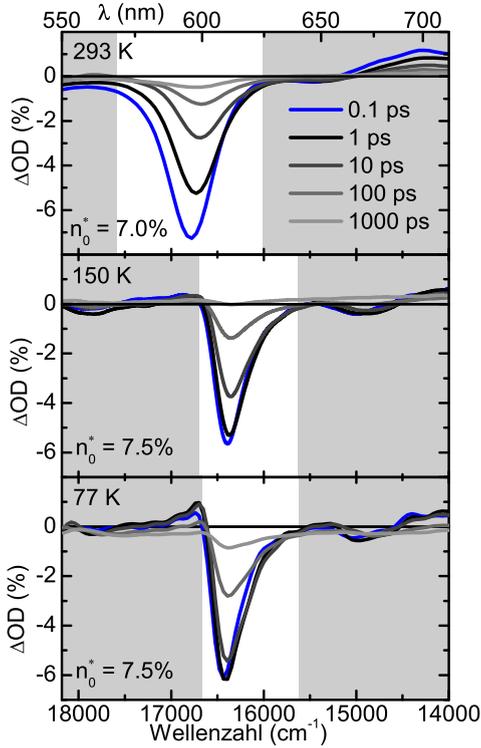


Abb. 4.12: Transiente Absorptionsspektren für **PBI-1** ($c = 0.09 \text{ mM}$) in MCH für verschiedene Temperaturen und vergleichbare Anregungsdichten n_0^* [P6]. In Weiß hinterlegt ist der Integrationsbereich für die Zeitkurven in Abb. 4.13

Die Analyse der Exzitonendynamik erfolgt wie im vorherigen Kapitel anhand der spektral integrierten transienten Absorption im Bereich des Ausbleichens des Grundzustands und der stimulierten Emission. Abbildung 4.13 zeigt das auf die ursprüngliche Anregungsdichte normierte, integrierte transiente Absorptionssignal für die in Abbildung 4.12 dargestellten Messungen. Bei Raumtemperatur (293 K, rote Punkte) zerfällt die Exzitonpopulation deutlich schneller als bei den ebenfalls dargestellten tieferen Temperaturen. Die Zerfall kann bei Raumtemperatur sehr gut mit dem für **PBI-1** J-Aggregate schon bekannten^[29] eindimensionalen EEA-Modell (siehe Gleichung 2.30) modelliert werden. Die auf diese Weise bestimmte eindimensionale Diffusionskonstante $D_{1D} = (0.36 \pm 0.12) \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$ und die zugehörige Exzitonendiffusionslänge $L_D = (51 \pm 9) \text{ nm}$ erreichen vergleichbare Werte wie bei einem zu **PBI-1** sehr ähnlichen Farbstoff^[16] und liegen deutlich über den Werten, die zum Beispiel für verschiedenen stark geordnete Polymerfilme gefunden wurden^[19]. Es ist anzumerken, dass die in diesen Messungen bestimmte Diffusionskonstante bei Raumtemperatur zwar in derselben Größenordnung wie bei früheren Messungen an **PBI-1** J-Aggregaten liegt ([29], siehe auch Kapitel 4.1), jedoch signifikant kleiner ist. Der Hauptgrund für die Abweichung liegt dabei in der schwierigen Bestimmung der Anfangsexzitonendichte n_0

auf den Aggregaten anhand der Gleichungen 3.2 und 3.3. Diese Methode berücksichtigt keine Sättigungseffekte, die durch eine hohe Molekülkonzentration oder hohe Exzitonendichten (siehe Kapitel 5.1) auftreten können. Eine daraus resultierende fehlerhafte Vorgabe der Anfangsexzitonendichte als Anpassungsparameter hat, wie in Gleichung 2.30 erkennbar, großen Einfluss auf die Diffusionskonstante. Die Untersuchung der Exzitonendynamik wird daher in diesem Kapitel auf den Bereich kleiner Molekülkonzentrationen und Anregungsdichten beschränkt.

Die Exzitonendynamik bei tiefen Temperaturen kann überraschenderweise nicht mit dem bei Raumtemperatur verwendeten eindimensionalen EEA-Modell reproduziert werden (siehe Abb. 4.13a). Stattdessen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der bei 150 K und 77 K

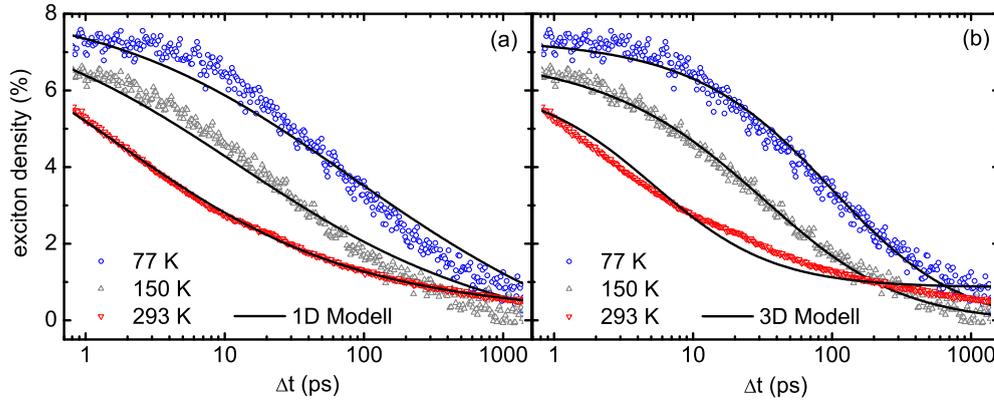


Abb. 4.13: Spektral integrierte transiente Absorption von **PBI-1** ($c = 0.09$ mM) in MCH bei vergleichbaren Anregungsdichten n_0^* und verschiedenen Temperaturen [P6]. Die Daten wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Anregungsdichte skaliert und es wurde jeweils ein eindimensionales (a) beziehungsweise dreidimensionales (b) Exzitonendiffusionsmodell (schwarz) angepasst.

beobachteten Exzitonendynamik mit einem isotropen dreidimensionalen Diffusionsmodell (siehe Abb. 4.13b) nach Gleichung 2.31. Eine Anpassung des Exzitonenzufalls bei Raumtemperatur ist wiederum, wie schon in Kapitel 2.3 gezeigt, mit diesem dreidimensionalen Modell nicht möglich. Es kommt demnach bei **PBI-1** J-Aggregaten zu einem temperaturabhängigen Wechsel der Transportdimensionalität, wie er zuvor auch schon bei Pseudoisocyanin-Aggregaten beobachtet wurde^[154] und für röhrenförmige Aggregate theoretisch beschrieben werden konnte^[155].

Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten und der Diffusionslänge mithilfe des dreidimensionalen Diffusionsmodells wird davon ausgegangen, dass es nur zu Exzitonensprüngen zwischen Nächste-Nachbar-Molekülen mit einer isotrop gemittelten Gitterkonstante von $a = 0.87$ nm kommt. Diese Gitterkonstante wird zusammen mit dem Einzelmolekülvolumen $V_{EZ} = 0.66$ nm³ aus den bekannten Monomerabmessungen von **PBI-1**^[26,29] gewonnen. Darüber hinaus wird für die Anpassung bei 150 K und 77 K eine Exzitonlebensdauer von $\tau = 3000$ ps verwendet, die nach Gleichung 2.32 aus den Aggregat-Monomer-Verhältnissen der Quantenausbeute und des Übergangsdipolmoments sowie aus der bekannten Lebensdauer beim Monomer^[29] berechnet wird.

Es zeigt sich, dass der Exzitonenzufall bei 77 K im Vergleich zur Messung bei 150 K mit einer um einen Faktor 3 kleineren Diffusionskonstante (siehe Tabelle 4.1) deutlich verlangsamt ist. Der Rückgang der Exzitonmobilität in diesem Temperaturregime wird vermutlich durch die starke Abnahme des spektralen Überlappintegrals zwischen Absorption und Fluoreszenz (siehe Abb. 4.11b) um einen Faktor $I(77\text{ K})/I(150\text{ K}) = 0.37$ verursacht. Das simultane Absinken der Diffusionskonstante und des spektralen Überlappintegrals beim Abkühlen deutet darauf hin, dass der Exzitonentransport in diesem Temperaturbereich hauptsächlich durch thermische Schwankungen der lokalen Übergangsenergien auf den einzelnen Gitterplätzen angetrieben wird, wie es auch schon für einen vergleichbaren Perylenbisimidfarbstoff beobachtet wurde^[65]. Bei 77 K sind diese thermischen Fluktuationen weniger stark als bei 150 K und können daher seltener die energetischen Barrieren überwinden, die durch die statische Unordnung in den Aggregaten vorgegeben sind. Die verhältnismäßig große statische Unordnung in den **PBI-1** J-Aggregaten bei tiefen Temperaturen zeigt sich insbesondere auch in der im Vergleich zu Pseudoisocyanin-

	D (nm ² ps ⁻¹)	L_D (nm)	τ (ps)	a (nm)
77 K (3D)	0.005 ± 0.002	9 ± 2	3000	0.87
150 K (3D)	0.016 ± 0.006	17 ± 3	3000	0.87
293 K (1D)	0.36 ± 0.12	51 ± 9	3600	0.48

Tab. 4.1: Anpassungsparameter für die Lebensdauer τ (ps) und die Gitterkonstante a (nm) sowie die Anpassungsergebnisse für die Diffusionskonstante D und die mittlere Diffusionslänge L_D . Die Anpassung erfolgt für 293 K mit Gleichung 2.30 und für die beiden tieferen Temperaturen mit Gleichung 2.31. Die Diffusionslänge wird jeweils mit Gleichung 2.29 bestimmt.

Aggregaten^[21,135] sehr kleinen Delokalisierungslänge von nur 4 Monomeren. Das hier für die Analyse der Exzitonendynamik verwendete dreidimensionale, diffusionsgetriebene EEA-Modell setzt in seiner einfachsten Form eine isotrope Anordnung der Moleküle mit identischen Exzitonensprungraten in alle Richtungen voraus. Ausgehend von der in Kapitel 4.1 vorgestellten Struktur der J-Aggregate bei Raumtemperatur ([P2] und [P5]) ist eine solche isotrope Anordnung bei **PBI-1** J-Aggregaten sehr unwahrscheinlich. Eine Umwandlung der J-Aggregatketten bei Raumtemperatur in kompakte, isotrope Kristalle bei tieferen Temperaturen würde mit einer Geometrieänderung der Monomere zueinander einhergehen. Die daraus resultierende Änderung der Kopplungsenergien und die mögliche Kopplung zu weiteren Nachbarmolekülen (siehe Gleichung 2.9) würde sich anhand von spektralen Verschiebungen von Absorption und Fluoreszenz^[42,47] oder durch eine sogenannte Davydov-Aufspaltung der Absorption^[46] bemerkbar machen. Diese Effekte sind in den beim Abkühlen weitestgehend unveränderten stationären Spektren nicht zu beobachten (siehe Abb. 4.11). Daraus lässt sich schließen, dass die vorherrschende Struktur von **PBI-1** auch bei tiefen Temperaturen immer noch eindimensionale J-Aggregatketten sind, auf denen der Exzitonentransport stark anisotrop verläuft.

Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch zwischen den gemessenen Spektren und der beobachteten Exzitonendynamik bei tiefen Temperaturen ist die Ausbildung von nur sehr kleinen Agglomeraten, die aus wenigen, schwach miteinander verflochtenen Aggregatketten bestehen. Diese Hypothese wird zusätzlich durch die Beobachtung untermauert, dass die untersuchten Proben auch bei tiefen Temperaturen klar durchsichtig bleiben und es nicht zu einer für Mikrokristalle typischen, verstärkten Streuung des Anregelichtes kommt. Darüber hinaus ist die Ausbildung von kompakten Kristallen aus ungeordneten Ketten im experimentell vorgegebene Zeitfenster von nur wenigen Minuten beim Abkühlen (siehe Kapitel 3.1) sehr unwahrscheinlich. Stattdessen ist es möglich, dass sich beim schnellen Abkühlen einzelne Kontaktpunkte zwischen den Ketten herausbilden, über die die Exziton die Aggregatkette wechseln können und es so zu einer quasi-dreidimensionalen Exzitonbewegung kommt. Die Ausbildung derartiger Kontaktpunkte wurde zuvor schon bei vergleichbaren Perylenbisimid-Farbstoffen anhand der Gelbildung der Farbstofflösung bei höheren Farbstoffkonzentrationen beobachtet^[103,156].

Um die Hypothese der schwach verknüpften Aggregatketten bei tiefen Temperaturen eingehender zu untersuchen, wurde die Untersuchung der Exzitonendynamik daher in Zusammenarbeit mit Magdalena Hempel um kinetische Monte-Carlo-Simulationen erweitert.

Die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen^[139] werden für eine zweidimensionale Gitterstruktur bestehend aus 9 Einzelketten und eine dreidimensionale (3×3)-Struktur durchgeführt (siehe Abb. 4.14). In beiden Strukturen sind alle Übergangsdipolmomente der

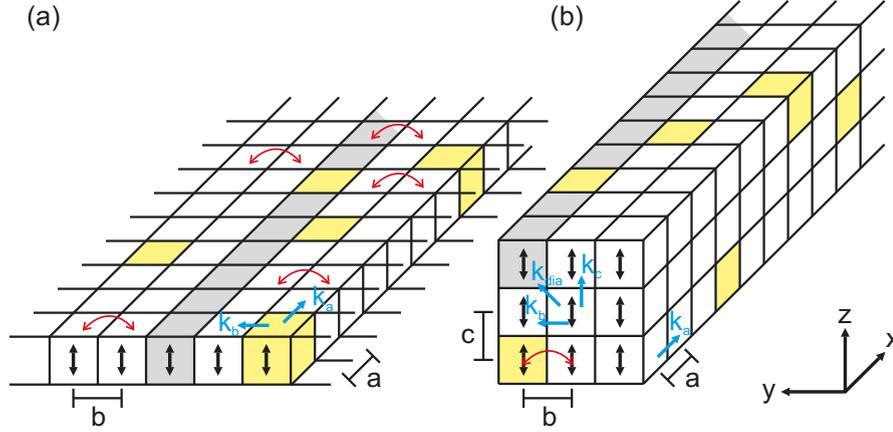


Abb. 4.14: Modellsysteme für die kinetischen Monte-Carlo Simulationen für den (a) zweidimensionalen und den (b) dreidimensionalen Fall. Die einzelnen Aggregatketten (grau markiert) sind entlang der x -Achse orientiert und eine mögliche Startkonfiguration für die Exzitonenzustände ist in gelb vorgegeben. Die Übergangsdipolmomente sind mit schwarzen und mögliche Transferstellen zwischen den Aggregaten mit roten Doppelpfeilen markiert. Die Richtungen für die in Gleichung 4.10 und 4.11 angegebenen Sprungraten sind in blau dargestellt.

Einzelmoleküle parallel orientiert und alle Moleküle haben die gleiche Übergangsenergie sowie feste Abstände a , b und c in den jeweiligen Richtungen x , y und z . Die Gitterkonstante $a = 0.48$ nm der J-Aggregatketten in x -Richtung ist aus früheren Messungen bekannt^[26]. Für die Sprünge zwischen den einzelnen Gitterplätzen wird ein Förstertransfer angenommen (siehe Kapitel 2.2). Die Sprungraten k_i für die jeweiligen Richtungen haben dann im zweidimensionalen Fall die Form

$$k_a = X \cdot \frac{1}{a^6} \quad , \quad k_b = X \cdot \frac{1}{b^6} \quad (4.10)$$

und im dreidimensionalen Fall

$$k_a = X \cdot \frac{1}{a^6} \quad , \quad k_b = X \cdot \frac{1}{b^6} \quad , \quad k_c = X \cdot \frac{4}{c^6} \quad , \quad k_{\text{dia}} = X \cdot \frac{(b^2 - 2c^2)^2}{(b^2 + c^2)^5} \quad (4.11)$$

Der Vorfaktor $X = (9000 \cdot \ln(10) \Phi_D I) / (128 \pi^5 N_A n^4 \tau_D)$ enthält alle Größen aus Försters ursprünglicher Gleichung für die Sprungrate^[83], die bei konstanter Temperatur für alle Sprungrichtungen konstant sein sollten, wie die Avogadrokonstante N_A , die Quantenausbeute des Donors Φ_D , die Exzitonenzustände τ_D , der Brechungsindex n und das aus Abbildung 4.11 bekannte spektrale Überlappintegral I . Die einzigen Größen die explizit nicht in X enthalten sind, sind die richtungsabhängigen Größen. Dabei handelt es sich zum einen um den Orientierungsfaktor der Übergangsdipolmomente zueinander, der zum Beispiel zum Faktor 4 bei der Rate k_c in Gleichung 4.11 führt, und zum anderen um den Abstand der Moleküle zueinander, der durch die Gitterkonstanten a , b und c ausgedrückt wird. Ausgehend von der Geometrie des **PBI-1** Monomers werden bei den Simulationen die Gitterkonstanten zwischen verschiedenen Aggregatketten auf $b = 2a$ und $c = 3a$ gesetzt. Die Sprungraten zwischen verschiedenen Aggregaten können so alle auf die Sprungrate entlang der einzelnen Aggregatketten k_a zurückgeführt werden. In den Simulationen

für die Messungen bei tiefen Temperaturen wird k_a als Parameter verwendet, da so zum Beispiel die Temperaturabhängigkeit des spektralen Überlapps direkt berücksichtigt werden kann. Befinden sich im Lauf der Simulation zwei Exzitonen auf demselben Gitterplatz kommt es zur Exziton-Exziton-Annihilation mit der Rate $k_{\text{anni}} = 10 \text{ ps}^{-1}$, die von Janis Aizezers anhand von Simulationen für die Messungen bei Raumtemperatur (siehe auch Kapitel 4.1) gefunden wurde [P1]. Dabei bleibt ein Exziton auf dem Gitterplatz erhalten. Zusätzlich können die Exzitonen mit der temperaturabhängigen Rate $k_{\text{rad}} = 1/\tau$ (siehe Tabelle 4.1) strahlend zerfallen. Um die Stärke der Vernetzung der Aggregatketten untereinander untersuchen zu können, wird darüber hinaus ein Vernetzungsparameter B eingeführt, der angibt, wie viele der maximal möglichen Interaggregattransferstellen (rote Doppelpfeile in Abb. 4.14) für die Exzitonen passierbar sind. Die Position dieser Transferstellen und die Ausgangsverteilung der Exzitonen werden für jeden Monte-Carlo-Lauf neu zufällig bestimmt. Für jede in dieser Arbeit vorgestellte Monte-Carlo-Simulation wurden 10^4 Läufe durchgeführt, um Konvergenz zu erreichen.

In einem ersten Schritt konnte Janis Aizezers den in den transienten Spektren bei Raumtemperatur beobachteten Exzitonazerfall auf den eindimensionalen Aggregatketten mithilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen reproduzieren (siehe auch Kapitel 4.1). Der Wert der dabei ermittelten Sprungrate entlang der Aggregatketten von $k_a = 2.5 \text{ ps}^{-1}$ [P1] entspricht nach Gleichung 2.29 einer Diffusionskonstanten von $D_{1D} = 0.288 \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$, die gut mit dem Wert aus dem eindimensionalen, diffusionsgetriebenen EEA-Modell übereinstimmt (siehe Tabelle 4.1). Für die Simulationen bei tieferen Temperaturen wird daher die Sprungrate $k_a = 2.5 \text{ ps}^{-1}$ als Startparameter verwendet. Darüber hinaus konnte Janis zeigen, dass die Exzitonazerfalldynamik in den Monte-Carlo-Simulationen bei kleinen Kettenlängen unter 80 Monomeren deutlich von der gemessenen Dynamik abweicht (siehe Abb. 4.5). Für die Simulationen bei tieferen Temperaturen wird daher sowohl für das zweidimensionale als auch für das dreidimensionale Modellsystem eine Kettenlänge von 200 Monomeren verwendet.

Abbildung 4.15 zeigt kinetische Monte-Carlo-Simulationen für verschiedene Sprungraten k_a und Verknüpfungsverhältnisse B zusammen mit den gemessenen Exzitonendichten bei 150 K und 77 K. Das Einführen der Verknüpfungspunkte zwischen den Ketten führt bei konstanter Sprungrate in beiden Modellsystemen zu einer Beschleunigung des Exzitonazerfalls im Vergleich zum rein eindimensionalen Modell (schwarz gestrichelt). Bei den Simulationen für 150 K zeigt sich die beste Übereinstimmung mit den Messergebnissen bei einer Sprungrate von $k_a = 2.25 \text{ ps}^{-1}$ und einem moderaten Verknüpfungsverhältnis von 56 % im zweidimensionalen und 28 % im dreidimensionalen Fall. Für beide Modellsysteme ergibt sich bei diesen Werten für den Vernetzungsparameter B die gleiche Zahl an Verbindungsstellen pro Volumenelement zwischen den Aggregatketten, da es insgesamt im dreidimensionalen Fall deutlich mehr mögliche Sprungstellen gibt. Es ist demnach kein qualitativer Unterschied zwischen dem zweidimensionalen und dem dreidimensionalen Modell erkennbar. Die Exzitonendynamik auf den **PBI-1** Aggregaten bei 150 K lässt sich folglich mit schwach verknüpften, für sich genommen eindimensionalen Aggregatketten beschreiben. Dieses Ergebnis der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen ist im Einklang mit der im Vergleich zur Raumtemperaturmessung unveränderten spektralen Signatur der **PBI-1** Aggregate bei tiefen Temperaturen. Die optischen Eigenschaften sind auch bei 150 K immer noch durch die eindimensionalen Aggregatketten bestimmt, da die schwache, nur lokal vorhandene Kopplung zwischen den Aggregatsträngen die Spektren nicht beeinflusst. Es müssen im Gegensatz zum zuvor vorgestellten isotrop gemittelten

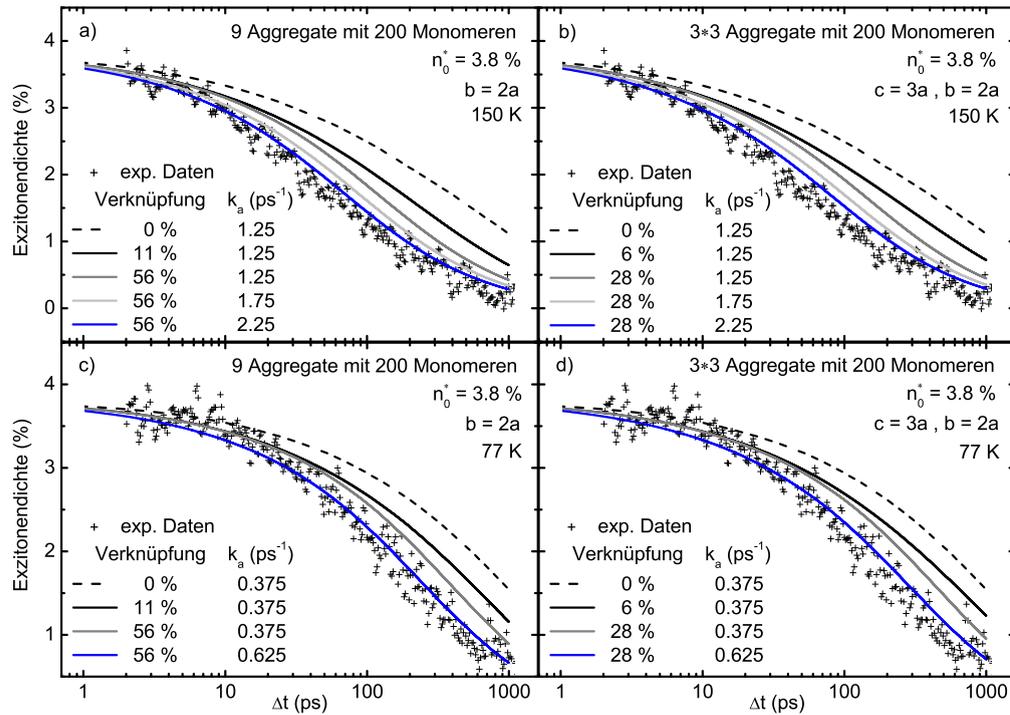


Abb. 4.15: Monte-Carlo Simulationen für den Exzitonenzerfall auf **PBI-1** J-Aggregaten bei einer Anregungsdichte von $n_0^* = 3.8\%$ für ein zweidimensionales (a, c) und ein dreidimensionales (b, d) Molekülgitter mit unterschiedlichen Sprungraten und Verknüpfungsverhältnissen [P6]. Zusätzlich sind Messdaten mit der gleichen Anregungsdichte für 150 K (a, b) und 77 K (c, d) dargestellt.

Diffusionsmodell (nach Gl. 2.31 in Abb. 4.13) keine makroskopisch ausgedehnten dreidimensionalen Strukturen vorausgesetzt werden.

Die Sprungrate entlang der Aggregatketten ist entsprechend den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen bei 150 K mit 2.25 ps^{-1} nur wenig kleiner als bei Raumtemperatur mit 2.5 ps^{-1} . Die beobachtete stark verlangsamte Exzitonenmobilität beim isotrop gemittelten Modell im Vergleich zur Raumtemperaturmessung (siehe Tabelle 4.1) wird demnach höchstwahrscheinlich nicht durch statische Energiebarrieren innerhalb einzelner Aggregatketten hervorgerufen. Stattdessen führen die sehr kleinen Inter-Aggregat-Transferraten (z.B. $k_b = k_a/2^6 = 0.035\text{ ps}^{-1}$) und die begrenzte Anzahl der Transferstellen zu einem stark anisotropen Diffusionsverhalten und einer kleinen gemittelten Diffusionskonstanten. Eine ähnliche, stark anisotrope Exzitondiffusion wurde schon zuvor für andere molekulare Aggregate beobachtet^[116,157].

Mithilfe der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen ist es also möglich, ein deutlich detaillierteres Bild der Exzitonenmigration auf den molekularen Aggregaten als mit dem isotrop gemittelten Diffusionsmodell zu erhalten. Allerdings bleibt auch hier der Einfluss der Delokalisierung des Exzitons über mehrere Monomere unberücksichtigt. Gerade beim Inter-Aggregat-Transfer kann es jedoch durch die Delokalisierung bei kleinen Abständen R zwischen den Aggregatketten zu Abweichungen vom klassischen Förstertransfer kommen. Ist der Abstand, wie in den Simulationen gewählt, mit $R = b = 2a$ vergleichbar zu der die Delokalisierungslänge über 2 oder 4 Monomere, kann es nach^[158] durch die kohärente Kopplung der Übergangsdipolmomente in beiden Aggregatketten zu einer Erhöhung der

Inter-Aggregat-Transferrate kommen. Wird nur der niedrigste Exzitonenzustand ($k = 1$, siehe Kapitel 2.1.1) berücksichtigt, kann die veränderte Transferrate k^* über

$$k^* = \left(\frac{2}{Na^2R} - \frac{2}{Na^2\sqrt{R^2 + N^2a^2}} \right)^2 \quad (4.12)$$

berechnet werden^[158]. Bei einer Delokalisierungslänge N über 2 oder 4 Monomere ergibt sich nach Gleichung 4.12 eine Erhöhung der Inter-Aggregat-Transferrate um einen Faktor 1.4 oder 1.2 im Vergleich zum einfachen Förstertransfer. Diese nicht berücksichtigte, leichte Erhöhung der Transferraten zwischen den Aggregatketten durch die Exzitonendelokalisierung kann in den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen zu einer Überschätzung des Verknüpfungsverhältnisses B um den gleichen Faktor führen. Das heißt, dass die tatsächliche Verknüpfung der Aggregatketten bei Berücksichtigung der kohärenten Kopplung zwischen den Aggregatketten noch schwächer ausgeprägt ist als die Simulationen vermuten lassen. Dieses Ergebnis untermauert das bisherige Bild von nur lose verknüpften eindimensionalen Aggregatketten auch bei tiefen Temperaturen.

Für die Simulationen bei 77 K (siehe Abb. 4.15 unten) werden dieselben Verknüpfungsverhältnisse B wie bei 150 K verwendet, so dass k_a als einziger freier Parameter übrig bleibt. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da jede Messreihe bei 77 K startet (siehe Kapitel 3.1) und weitere Strukturwechsel der Aggregate in der festen Phase des Lösungsmittels MCH bis zum Schmelzpunkt knapp unterhalb von 150 K sehr unwahrscheinlich sind. Die beste Übereinstimmung der Simulationen mit den gemessenen Exzitonendichten zeigt sich bei einer Sprungrate von $k_a = 0.625 \text{ ps}^{-1}$. Beim gewählten Modell bedeutet das, dass sich beim Abkühlen von 150 K auf 77 K sämtliche Sprungraten um den Faktor $k_a(77 \text{ K})/k_a(150 \text{ K}) = 0.28$ reduzieren. Dieses Absinken der Sprungraten beim Kühlen korreliert sehr gut mit dem Rückgang des spektralen Überlappintegrals zwischen Donorfluoreszenz und Akzeptorabsorption $I(77 \text{ K})/I(150 \text{ K}) = 0.37$ (siehe Abb. 4.11b) und der Reduzierung der isotrop gemittelten Diffusionskonstante D_{3D} (siehe Tabelle 4.1) um einen vergleichbar großen Faktor. Die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen reproduzieren demnach das zuvor anhand des isotrop gemittelten Diffusionsmodells gefundene Bild für die Exzitonemigration bei tiefen Temperaturen. Während die Struktur der Aggregate und damit auch die große statische Unordnung im Bereich zwischen 150 K und 77 K weitestgehend unverändert bleiben, führt das Absinken der mittleren thermischen Energie zu einem Rückgang der Exzitonemobilität, da die thermischen Fluktuationen der Übergangsenergien an den einzelnen Gitterplätzen seltener zur Überwindung der statischen Energiebarrieren ausreichen.

Um einen besseren Vergleich zwischen den Ergebnissen der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen und den Diffusionskonstanten D_{3D} aus dem isotrop gemittelten EEA-Modell zu erhalten, kann aus den Sprungraten für die einzelnen Raumrichtungen ein Diffusionstensor^[159] konstruiert werden. Die Determinante eines solchen Diffusionstensors D_{det} sollte dann der isotrop gemittelten Diffusionskonstante entsprechen. Vernachlässigt man diagonale Sprünge (siehe Gleichung 4.11) kann D_{det} über

$$\begin{aligned} D_{\text{det}} &= \det \begin{pmatrix} 0.5 \cdot k_a a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 \cdot k_b b^2 \cdot B & 0 \\ 0 & 0 & 0.5 \cdot k_c c^2 \cdot B \end{pmatrix} \\ &= 0.5 \cdot \sqrt[3]{B^2 \cdot k_a k_b k_c \cdot a^2 b^2 c^2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

	k_a (ps ⁻¹)	$k_a(T)/k_a(293\text{ K})$	$I(T)/I(293\text{ K})$
293 K	3.1	1	1
150 K	2.2	0.72	0.71
77 K	0.70	0.22	0.26

Tab. 4.2: Temperaturabhängigkeit der Sprungrate entlang der Aggregatketten k_a berechnet nach Gleichung 4.13. Zusätzlich ist die relative Änderung der Sprungrate und die relative Änderung des spektralen Überlappintegrals I beim Abkühlen mit dargestellt.

berechnet werden. Verwendet man das Verknüpfungsverhältnis $B = 28\%$ für den dreidimensionalen Fall, ergeben sich für die am besten passenden Sprungraten aus den kinetischen Monte-Carlo-Simulationen die Diffusionskonstanten $D_{\text{det}}(150\text{ K}) = 0.016\text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$ und $D_{\text{det}}(77\text{ K}) = 0.004\text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$. Diese Werte sind nahezu identisch mit den Diffusionskonstanten $D_{3\text{D}}$, die mit dem isotrop gemittelten Modell bestimmt wurden (siehe Tabelle 4.1). Die gute Übereinstimmung zeigt, dass beide Analysemethoden miteinander konsistent sind und vergleichbare Resultate liefern. Dadurch wird das Ergebnis der Monte-Carlo-Simulationen, dass die **PBI-1** J-Aggregate bei tiefen Temperaturen als schwach verknüpfte Ketten vorliegen zusätzlich untermauert.

Es ist darüber hinaus möglich, die Ergebnisse beider Modelle miteinander zu kombinieren, um die eindimensionale Exzitonbewegung bei Raumtemperatur mit der dreidimensionalen Bewegung bei tieferen Temperaturen direkt vergleichen zu können. Dazu wird die Sprungrate entlang der Aggregatketten k_a für beide Fälle aus den mit den EEA-Modellen gewonnenen Diffusionskonstanten (siehe Tabelle 4.1) berechnet. Im eindimensionalen Fall folgt die Sprungrate direkt aus Gleichung 2.28 mit $k_a = 2D_{1\text{D}}/a^2$. Für die dreidimensionale Diffusion kann die Sprungrate mithilfe von Gleichung 4.13 und den für die Simulationen gemachten Annahmen $b = 2a$ und $c = 3a$ über $k_a = 2D_{3\text{D}}/(a^2\sqrt[3]{324 \cdot B^2})$ mit $B = 28\%$ berechnet werden. Die Ergebnisse für die auf diese Art berechneten Sprungraten sind in Tabelle 4.2 zusammen mit der temperaturabhängigen relativen Änderung des spektralen Überlappintegrals I (aus Abb. 4.11) dargestellt. Es zeigt sich, dass das Absinken der Sprungrate entlang der Aggregatketten beim Abkühlen exakt dem Rückgang des spektralen Überlappintegrals folgt. Demnach kann der Exzitonentransport auf den **PBI-1** J-Aggregaten im gesamten untersuchten Temperaturregime vollständig anhand eines inkohärenten, diffusiven Sprungtransfers auf Grundlage des Förstermodells (siehe unter anderem Gleichung 2.24) beschrieben werden.

Gerade bei sehr tiefen Temperaturen wird für molekulare Aggregate häufig ein Übergang vom inkohärenten in das kohärente, bandartige Exzitonentransportregime vorausgesagt^[160] (siehe Kapitel 2.2). Bei den hier untersuchten Anregungsdichten (7.5 % und 3.8 %) haben die Exziton direkt nach der Anregung einen mittleren Abstand von 25 beziehungsweise 13 Monomereinheiten. Bei einer Delokalisierungslänge von 2 bis 4 Monomereinheiten müsste ein Exziton demnach zuerst mehrere inkohärente Sprünge auf der 100 fs-Zeitskala ausführen um die Reichweite eines weiteren Exzitons zu gelangen. Die elektronische Kohärenz auf molekularen Aggregaten zerfällt typischerweise auf der gleichen Zeitskala^[157,161]. Es ist deshalb sinnvoll anzunehmen, dass kohärenter Transport bei den hier gezeigten Messungen an **PBI-1** J-Aggregaten keine Rolle spielt.

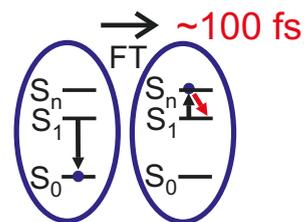
Anhand der Messungen bei tiefen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass sich der

Exzitonentransport auf den **PBI-1** J-Aggregaten beim Abkühlen deutlich verlangsamt. Dieser Mobilitätsrückgang konnte in Übereinstimmung mit dem Absinken des spektralen Überlappintegrals vollständig durch inkohärente Diffusion auf Grundlage des Förstermodells beschrieben werden. Durch die große statische Unordnung in den Aggregaten ist es den Exzitonen bei tiefen Temperaturen und damit verringerter thermischer Energie nur sehr schwer möglich die statischen Energiebarrieren zu überwinden. Ein sogenanntes *self-trapping* der Exzitonen, wie es vom Beispiel für Pseudoisocyanin-J-Aggregate beobachtet wird^[162] kann hier sowohl anhand der Spektren, als auch anhand der Dynamikanalyse ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus wurde ein Wechsel der Dimensionalität des Exzitonentransports von einer Dimension bei Raumtemperatur auf drei Dimensionen bei tieferen Temperaturen beobachtet. Anhand von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass dieser Wechsel der Transportdimensionalität durch die lose Vernetzung der einzelnen Aggregatketten erklärt werden kann. Eine derartige lose Verknüpfung einzelner Aggregatketten wird häufig bei gelbildenden Farbstofflösungen, dort allerdings erst bei wesentlich höheren Konzentrationen beobachtet^[163]. Der dreidimensionale Exzitonentransport bei tiefen Temperaturen ist durch die lose Vernetzung räumlich stark anisotrop und erfolgt wie bei Raumtemperatur vorzugsweise entlang der Aggregatketten. Dieses Ergebnis ist vor allem im Hinblick auf den häufig dokumentierten^[17,18], ineffizienten, ungerichteten Energietransport in organischen Solarzellen interessant. Es zeigt sich für **PBI-1** durch die umfassende Analyse der zeitaufgelösten und stationären Spektren, dass auch ein oberflächlich betrachtet langsamer, ungerichteter Transport in drei Dimensionen eine schnelle, effiziente Vorzugsrichtung aufweisen kann. Für die korrekte Charakterisierung der Energietransporteigenschaften eines organischen Halbleiters ist es daher sehr sinnvoll, nach Möglichkeit alle spektralen und dynamischen Informationen zu nutzen und miteinander in Verbindung zu setzen.

5 Multiexzitonendynamik und hochangeregte Zustände

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss der dynamischen Unordnung auf die Exzitonemobilität in den **PBI-1** J-Aggregaten untersucht. Hierfür wurde ausgenutzt, dass es in den Aggregaten bei hohen Anregungsdichten zur Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) kommt. Die dabei auftretenden charakteristischen Änderungen der Exzitonenzfallsdynamik konnten mithilfe eines diffusionsgetriebenen EEA-Modells reproduziert werden. So war es möglich, anhand der transienten Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die temperaturabhängigen Änderungen der Exzitonemobilität und sogar der Aggregatstruktur zu ziehen.



Das für die Anpassung verwendete EEA-Modell (siehe Kapitel 2.2) setzt voraus, dass die Lebensdauer des bei der Annihilation zwischenzeitlich besetzten, hoch angeregten S_n -Zustands vernachlässigbar klein im Vergleich zur inkohärenten Exzitonensprungzeit $\tau_{\text{hopp}} = 1/k_{\text{hopp}}$ ist^[16]. Im Fall von **PBI-1** J-Aggregaten konnte Janis Aizezers mithilfe kinetischer Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass die beobachtete Dynamik gut wiedergegeben wird, wenn die Population des S_n -Zustands innerhalb von 100 fs oder schneller zurück in den S_1 -Zustand relaxiert [P1]. Die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmte Exzitonensprungzeit von (320 ± 110) fs bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 4.1) ist signifikant größer und rechtfertigt die Verwendung des EEA-Modells.

Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich jedoch keine Informationen über den Charakter des S_n -Zustands und die außergewöhnlich schnelle Relaxation zurück in den S_1 -Zustand gewinnen. Dabei steht die Frage im Raum, ob und welche Zwischenzustände bei dieser Relaxation durchlaufen werden und ob es sich bei diesen Zuständen um lokalisierte Monomerezustände oder delokalisierte Exzitonenzustände handelt. In bisherigen Veröffentlichungen zeigt sich ein uneinheitliches Bild zu dieser Fragestellung^[36,37,164–167]. Insbesondere ist ungeklärt, in wie weit Multiexzitonenzustände eine Rolle spielen^[34].

Im Abschnitt 5.1 dieses Kapitels wird daher zunächst die Zerfallsdynamik des Zweisexzitonenzustands in **PBI-1** J-Aggregaten untersucht. Die Population im Zweisexzitonenzustand wird dabei im Rahmen der Anrege-Abfrage-Spektroskopie mithilfe von Zweiphotonenabsorption erzeugt. Die Populationsdynamik wird dann unter Verwendung verschiedener Ratenmodelle mit einer globalen Anpassungsroutine untersucht.

Im Abschnitt 5.2 werden die durch die Aggregation hervorgerufenen Änderungen in der Zerfallsdynamik höherer elektronischer Zustände untersucht. Hierzu wird der Zerfall des S_2 -Zustands in den S_1 -Zustand an transienten Absorptionsspektren für **PBI-1** J-Aggregate und Monomere ausgewertet. Abschließend wird diskutiert, in wie weit die untersuchten Zustände als Transferschritte in der Exziton-Exziton-Annihilation involviert sein können.

5.1 Optische Population von Multiexzitonenzuständen

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann der Zweisexzitonenzustand nur indirekt durch Zwei-Photonen-Absorption bevölkert werden^[34,57]. Um die dafür nötigen hohen

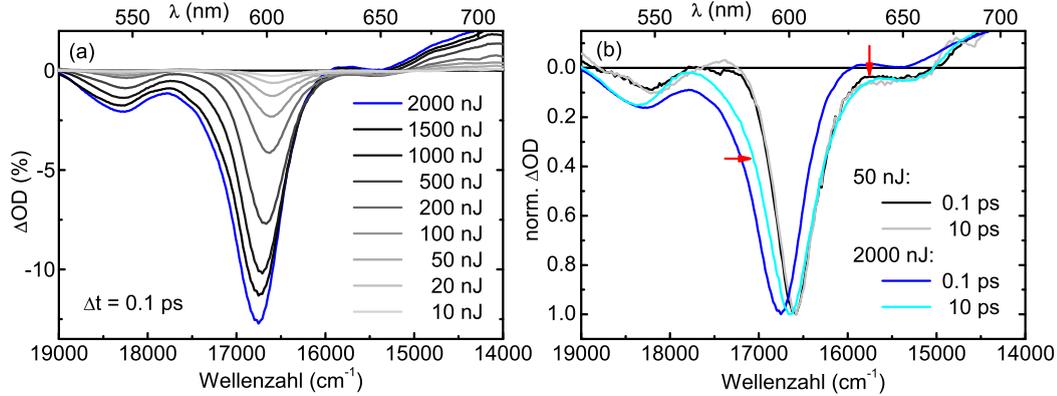


Abb. 5.1: (a) Transiente Absorptionsspektren von 0.09 mM **PBI-1** in MCH bei einer Verzögerungszeit von 100 fs für unterschiedliche Anregeenergien. (b) Vergleich der Zeitentwicklung des normierten transienten Absorptionsspektrums bei hohen (blau) und niedrigen (schwarz/grau) Anregeenergien. Die roten Pfeile markieren die auffälligsten Änderungen bei hohen Energien.

Anregeenergien experimentell zur Verfügung stellen zu können, sind im Vergleich zu den bisher vorgestellten Messungen einige Änderungen am Aufbau für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.2) nötig. So wird unter anderem der Pulshaper zur zeitlichen Pulskomprimierung wegen zu hoher Energieverluste durch einen Brewster-Prismenkompressor^[130] ersetzt. Zusätzlich wird die Zentralwellenlänge des Anregepulses mit dem NOPA auf das niederenergetische Maximum der J-Aggregat-Absorption von **PBI-1** bei 600 nm eingestellt. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass die zu erwartende ultraschnelle Relaxationsdynamik des Zweixzitonenzustands von der Schwingungsrelaxation im Einexzitonenzustand überlagert wird. Auf diese Weise können am Probeort Anregeenergien von bis zu 2000 nJ bei einer Pulslänge von 35 fs erreicht werden. Bei einem Radius des Anregestrahlbündels von 140 μm ergibt sich daraus eine mittlere Leistungsdichte am Probeort von $9.3 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$.

Abbildung 5.1a zeigt die transienten Absorptionsspektren von 0.09 mM **PBI-1** in MCH 100 fs nach der Anregung für verschiedene Anregeenergien. Es ist erkennbar, dass sich das durch Ausbleichen des Grundzustands (GSB) und stimulierte Emission (SE) hervorgerufene Maximum der transienten Spektren (siehe Kapitel 3.2) bei steigender Energie zu höheren Wellenzahlen ins Blaue verschiebt. Zusätzlich gewinnt der Beitrag des GSB bei etwa 17500 cm^{-1} an Intensität so dass die spektrale Form des GSB bei hohen Anregeenergien mehr und mehr dem Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur (siehe Abb. 2.11) gleicht. In den zuvor vorgestellten Messungen bei tiefen Temperaturen (siehe Kapitel 4.2) war zu erkennen, dass der negative GSB-Beitrag an dieser spektralen Position normalerweise von der positiven Absorption vom Ein- in den Zweixzitonenzustand (ESA) überlagert wird (^[29], siehe auch Abbildung 5.3). Die summierte Änderung der optischen Dichte beträgt deshalb an dieser Stelle bei niedrigen Anregungsdichten nahezu Null. Das Ansteigen dieses GSB-Beitrags bei hohen Anregungsdichten lässt demnach eine verminderte Absorption in den Zweixzitonenzustand im Vergleich zu Messungen bei niedrigen Anregungsdichten vermuten. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Rückgang der Absorption ist eine schon vorhandene Population im Zweixzitonenzustand, die durch den Anregungspuls erzeugt wurde. Die spektralen Signaturen für die Absorption vom Ein- in den Zweixzitonenzustand in transienten Absorptionmessungen

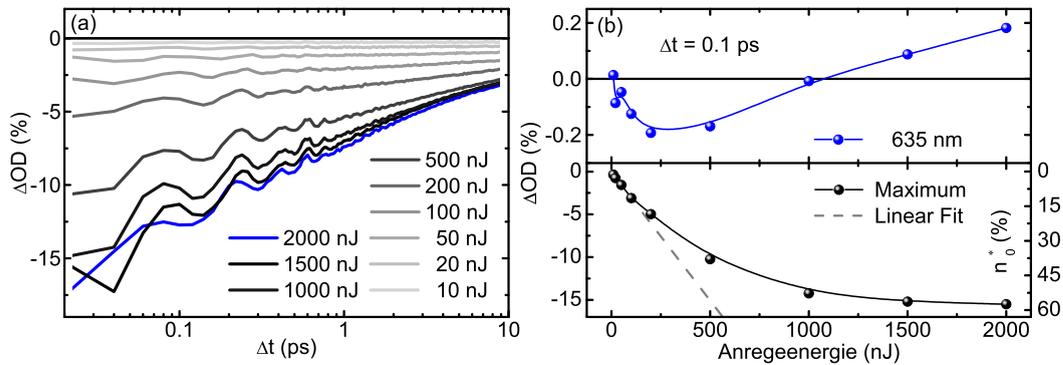


Abb. 5.2: (a) Zeitentwicklung der Messungen aus Bild 5.1 am jeweiligen Maximum im transienten Absorptionsspektrum. (b) Maximum des transienten Absorptionsspektrums (schwarz) der Messungen aus Bild 5.1 und ein repräsentativer Wert aus dem Bereich der stimulierten Emission (blau) bei einer Verzögerungszeit von 100 fs. Die vollen Linien dienen als optische Führung. Die rechte Achse für die Exzitonendichte n_0^* wurde aus dem linearen Fit (grau gestrichelt) für die vier niedrigsten Anregungsenergien gewonnen.

sind allgemein bekannt und werden häufig diskutiert^[29,34,57,58,168]. Bisher fehlt jedoch meines Wissens nach die Beobachtung einer direkten Population des Zweixzitonenzustands. Die hier vorliegende Arbeit dokumentiert demnach erstmalig die Dynamik des Zweixzitonenzustands in molekularen Aggregaten [P3].

Die spektralen Veränderungen der transienten Absorption bei hohen Anregungsenergien sind anhand der normierten Spektren in Abbildung 5.1b noch deutlicher erkennbar. Zusätzlich zur Änderung des GSB-Beitrags auf der blauen Flanke des Hauptmaximums lässt sich bei hohen Anregungsenergien (blau) und kurzen Verzögerungszeiten ein Vorzeichenwechsel des SE-Beitrags bei etwa $635 \text{ nm} \hat{=} 15750 \text{ cm}^{-1}$ erkennen, der bei niedrigen Anregungsenergien nicht auftaucht. Schon bei einer Verzögerungszeit von 10 ps verschwindet dieser Unterschied und die SE-Beiträge gleichen sich für alle Anregungsenergien. In Abbildung 5.2b ist die Abhängigkeit der Signalintensität der stimulierten Emission (blau) von der Anregungsenergie detaillierter dargestellt. Der negative Beitrag der stimulierten Emission steigt zunächst annähernd linear mit der Anregungsenergie an. Ab etwa 250 nJ ist kein weiterer Anstieg erkennbar. Stattdessen nähert sich der Beitrag wieder der Nulllinie und steigt danach annähernd linear in den positiven Bereich. Wegen der starken Intensitätsabhängigkeit kann auch diese spektrale Änderung der Populierung des Zweixzitonenzustands zugeschrieben werden.

Die spektralen Änderungen der transienten Spektren der **PBI-1** J-Aggregate bei hohen Anregungsenergien können anhand des einfachen in Abbildung 5.3 dargestellten Energieniveauschemas für ein Dimer verstanden werden. Bei niedrigen Anregungsenergien und überwiegender Population im Einexzitonenzustand setzt sich das transiente Absorptionsspektrum aus negativen Beiträgen der stimulierten Emission (SE) und des Grundzustandsausbleichens (GSB) sowie positiven Beiträgen der Absorption des Einexzitonenzustands (ESA) zusammen. Die ESA-Komponente besteht dabei aus einem Beitrag für die Absorption in höhere Monomierzustände im langwelligen Spektralbereich und dem Beitrag der Absorption in den Zweixzitonenzustand im kurzwelligen Spektralbereich, der die GSB-Komponente teilweise überlagert^[29]. Bei hohen Anregungsenergien und

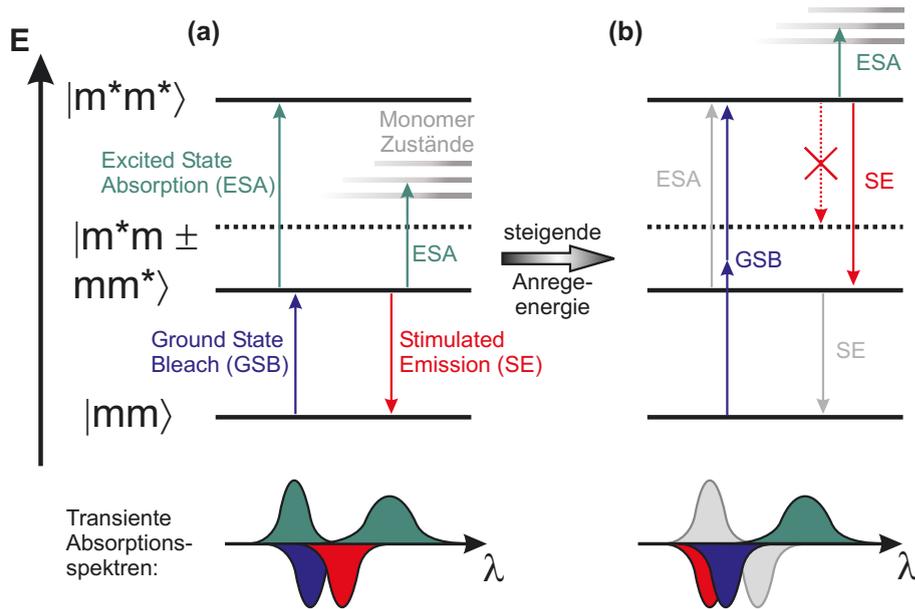


Abb. 5.3: Energieschema für die Beiträge zum transienten Absorptionsspektrum bei Besetzung des Einexzitonenzustands (a) und bei Besetzung des Zweiexzitonenzustands (b). Die im Vergleich zum Schema (a) fehlenden Übergänge sind in (b) in grau dargestellt.

der damit verbundenen Besetzung von Zweiexzitonenzuständen bleibt der GSB-Beitrag unverändert. Setzt man voraus, dass bei J-artigen Aggregaten der Großteil der Oszillatorstärke des Einexzitonenzustands an der unteren Bandkante liegt (^[34], siehe auch Kapitel 2.1.1), tritt die stimulierte Emission vom Zweiexzitonenzustand in den Einexzitonenzustand mit umgekehrten Vorzeichen an die Stelle der kurzwelligen ESA-Komponente des Einexzitonenzustands. Bei zunehmender Besetzung des Zweiexzitonenzustands verliert daher die positive ESA-Komponente im kurzwelligen Spektralbereich an Intensität und wird gleichzeitig von einer zusätzlichen negativen SE-Komponente überlagert. Das transiente Absorptionssignal an dieser Stelle liegt deshalb bei steigender Anregungsdichte nicht mehr nahe bei Null, sondern gewinnt an Intensität im negativen Bereich.

Die Kopplung an hochangeregte Monomerzustände ist sowohl aus dem Einexzitonenzustand als auch aus dem Zweiexzitonenzustand möglich. Geht man davon aus, dass die Absorption in Monomerzustände aus den beiden Exzitonenspezies vergleichbare spektrale Signaturen verursacht, tragen beide Exzitonenspezies additiv zur langwelligen ESA-Komponente bei. Der Beitrag der stimulierten Emission im langwelligen Bereich wird jedoch nur vom Einexzitonenzustand verursacht. Bei steigender Anregungsdichte steigt daher der langwellige ESA-Beitrag konstant an, während die SE-Komponente in diesem Bereich in Sättigung geht und stagniert. Im resultierenden transienten Absorptionsspektrum ist deshalb bei hohen Anregungsdichten der Vorzeichenwechsel in diesem Spektralbereich sichtbar.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 4.2 vorgestellten transienten Absorptionmessungen gibt es in den hier gezeigten Messdaten spektral überlappende Signaturen von zwei verschiedenen Exzitonenspezies. Die Analyse der Exzitonendynamik wie zuvor anhand der über die Wellenlänge integrierten transienten Spektren ist deshalb nicht möglich, da unbekannt ist, wie groß die Beiträge der beiden Spezies bei den jeweiligen Wellenlängen sind. Die

Untersuchung der Exzitonendynamik erfolgt deshalb anhand einer globalen Anpassung für das gesamte transiente Absorptionsspektrum. Dabei soll vor allem der Frage nachgegangen werden, in welcher Form der Zweisexzitonenzustand und der Einexzitonenzustand miteinander gekoppelt sind.

Bei einer globalen Anpassung wird davon ausgegangen, dass sich das transiente Spektrum aus den Beiträgen verschiedener Spezies zusammensetzt, die jeweils eine voneinander verschiedene Dynamik $F_i(t)$ aufweisen. Aus den zeitabhängigen Beiträgen der einzelnen Spezies wird für die Anpassung additiv eine Modellfunktion $\mathbf{M}(\lambda, t)$ konstruiert. Dazu werden zeitunabhängige Amplitudenspektren $A_i(\lambda)$ verwendet, die die spektralen Änderungen beim Übergang von einer Spezies zur nächsten wiedergeben sollen. Für eine Messung $\mathbf{S}(\lambda, t)$ mit m Wellenlängen- und n Zeitpunkten wird also bei der globalen Anpassung durch Minimierung der Summe der quadratischen Abweichungen nach der $m \times n$ -Modellmatrix $\mathbf{M}(\lambda, t) = \mathbf{A}(\lambda) \cdot \mathbf{F}^T(t)$ gesucht, die die Messung am besten wiedergibt. Bei k verschiedenen Spezies gilt dabei:

$$\mathbf{A}(\lambda) = \begin{pmatrix} A_1(\lambda_1) & \cdots & A_k(\lambda_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_1(\lambda_m) & \cdots & A_k(\lambda_m) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{F}(t) = \begin{pmatrix} F_1(t_1) & \cdots & F_k(t_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ F_1(t_n) & \cdots & F_k(t_n) \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Der einfachste Ansatz für die Modellfunktion ist eine Summe von Exponentialfunktionen. Dafür muss vorausgesetzt werden, dass sich die Populationsdynamik der verschiedenen Spezies als lineares Differentialgleichungssystem darstellen lässt. In der Fachliteratur wird dabei häufig zwischen zwei verschiedenen Ansätzen unterschieden^[36,169]. Im ersten Fall wird eine Summe von voneinander unabhängigen spektralen Komponenten verwendet, die jeweils mono-exponentiell zerfallen. Die zugehörigen Amplitudenspektren $\mathbf{A}(\lambda)$ werden hier als zerfalls-assoziierte Differenzspektren (DADS, von engl. *decay-associated difference spectra*) bezeichnet. Im zweiten Fall wird ein sequentieller Populationstransfer von einer Spezies zur nächsten Spezies angenommen. Die anhand dieses Modells gewonnenen Amplitudenspektren werden als entwicklungs-assoziierte Differenzspektren (EADS, von engl. *evolution-associated difference spectra*) bezeichnet. In beiden Fällen ist das lineare Differentialgleichungssystem für beliebig viele Spezies analytisch lösbar.

Bei der globalen Analyse der in diesem Kapitel diskutierten Messungen an **PBI-1** wird in einem ersten Schritt das bisher für niedrige Anregungsdichten verwendete diffusionsgetriebene Exziton-Exziton-Annihilationsmodell verwendet. Dabei wird zunächst nur die Dichte im Einexzitonenzustand $n(t)$ berücksichtigt. Die zugehörige Ratengleichung für die eindimensionale Diffusion ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2.27 in Gleichung 2.26^[16]

$$\dot{n}(t) = -\frac{n(t)}{\tau} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t}} n(t)^2 \quad (5.2)$$

Die analytische Lösung dieser nicht-linearen Differentialgleichung ist aus den vorherigen Kapiteln bekannt (siehe Gleichung 2.30). In den folgenden Schritten (siehe weiter unten) soll diesem Modell eine Beschreibung des Zweisexzitonenzustands hinzugefügt werden. Das entstehende nicht-lineare Differentialgleichungssystem (siehe Gleichungen 5.4 und 5.5) ist dann analytisch nicht mehr lösbar. Die Modellwerte für die jeweilige Speziespopulation können jedoch für jeden Zeitschritt durch numerische Integration aus dem Differentialgleichungssystem gewonnen werden. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen globalen Anpassungen in diesem Kapitel sicherzustellen, wird die Methode der numerischen Inte-

gration deshalb auch schon für die Modellierung des Einexzitonmodells ohne Zweiexzitonpopulation in Gleichung 5.2 verwendet. Der numerische Integrationschritt für die zeitabhängige Einexzitonendichte $n(t)$ hat hierbei die Form

$$n(t_{i+1}) = n(t_i) - \frac{n(t_i)}{\tau} \cdot (t_{i+1} - t_i) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t_i}} n(t_i)^2 \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad (5.3)$$

mit $t_{i+1} > t_i$. Die Moleküldichte in der Probe $N_0 = 5.42 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-3}$, die Gitterkonstante $a = 0.48 \text{ nm}$ und die Lebensdauer $\tau = 3600 \text{ ps}$ sind dabei bekannt. In Abbildung 5.2a und im unteren Teil von Abbildung 5.2b ist erkennbar, dass es bei hohen Anregungsenergien neben der Besetzung des Zweiexzitonenzustands zusätzlich zur Sättigung des Einexzitonenzustands kommt. Die in Kapitel 3.2 vorgestellte Gleichung 3.2 für die Anfangsexzitonendichte ist nur für kleine Dichten gültig und kann derartige Sättigungseffekte nicht wiedergeben. Um für die Analyse der Populationsdynamik dennoch einen Startwert für die Einexzitonendichte $n_0^* = n(t=0)$ vorgeben zu können, wird die maximale Änderung der optischen Dichte am Zeitnullpunkt als Maß für die Exzitonendichte verwendet. Der dazu verwendete Umrechnungsfaktor wird durch eine lineare Anpassung (gestrichelt in Abb. 5.2b) bei kleinen Anregungsenergien bis 100 nJ an die nach Gleichung 3.2 bestimmten Exzitonendichten gewonnen. Die auf diese Weise bestimmten Anregungsdichten im Einexzitonenzustand $n_0^{(\text{lin})}$ sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Bei der höchsten verwendeten Anregungspulsenergie von 2000 nJ befinden sich entsprechend dieser Anpassung knapp über die Hälfte der **PBI-1** Moleküle im Abfragevolumen im Einexzitonenzustand.

Bei der globalen Anpassung wird die Anfangsexzitonendichte im Einexzitonenzustand $n_0^{(\text{lin})}$ bei den niedrigsten Anregungsenergien als fester Parameter vorgegeben, so dass hier die Diffusionskonstante D_{1D} als einziger freier Parameter verbleibt. Bei höheren Anregungsenergien wird dann die bei niedrigen Energien bestimmte Diffusionskonstante vorgegeben und n_0^* als Parameter verwendet. Dadurch wird die Anfangsexzitonendichte im Einexzitonenzustand mit $n_0^{(\text{diff})}$ auf eine im Vergleich zur Methode in Abbildung 5.2 unabhängige Weise nochmals bestimmt und auf Konsistenz geprüft.

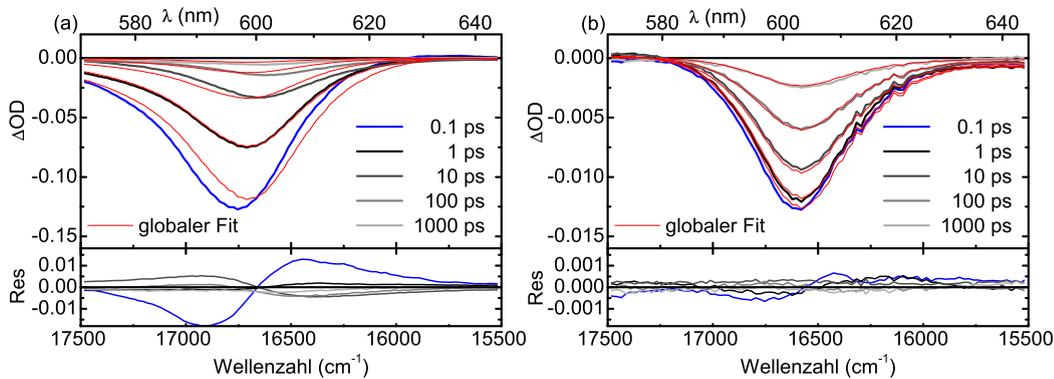


Abb. 5.4: Globale Anpassung des diffusionsgetriebenen EEA-Modells aus Kapitel 2.2 und 4 an die transienten Spektren für die Messungen aus Bild 5.1 bei einer Anregungsenergie von (a) 2000 nJ und (b) 50 nJ. Im unteren Bereich ist jeweils die absolute Abweichung (Res) der Anpassungswerte von den gemessenen Spektren zu sehen. Die Skalierung relativ zum oberen Bildteil ist hier für beide Anregungsenergien identisch.

Das Ergebnis der globalen Anpassung für eine niedrige (b) und eine sehr hohe (a) Anregungsdichte ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bei der Anpassung für die Messung bei 50 nJ zeigt sich bei allen Verzögerungszeiten eine gute Übereinstimmung des diffusionsgetriebenen EEA-Modells mit den transienten Spektren. Bei hohen Anregungsenergien zeigen sich bei kurzen Verzögerungszeiten signifikante spektrale Abweichungen insbesondere an der blauen Flanke des Hauptmaximums und im Bereich der stimulierten Emission. Wie zuvor beschrieben, werden diese Abweichungen höchstwahrscheinlich durch den in dieser Analyse vernachlässigten Zweiexzitonenzustand hervorgerufen. Das einfache diffusionsgetriebene EEA-Modell ist demzufolge nicht geeignet, die Exzitonendynamik bei hohen Anregungsenergien richtig wiederzugeben.

Bei niedrigen Exzitonendichten bis zu einer Anregungsenergie von 100 nJ ergibt sich die beste globale Anpassungen bei einer Diffusionskonstanten von $D_{1D} = 0.33 \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den eindimensionalen Diffusionskonstanten, die durch die Anpassung des EEA-Modells in seiner analytischen Form an die integrierten transienten Spektren und durch die kinetischen Monte-Carlo-Simulationen gefunden wurden (siehe Kapitel 4.2). Die Ergebnisse für die Anfangsanregungsdichten im Einexzitonenzustand n_0^* sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die mit dem Hochindex (lin) versehenen Werte wurden durch die lineare Anpassung an die maximalen Änderungen der optischen Dichte in Abbildung 5.2b bestimmt. Die mit einem Stern markierten Werte bei der globalen Anpassung des Diffusionsmodells (diff) sind identisch mit den jeweiligen $n_0^{(\text{lin})}$ -Werten und wurden wie zuvor beschrieben als feste Startparameter vorgegeben. Alle weiteren $n_0^{(\text{diff})}$ -Werte wurden bei vorgegebener Diffusionskonstante aus der globalen Anpassung gewonnen. Es zeigt sich, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse für die Exzitonendichte im Einexzitonenzustand liefern. Für die folgenden Analysen des Zweiexzitonenzustands werden deshalb die $n_0^{(\text{lin})}$ -Werte als feste Startparameter für die Besetzungsdichte im Einexzitonenzustand verwendet.

E_{pump} (nJ)	$n_0^{(\text{lin})}$ (%)	$n_0^{(\text{diff})}$ (%)
10	1.3	*1.3
20	2.8	*2.8
50	5.8	*5.8
100	12	9.8
200	19	17
500	38	32
1000	53	44
1500	56	52
2000	58	55

Tab. 5.1: Ergebnisse für die Anfangsexzitonendichte n_0 .

Um die Dynamik der Zweiexzitonendichte $m(t)$ auf möglichst einfache Weise in das EEA-Modell zu integrieren, wird zunächst davon ausgegangen, dass der Populationstransfer nur vom Zwei- in den Einexzitonenzustand und nicht umgekehrt stattfinden kann. Da es in den transienten Spektren keine Anzeichen für einen strahlenden Zerfall des Zweiexzitonenzustands gibt, wird die Zweiexzitonendichte $m(t)$ im hier verwendeten Modell ausschließlich strahlungslos mit der Rate k_{21} in den Einexzitonenzustand transferiert. Das zugehörige Ratengleichungssystem hat die Form

$$\dot{n}(t) = -\frac{n(t)}{\tau} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t}} n(t)^2 + k_{21} \cdot m(t)$$

$$\dot{m}(t) = -k_{21} \cdot m(t)$$
(5.4)

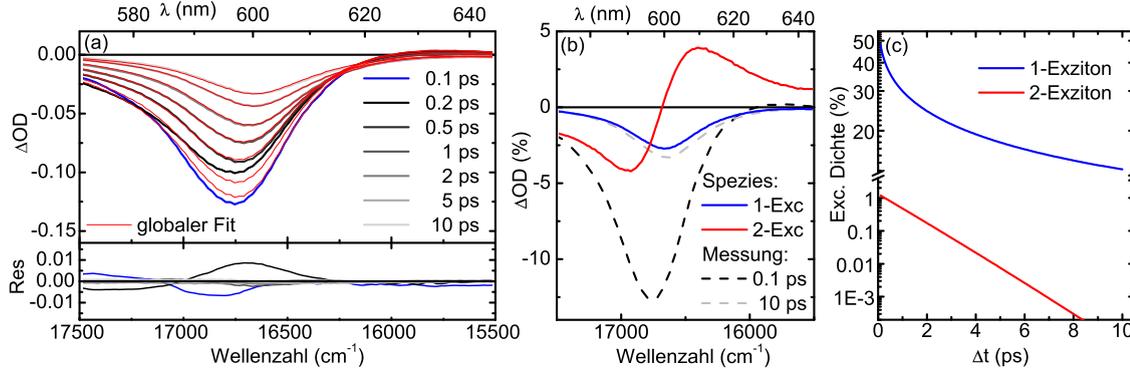


Abb. 5.5: (a) Globale Anpassung des diffusionsgetriebenen EEA-Modells mit unabhängigem Zerfall des Zweixzitonenzustands (siehe Text) an die transienten Spektren für die Messungen bei einer Anregungsenergie von 2000 nJ. Unten ist die absolute Abweichung der Anpassung von den Messdaten dargestellt. Die Achsenskalierung ist dieselbe wie in Abbildung 5.4a. (b) Spezies-assoziierte Spektren für den Ein- (blau) und den Zweixzitonenzustand (rot). Zusätzlich sind die transienten Absorptionsspektren für die Messung aus (a) bei 100 fs und 10 ps dargestellt. (c) Zeitkurven für die Exzitonendichte im Ein- (blau) und im Zweixzitonenzustand (rot).

Dabei wird davon ausgegangen, dass jedes zerfallende Zweifachexziton nur ein Einfachexziton erzeugt und die Überschussenergie als Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Die zeitabhängigen Modell-Exzitonendichten $n(t)$ und $m(t)$ werden wie zuvor beschrieben durch numerische Integration des Gleichungssystems bestimmt. Für die Diffusionskonstante wird der Wert $D_{1D} = 0.33 \text{ nm}^2\text{ps}^{-1}$ aus der vorherigen Anpassung des einfachen EEA-Modells verwendet. Als freie Parameter verbleiben bei dieser Anpassung die Transferrate k_{21} und die Anfangsdichte im Zweixzitonenzustand $m_0^* = m(t=0)$. Der Zeitbereich wird für diese Anpassung auf die ersten 10 ps eingeschränkt, da die transienten Spektren, wie in Abbildung 5.1b dargestellt, bei größeren Verzögerungszeiten für alle Anregungsenergien identisch aussehen und demnach keine Signaturen des Zweixzitonenzustands mehr enthalten.

In Abbildung 5.5 sind beispielhaft für die globalen Anpassungen nach Gleichung 5.4 die Fit-Resultate für die Messung bei einer Anregungsenergie von 2000 nJ dargestellt. Es zeigt sich, dass die beobachtete Entwicklung des transienten Spektrums nahezu im gesamten relevanten Spektralbereich sehr gut durch das EEA-Modell für die Einfachexzitonenzustände mit zusätzlichem unabhängigen Zerfall des Zweixzitonenzustands in den Einexzitonenzustand wiedergegeben wird. Die absolute Abweichung der Anpassung von den Messdaten bei kurzen Verzögerungszeiten ist im Vergleich zur Anpassung des einfachen EEA-Modells in Abbildung 5.4a deutlich reduziert. Die verbleibende Abweichung bei den kürzesten Zeiten

E_{pump} (nJ)	n_0^* (%)	m_0^* (%)	k_{21} (ps^{-1})
1000	53*	0.72	1.03
1500	56*	1.35	1.01
2000	58*	1.32	1.04

Tab. 5.2: Ergebnisse für die Anfangsexzitonendichte m_0^* und die Transferrate k_{21} nach Gleichung 5.4.

erklärt sich höchstwahrscheinlich durch eine kohärente Wellenpaketsdynamik, die durch den breitbandigen Anregepuls verursacht wird^[170,171]. Die zugehörigen Oszillationen im transienten Absorptionsspektrum innerhalb der ersten 200 Femtosekunden sind für einen vergleichbaren Perylenbisimid-Farbstoff eingehend untersucht^[172]. Im Rahmen des hier verwendeten Exzitonpopulationsmodells ist es jedoch nicht möglich, diese Dynamik mit zu erfassen. Es ist anzumerken, dass die Anpassung nur für die drei höchsten Anregeenergien durchgeführt werden kann, da bei allen anderen Messungen die Signaturen des Zweixzitonenzustands zu schwach ausgeprägt sind (siehe dazu auch Abbildung 5.2b). Die zeitunabhängigen Amplitudenspektren (siehe Abbildung 5.5b) spiegeln sehr gut die zuvor diskutierten spektralen Signaturen der beiden Exzitonenspezies wieder. Während die Signatur des Einexzitonenzustands (blau) im wesentlichen dem transienten Spektrum bei großen Verzögerungszeiten gleicht, zeigt die Signatur des Zweixzitonenzustands (rot) den schnellen Rückgang der SE-Komponente vom Zwei- in den Einexzitonenzustand im blauen Spektralbereich sowie das Anwachsen der stimulierten Emission des Einexzitonenzustands im roten Spektralbereich auf. Die Transferrate k_{21} liegt bei allen drei untersuchten Messungen konstant bei etwa 1 ps^{-1} . Die anfängliche Besetzungsdichte m_0^* im Zweixzitonenzustand steigt bei diesen drei Messungen mit der Anregeenergie von 0.72 % bis etwa 1.35 % der **PBI-1** Moleküle im Abfragevolumen. Die bei der Anpassung vorgegebene Anfangsdichte an Einfachexziton n_0^* liegt bei allen drei Messungen leicht über 50 % (siehe Tabelle 5.2).

Die Stärke der Besetzung im Zweixzitonenzustand ist demnach in den hier vorgestellten Messungen verhältnismäßig niedrig. In verschiedenen theoretischen Vorarbeiten^[34,58] wird von einer sehr effizienten Besetzung des Zweixzitonenzustands in molekularen Aggregaten durch Zweiphotonenabsorption ausgegangen, da das transient besetzte virtuelle Niveau hier durch den realen Einexzitonenzustand ersetzt wird. Geht man zum Beispiel zunächst davon aus, dass bei der 2000 nJ-Messung wie im Experiment beobachtet 58 % der **PBI-1** Moleküle im Probevolumen im ersten Schritt durch lineare Absorption gemäß Gleichung 3.2 in den Einexzitonenzustand angeregt werden. Dann könnten diese angeregten Moleküle durch die verbleibende Anregepulsergie weiter linear in den Zweixzitonenzustand angeregt werden. Die Besetzungsdichte für den Zweixzitonenzustand kann dann anhand des Überlapps des aus^[29] bekannten ESA-Spektrums (blau in Abbildung 5.6b) für die Absorption vom Ein- in den Zweixzitonenzustand mit dem Anregepulsspektrum (rot in Abbildung 5.6b) und der Restpulsenergie berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Oszillatorstärke für die Absorption vom Ein- in den Zweixzitonenzustand bei J-artigen Aggregaten etwa um den Faktor 1,57 größer ist^[34] als die Oszillatorstärke der Grundzustandsabsorption (schwarz in Abbildung 5.6b). Entsprechend dieser Abschätzung könnten bei der 2000 nJ-Messung maximal etwa 20 % der ursprünglich im Einexzitonenzustand angeregten Moleküle und damit etwa 12 % der

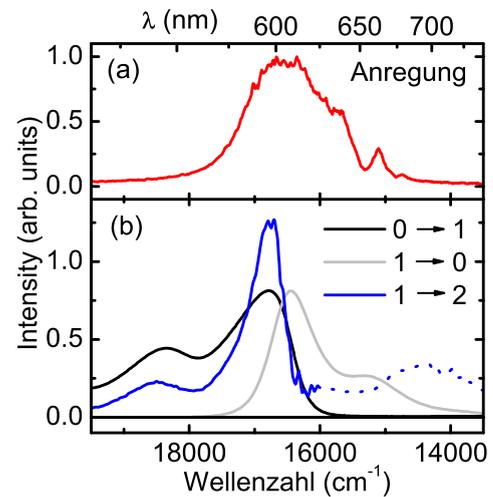


Abb. 5.6: (a) Spektrum des Anregepulses. (b) Spektrale Signaturen der im Text diskutierten Übergänge.

Monomere im Abfragevolumen in den Zweisexzitonenzustand angeregt werden. Die gemäß der globalen Anpassung signifikant geringere Besetzung des Zweisexzitonenzustands zeigt, dass gerade der Beitrag der stimulierten Emission (grau in Abbildung 5.6b) nicht zu vernachlässigen ist, da auch für diesen Beitrag ein guter spektraler Überlapp mit dem Anregepuls besteht. Dieser Umstand gestaltet es schwierig, die exakte Besetzungsdichte des Zweisexzitonenzustands auf eine von der globalen Anpassung unabhängige Weise zu bestimmen, da zum Beispiel der Anteil der stimuliert emittierten Photonen im durch die Probe transmittierten Anregelicht unbekannt ist.

Um der ursprünglichen Fragestellung dieses Kapitels, ob der Zweisexzitonenzustand ein möglicher Zwischenzustand bei der Exziton-Exziton-Annihilation sein kann, näherzukommen, ist eine leichte Modifizierung des Ratenmodells aus Gleichung 5.4 für die globale Anpassung notwendig. Während das bisherige Modell einen von der Einexzitonendichte $n(t)$ unabhängigen monoexponentiellen Zerfall der Zweisexzitonendichte $m(t)$ angenommen hat, wird im Folgenden zusätzlich eine Populierung des Zweisexzitonenzustands durch die Fusion von zwei Einfachexzitonem im Zuge der Annihilation berücksichtigt:

$$\begin{aligned}\dot{n}(t) &= -\frac{n(t)}{\tau} - \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t}} n(t)^2 + k_{21} \cdot m(t) \\ \dot{m}(t) &= -k_{21} \cdot m(t) + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{aN_0} \sqrt{\frac{8D_{1D}}{\pi \cdot t}} n(t)^2\end{aligned}\tag{5.5}$$

Es ist zu beachten, dass im Gegensatz zu Gleichung 5.4 der Faktor $1/2$ im zweiten Term für die Zeitentwicklung der Einexzitonendichte $\dot{n}(t)$ wegfällt, da für jedes entstehende Zweifachexziton zwei Einfachexzitonem verschwinden müssen. Da die Entwicklung der Besetzungsdichte beider Exzitonenspezies in diesem Modell von der Dichte der jeweils anderen Spezies abhängig ist, ist es für eine stabile globale Analyse notwendig, möglichst viele Parameter aus den vorherigen Anpassungen vorzugeben. Die Diffusionskonstante D_{1D} und die Anfangsdichte im Einexzitonenzustand n_0^* werden daher wie zuvor aus den Ergebnissen für die Anpassung des einfachen EEA-Modells (siehe Gleichung 5.2) vorgegeben. Für die Anfangsdichte im Zweisexzitonenzustand m_0^* werden die Ergebnisse für den unabhängigen Zerfall nach Gleichung 5.4 verwendet. Diese Vorgabe ist notwendig, da die hohe Dichte der Einfachexzitonem direkt nach der Anregung zu einer starken diffusionsgetriebenen Besetzung des Zweisexzitonenzustands innerhalb der ersten Picosekunde führt, die sich in den transienten Spektren nicht wieder spiegelt. Die globale Anpassung würde versuchen, diesen Widerspruch durch eine physikalisch nicht sinnvolle negative Anfangsdichte im Zweisexzitonenzustand zu rekompensieren. Diese Einschränkung kann schon ein Anzeichen dafür sein, dass das EEA-Modell mit diffusionsgetriebener Populierung des Zweisexzitonenzustands für **PBI-1** J-Aggregate grundsätzlich nicht anwendbar ist. Die Transferrate k_{21} vom Zweisexzitonenzustand zurück in den Einexzitonenzustand bleibt auf diese Weise als einziger freier Parameter übrig. Der Zeitbereich für die Anpassung wird wie zuvor auf die ersten zehn Picosekunden nach der Anregung eingeschränkt. Eine stabile Anpassung ist auch hier wieder nur für die drei höchsten Anregeenergien möglich.

Die Ergebnisse der globalen Anpassung von Gleichung 5.5 sind in Abbildung 5.7 wieder exemplarisch für die 2000 nJ-Messung dargestellt. Die Evolution des transienten Absorptionsspektrums wird auch durch das gekoppelte Modell sehr gut wiedergegeben. Der

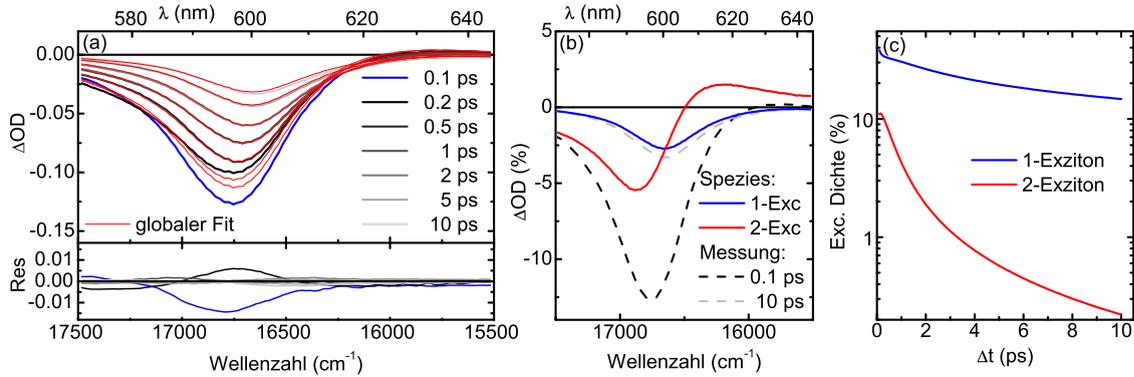


Abb. 5.7: (a) Globale Anpassung des diffusionsgetriebenen EEA-Modells mit gekoppelten Zerfall des Zweiexzitonenzustands (siehe Text) an die transienten Spektren für die Messungen bei einer Anregungsenergie von 2000 nJ. Unten ist die absolute Abweichung der Anpassung von den Messdaten dargestellt. Die Achsenskalierung ist dieselbe wie in Abbildung 5.4a. (b) Spezies-assozierte Spektren für den Ein- (blau) und den Zweiexzitonenzustand (rot). Zusätzlich sind die transienten Absorptionsspektren für die Messung aus (a) bei 100 fs und 10 ps dargestellt. (c) Zeitkurven für die Exzitonendichte im Ein- (blau) und im Zweiexzitonenzustand (rot).

direkte Vergleich der Modelle mit und ohne Repopulierung des Zweiexzitonenzustands durch Exzitonen-Exzitonen-Annihilation zeigt, dass beide Modelle eine vergleichbar gute Anpassungsqualität erreichen (siehe Abbildung 5.5a unten). Die Modellanpassung weicht in beiden Fällen nur innerhalb der ersten 200 Femtosekunden signifikant von den Messwerten ab. Diese Abweichung wird, wie zuvor diskutiert, höchstwahrscheinlich durch eine überlagerte, kohärente Wellenpaketsdynamik verursacht die das hier verwendete Modell nicht wiedergeben kann.

Die zeitunabhängigen Amplitudenspektren der Einfach- und Zweifachexzitonen gleichen sich bei beiden Modellen (siehe Abbildungen 5.5b und 5.7b) und spiegeln somit in beiden Fällen die erwarteten spektralen Signaturen der jeweiligen Exzitonenspezies wieder. Der deutlichste Unterschied zeigt sich bei der zeitabhängigen Besetzungsdichte im Zweiexzitonenzustand. Während die Zweiexzitonendichte bei der Anpassung nach Gleichung 5.4 nicht über die Anfangsdichte von rund einem Prozent hinausgeht, steigt der Anteil der Moleküle im Zweiexzitonenzustand bei Berücksichtigung der Repopulierung durch Annihilation zwischenzeitlich auf bis zu 10 % an (siehe Abbildung 5.7c). Der Zerfall des Zweiexzitonenzustands zurück in den Einexzitonenzustand ist in diesem Fall mit einer bei allen analysierten Messungen ähnlichen Transferrate von $k_{21} = 3 \text{ ps}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.3) deutlich beschleunigt. Diese Rate für den Zerfall des Zweiexzitonenzustands zurück in den Einexzitonenzustand entspricht einer Transferzeit von ungefähr 330 fs. Im Rahmen der in Kapitel 4.2 vorgestellten kinetischen Monte-Carlo-Simulationen konnte

E_{pump} (nJ)	n_0^* (%)	m_0^* (%)	k_{21} (ps^{-1})
1000	53*	0.72*	3.12
1500	56*	1.35*	3.04
2000	58*	1.32*	3.07

Tab. 5.3: Ergebnisse für die Transferrate k_{21} nach Gleichung 5.5.

Janis Aizezers zeigen, dass die beobachtete Exzitonendynamik bei Raumtemperatur nur dann richtig wiedergegeben werden kann, wenn der Annihilations-Transferschritt vom hoch angeregten Zustand zurück in den Einexzitonenzustand in 100 fs oder schneller stattfindet [P1]. Die signifikant größere Transferzeit aus der globalen Anpassung des gekoppelten Modells und die, bei Verwendung als freier Anpassungsparameter, negative Anfangsdichte im Zweisexzitonenzustand für dieses Modell lassen darauf schließen, dass der Zweisexzitonenzustand vermutlich kein transient besetzter Zustand bei der Exziton-Exziton-Annihilation in **PBI-1** J-Aggregaten ist.

Es ist jedoch wichtig anzumerken, dass diese Aussage nicht unbedingt allgemein gültig für alle J-artigen molekularen Aggregate ist. Wie in Kapitel 4 ausführlich diskutiert wurde, zeichnen sich **PBI-1** J-Aggregate durch ein hohes Maß an Unordnung und eine daraus resultierende, relativ geringe Exzitonendelokalisierung über nur zwei Monomere aus. Die elektronischen Eigenschaften sollten sich demnach in guter Näherung anhand des Dimerbildes beschreiben lassen. In Kapitel 2.1.1 wurde gezeigt, dass es im Dimerbild zu keiner Aufspaltung des Zweisexzitonenzustands kommt, da es nur eine mögliche Besetzungskonfiguration gibt. Die Energie des Zweisexzitonenzustands relativ zum Grundzustand liegt deshalb im Dimer exakt bei der doppelten Übergangsenergie des zugrundeliegenden HOMO-LUMO-Übergangs des Monomers. Die Übergangsenergie des Einexzitonenzustands ist jedoch bei J-artigen Dimeren zu niedrigeren Energien im Vergleich zum Monomer verschoben. Stellt man sich die **PBI-1** J-Aggregate als ungeordnete Kette aus Dimeren vor, sollte es deshalb schon aus Gründen der Energieerhaltung nicht möglich sein, den Zweisexzitonenzustand durch Fusion von zwei Einfachexzitonenzuständen zu bevölkern. Bei molekularen Aggregaten mit größerer Delokalisierung spaltet auch der Zweisexzitonenzustand in ein breites Exzitonenzustandsband zentriert um die doppelte Monomerübergangsenergie auf. Die Bandbreite ist dann bei ausreichend großer Delokalisierung doppelt so groß wie die Bandbreite des Einexzitonenzustands (siehe Kapitel 2.1.1). Bei J-Aggregaten liegt der Großteil der Oszillatorstärke in beiden Exzitonenzustandsbändern an der unteren Bandkante. Daher sollte es in diesem Fall möglich und auch sehr wahrscheinlich sein, dass der Zweisexzitonenzustand durch Exziton-Exziton-Annihilation bevölkert wird.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen und Analysen zeigen, dass es bei ausreichend großen Anregungsdichten möglich ist, die Dynamik des Zweisexzitonenzustands molekularer Aggregate mithilfe von transientspektroskopischer Absorptionsspektroskopie zu untersuchen [P3]. Für diese Art von Untersuchungen gibt es meines Wissens nach bisher keine publizierten Arbeiten. Es zeigte sich, dass der Zweisexzitonenzustand bei **PBI-1** J-Aggregaten höchstwahrscheinlich nicht am Prozess der Exziton-Exziton-Annihilation beteiligt ist. Die entwickelten Modelle sind jedoch auch auf andere molekulare Systeme übertragbar, die mitunter eine andere Zweisexzitonendynamik aufweisen. Insbesondere Aggregatsysteme mit einer deutlich größeren Delokalisierung als **PBI-1** könnten für zukünftige Analysen sehr interessant sein.

5.2 Zerfalldynamik hochangeregter Zustände

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass der Zweiexzitonenzustand bei **PBI-1** höchstwahrscheinlich nicht transient im Verlauf der Exziton-Exziton-Annihilation bevölkert wird. Die Untersuchungen an **PBI-1** werden auf Grundlage dieser Erkenntnis im Folgenden auf Zustände ausgeweitet, die energetisch niedriger liegen als der Zweiexzitonenzustand. Für diese Zustände sollte aufgrund der Energieerhaltung bei der Annihilation von zwei Einfachexzitonen eine deutlich höhere Wahrscheinlichkeit bestehen, dass sie bei der folgenden Relaxation durchlaufen werden. Bei **PBI-1** ist der einzige Zustand mit nennenswerter Oszillatorstärke, der energetisch deutlich unterhalb des Zweiexzitonenzustands und oberhalb des S_1 -Zustands liegt, der S_2 -Zustand^[96].

Die Exzitonendynamik nach Anregung in den S_2 -Zustand ist speziell für Porphyrin-Farbstoffe schon sehr gut untersucht, da diese eine wichtige Rolle in so gut wie allen Photosynthesekomplexen^[173,174] und ebenso in vielen organischen Photovoltaikanwendungen^[175,176] spielen. Der für diese Farbstoffe beobachtete Populationstransfer vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand vollzieht sich üblicherweise auf einer Zeitskala von wenigen Picosekunden^[35]. Gerade bei aggregierten Farbstoffsystemen kann der Zerfall des S_2 -Zustands aber auch deutlich beschleunigt innerhalb weniger hundert Femtosekunden stattfinden^[36,177]. Es erscheint daher sinnvoll, die Exzitonendynamik des S_2 -Zustands bei **PBI-1** sowohl für den aggregierten Farbstoff als auch für das Monomer zu untersuchen.

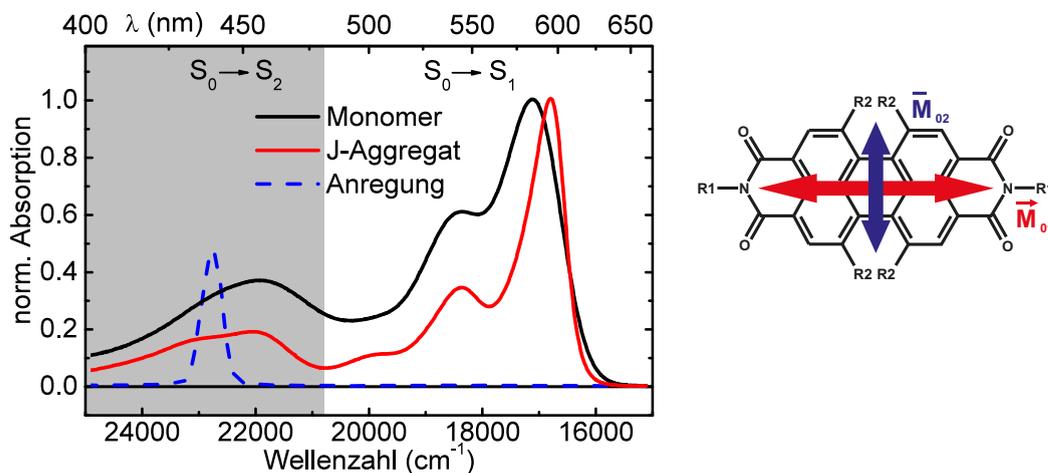


Abb. 5.8: Normierte Absorptionsspektren von **PBI-1** in MCH (J-Aggregat, rot) und in DCM (Monomer, schwarz). Zusätzlich ist das Spektrum des Anregepulses (blau) für die Anregung in den S_2 -Zustand dargestellt. Rechts im Bild befindet sich eine schematische Darstellung für die Orientierung der Übergangsdipolmomente \vec{M}_{0i} im Perylenbisimid-Chromophor bei Absorption vom Grundzustand in den S_1 - (rot) und in den S_2 -Zustand (blau).

Abbildung 5.8 zeigt die normierten Absorptionsspektren des **PBI-1** Monomers im Lösungsmittel DCM (schwarz) und des **PBI-1** J-Aggregats im Lösungsmittel MCH (rot). In beiden Fällen erstreckt sich das Absorptionsband für den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang im Bereich zwischen etwa $481 \text{ nm} \hat{=} 20800 \text{ cm}^{-1}$ und $400 \text{ nm} \hat{=} 25000 \text{ cm}^{-1}$ (grau

hinterlegt). Der im Rahmen dieser Arbeit für die transiente Absorptionsspektroskopie zur Anregung verwendete NOPA ist im blauen Spektralbereich nur bis etwa 470 nm verwendbar^[124]. Wegen der großen Bandbreite des Laserpulses würde die Anregung bei dieser Zentralwellenlänge noch teilweise innerhalb der Schwingungsprogression des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs liegen. Der NOPA wird deshalb für die Anregung in den S_2 -Zustand im Infraroten bei einer Zentralwellenlänge von 880 nm betrieben und kurz vor der Probe mit einem dünnen BBO-Kristall (0.1 mm) auf 440 nm frequenzverdoppelt. Die zu erwartende Dynamik des S_2 -Zustands vollzieht sich auch bei **PBI-1** höchstwahrscheinlich innerhalb weniger hundert Femtosekunden. Um eine gute Zeitauflösung rund um den Zeitnullpunkt zu gewährleisten, werden für die Proben spezielle Dünnschichtküvetten (Starna GmbH, Glasdicke 0.1 mm und Schichtdicke 0.4 mm) verwendet, um die Stärke des kohärenten Artefakts am Zeitnullpunkt^[178–180] so gut es geht zu minimieren (für mehr Details zum Aufbau siehe auch Kapitel 3.2).

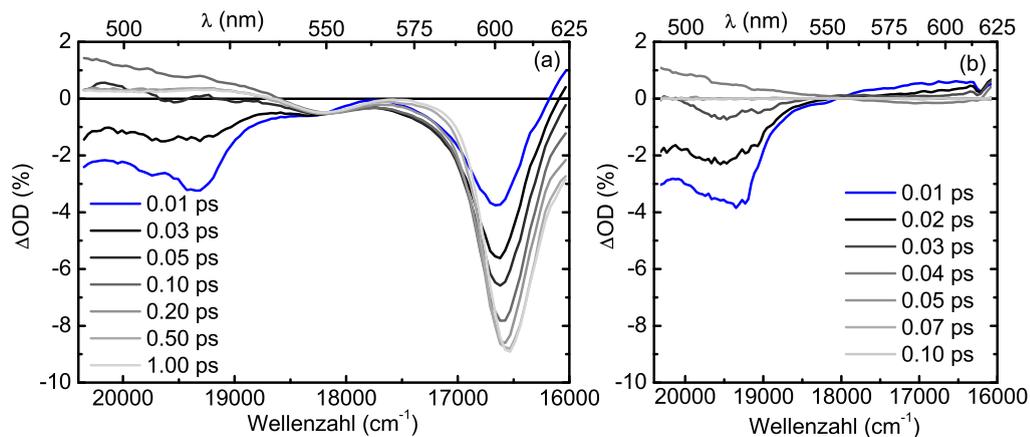


Abb. 5.9: (a) Transiente Absorptionsspektren für $c = 0.11$ mM **PBI-1** in MCH bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm und einer Anregungsdichte von $n_0^* = 1.0$ %. (b) Transiente Absorptionsspektren an reinem MCH. Alle Signaturen sind auf die kohärente Überlagerung von Anregungs- und Abfragepuls am Zeitnullpunkt zurückzuführen.

Abbildung 5.9a zeigt transiente Absorptionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 440 nm innerhalb der ersten Picosekunde nach der Anregung für eine **PBI-1** J-Aggregat-Probe. Besonders auffällig ist hier die schnell zerfallende Signatur im blauen Spektralbereich zwischen 490 nm und 540 nm. Eine vergleichbare Messung am reinen Lösungsmittel MCH (siehe Abbildung 5.9b) zeigt die gleichen Signaturen, die innerhalb der ersten 100 Femtosekunden zerfallen. Der Signalbeitrag im blauen Spektralbereich wird demzufolge hauptsächlich durch die kohärente Überlagerung von Anregungs- und Abfragepuls in der Probe verursacht und hat nichts mit der Populationsdynamik des S_2 -Zustands zu tun. Im roten Spektralbereich bei 600 nm ähnelt das transiente Absorptionsspektrum der **PBI-1** Probe den aus den vorherigen Kapiteln bekannten Spektren bei Anregung in den S_1 -Zustand. Die Signatur ist demnach auch bei der hier gezeigten Messung auf das Ausbleichen des Grundzustands und die stimulierte Emission aus dem S_1 -Zustand zurückzuführen. Es zeigt sich jedoch ein verzögertes Einsetzen der stimulierten Emission an der roten Flanke der Signatur im Vergleich zum Ausbleichen des

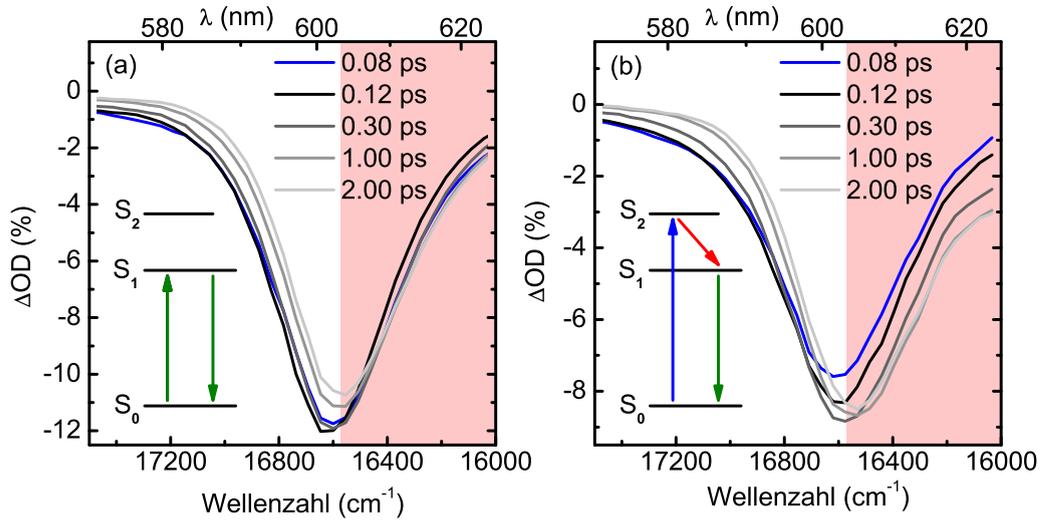


Abb. 5.10: Transiente Absorptionsspektren für **PBI-1** in MCH bei einer Anregungswellenlänge von (a) 530 nm (S_1) und (b) 440 nm (S_2). Anregungs- und Abfragepuls sind in den beiden und allen folgenden Messungen in diesem Kapitel senkrecht zueinander polarisiert.

Grundzustands an der blauen Flanke. Der Signalbeitrag des kohärenten Artefakts ist in diesem Spektralbereich vergleichsweise klein (siehe Abb. 5.9b). Ein direkter Vergleich der transienten Absorptionsspektren bei Anregung in den S_2 -Zustand und bei Anregung in den S_1 -Zustand ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Das verzögerte Einsetzen der stimulierten Emission im Vergleich zum Ausbleichen des Grundzustands tritt tatsächlich nur bei Anregung in den S_2 -Zustand auf. Dieser Signalbeitrag scheint daher eine gute Messgröße für den Populationstransfer vom S_2 - in den S_1 -Zustand (roter Pfeil in Abb. 5.10b) zu sein.

Die Untersuchung der Dynamik des S_2 -Zustands wird demnach im Folgenden anhand der spektralen Signatur des S_1 -Zustands erfolgen. Für diese Analyse wird nur ein kleiner Spektralbereich des Abfragekontinuums rund um 600 nm benötigt. Um eine bessere Zeitauflösung am Zeitnullpunkt zu erreichen, wird deshalb ein Prismenkompressor^[181] in den Strahlengang des Abfragepulses integriert. Durch zusätzliches Beschneiden des Abfragespektrums im Prismenkompressor lassen sich so in Kombination mit den dünnen verwendeten Proben Signalanstiegszeiten am Zeitnullpunkt von etwa 50 Femtosekunden erreichen. Darüber hinaus wird im Gegensatz zu den bisherigen transienten Absorptionsspektrenmessungen mit senkrechter Polarisation zwischen Anrege- und Abfragepuls und nicht mehr im magischen Winkel gemessen. Durch diese Änderung lassen sich wegen der senkrechten Orientierung der Übergangsdipolmomente des $S_0 \rightarrow S_1$ - und des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs zueinander^[96] (siehe Abb. 5.8) höhere Signalintensitäten des transienten Absorptionsspektrums bei gleichbleibender, niedriger Anregungsdichte erreichen. Durch die veränderte relative Polarisation der beiden Laserpulse zueinander könnten Effekte der Anregungsanisotropie die zu messende Populationsdynamik des S_2 -Zustands überlagern (Siehe Kapitel 3.2 und 4.1). Der erwartete Populationstransfer vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand auf der 100-Femtosekunden-Zeitskala ist jedoch deutlich schneller als die bisher beobachteten Anisotropie-Effekte bei **PBI-1**. Es kann daher in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Entwicklung des transienten Spektrums im hier

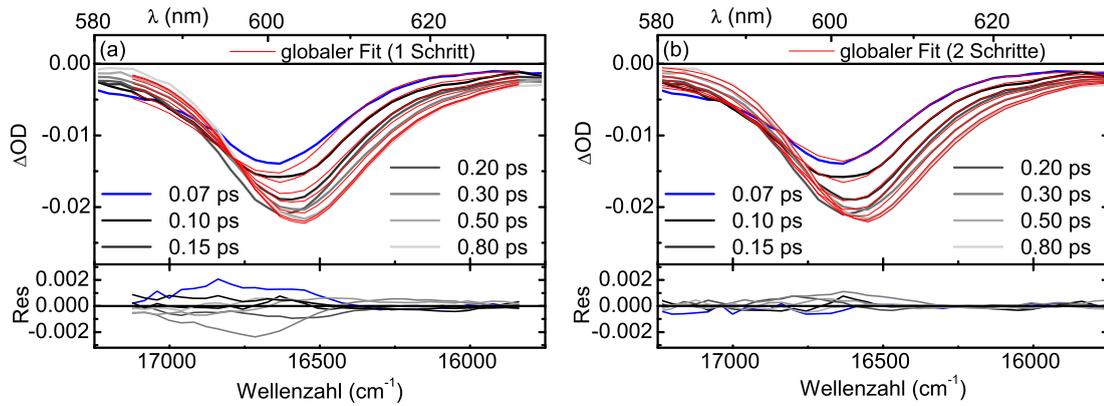


Abb. 5.11: Globale Anpassung eines EADS-Modells für den Populationstransfer vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand (a) in einem Schritt und (b) in zwei Schritten an die transienten Absorptionsspektren aus Abbildung 5.10b. Im unteren Bereich ist jeweils die absolute Abweichung der Anpassung von den Messwerten dargestellt.

betrachteten Zeitbereich auch bei senkrechter Polarisation zwischen Anregungs- und Abfragepuls der Exzitonendynamik entspricht.

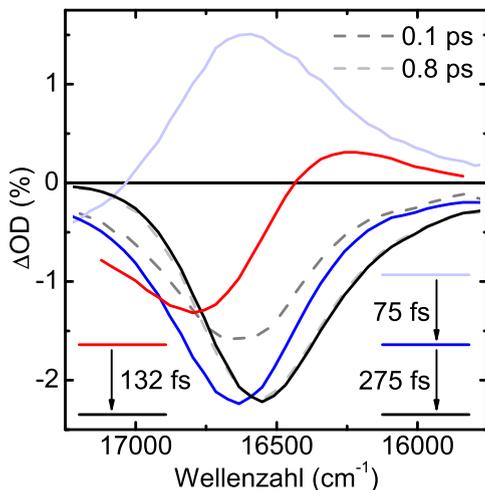


Abb. 5.12: EADS-Spektren für die Anpassung aus Abb. 5.11 für einen Schritt (rot) und zwei Schritte (hell- und dunkelblau).

assozierte Zerfallsspektrum^[36,169] (EADS) in Abbildung 5.12 (rot nach schwarz) zeigt, dass die Anpassung zusätzlich zum verzögerten Anwachsen der stimulierten Emission noch eine Rotverschiebung der gesamten spektralen Signatur zu kleineren Wellenzahlen berücksichtigt. Diese Rotverschiebung innerhalb der ersten Picosekunde nach der Anregung ist auch bei Anregung in den S_1 -Zustand zu beobachten (siehe Abbildung 5.10a) und für Farbstoffe in Lösung typisch. Sowohl die Reaktion der umgebenden Lösungsmittelmoleküle an die geänderte elektronische Struktur des angeregten Farbstoffs^[182] als

Für die Analyse des Populationstrfers vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand wird zunächst wie im vorherigen Abschnitt eine globale Anpassungsroutine verwendet. Dafür wird angenommen, dass der Zerfall des S_2 -Zustands mono-exponentiell erfolgt. Der Zeitbereich der Anpassung wird auf die erste Picosekunde nach der Anregung eingeschränkt, da für größere Verzögerungen die Dynamik des S_1 -Zustands überwiegt. Um den Einfluss des kohärenten Artefakts am Zeitnullpunkt gering zu halten, startet die Anpassung erst für Werte ab 50 Femtosekunden nach der Anregung.

Das Ergebnis der Anpassung des mono-exponentiellen Transfers vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand ist in Abbildung 5.11a dargestellt. Es zeigt sich gerade im Bereich des Grundzustandsausbleichens eine deutliche Abweichung der modellierten Spektren von den Messdaten. Das zugehörige entwicklungs-

auch die intramolekulare Schwingungsrelaxation der **PBI-1** Moleküle selbst^[115] sorgen für eine Annäherung des S_0 - und des S_1 -Zustands auf der Subpicosekundenzeitskala. Diese Rotverschiebung muss daher bei der Anpassung der Dynamik des S_2 -Zustands zusätzlich berücksichtigt werden. Dazu wird das verwendete EADS-Modell um einen zusätzlichen Schritt erweitert. Abbildung 5.11b zeigt, dass sich die Qualität der Anpassung bei einem Zerfall in zwei Schritten im Vergleich zum monoexponentiellen Modell deutlich verbessert. Die EADS-Spektren in Abbildung 5.12 (blau nach schwarz) zeigen jedoch, dass die zusätzliche Zeitkonstante von 75 fs hauptsächlich den Signalanstieg am Zeitnullpunkt wiedergibt. Für das verzögerte Anwachsen der stimulierten Emission und die Rotverschiebung der gesamten Signatur wird auch hier nur eine Zeitkonstante von 275 fs verwendet. Die Verwendung zusätzlicher Schritte im EADS-Modell führt auch nicht zur gewünschten Entkopplung der Zerfalldynamik des S_2 -Zustands von der Rotverschiebung. Da alle hier untersuchten Änderungen im transienten Absorptionsspektrum auf vergleichbaren Zeitskalen ablaufen, sind bei der Verwendung von mehr als 2 Schritten alle Zeitkonstanten stark miteinander korreliert. Eine stabile Anpassung ist in diesem Fall nicht mehr möglich. Die Transferzeitkonstante vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand lässt sich daher nicht aus dieser globalen Anpassung extrahieren.

Für die Untersuchung der Dynamik des S_2 -Zustands wird daher im Folgenden ein anderer Ansatz verfolgt. Betrachtet man die Zeitentwicklung des transienten Absorptionsspektrums $I(t)$ für jeden Wellenlängenpunkt einzeln, lassen sich der Signalanstieg am Zeitnullpunkt und die folgende Dynamik, die Rotverschiebung durch Schwingungsrelaxation und der Zerfall des S_2 -Zustands, analytisch beschreiben^[183]:

$$I(t) = \frac{1}{2} \left(O + A \cdot \exp \left(-\frac{t-t_0}{\tau} + \frac{\sigma^2}{4 \cdot \tau^2} \right) \right) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(-\frac{t-t_0}{\sigma} + \frac{\sigma}{2 \cdot \tau} \right) \right) \quad (5.6)$$

Dabei beschreibt die gaußsche Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(x)$ den Signalanstieg mit der Breite σ am Zeitnullpunkt t_0 . Dieser Signalanstieg wird mit zwei Amplitudenkomponenten gefaltet. Zum einen eine exponentiell zerfallende Komponente A mit der Zeitkonstante τ um die Schwingungsrelaxation und den Zerfall des S_2 -Zustands zu beschreiben, sowie zum anderen eine konstante Offsetkomponente O , um den verbleibenden Beitrag des S_1 -Zustands zu erfassen.

Abbildung 5.13 zeigt die Anpassungen der Modellfunktion 5.6 an einige ausgewählte Wellenlängenpunkte des transienten Absorptionsspektrums für die **PBI-1** J-Aggregate im Lösungsmittel MCH sowie für die **PBI-1** Monomere im Lösungsmittel DCM. In beiden Fällen zeigt sich im Vergleich zum Grundzustandsausbleichen (GSB) ein deutlich verlangsamer Signalanstieg im Spektralbereich der stimulierten Emission (SE), der auf den Zerfall des S_2 -Zustands zurückzuführen ist. Eine derartige Anpassung kann für das gesamte transiente Absorptionsspektrum vorgenommen werden. Auf diese Weise erhält man eine

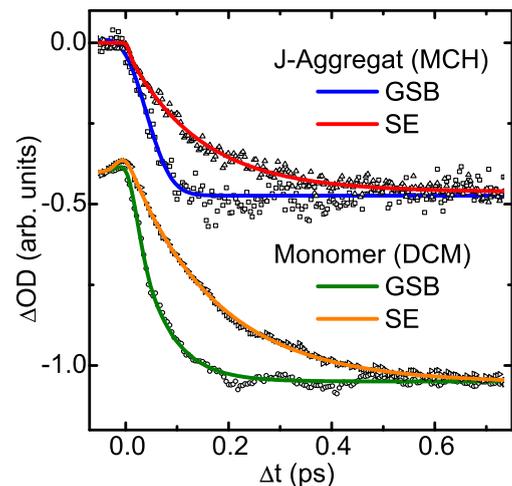


Abb. 5.13: Anpassung der Modellgleichung 5.6 an ausgewählte Zeitkurven.

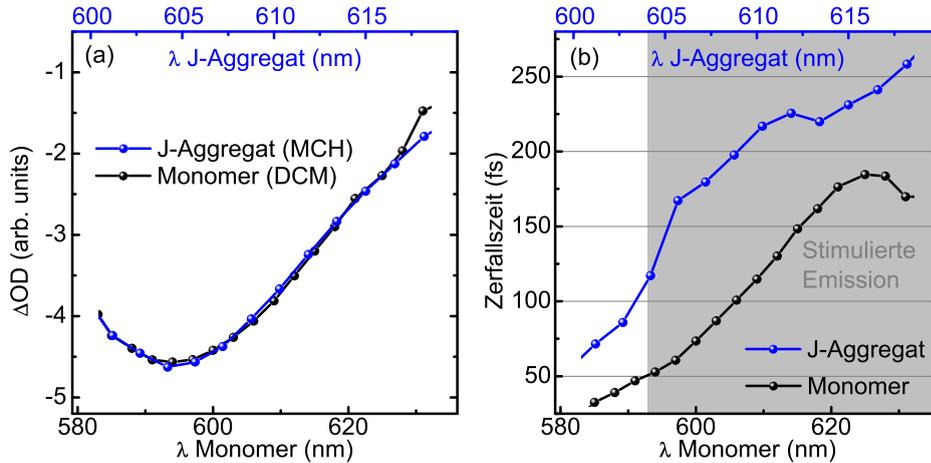


Abb. 5.14: (a) Transiente Absorptionsspektren von **PBI-1** J-Aggregaten (blau) im Lösungsmittel MCH und Monomeren (schwarz) im Lösungsmittel DCM bei einer Verzögerungszeit von einer Picosekunde. Die zwei Wellenlängenachsen sind so skaliert, dass der spektrale Verlauf für beide Messungen möglichst identisch ist. (b) Wellenlängenabhängigkeit der Zerfallszeit τ aus der Modellfunktion 5.6 für die beiden Messungen aus (a). Die Skalierung der Wellenlängenachsen ist identisch zu (a) und der Bereich der stimulierten Emission ist grau hinterlegt.

quasi-globale Anpassung mit einer wellenlängenabhängigen Zeitkonstante τ , die je nach Wellenlängenpunkt entweder primär die intramolekulare Schwingungsrelaxation, oder den Zerfall des S_2 -Zustands beschreibt. Bei der Anpassung kann nur der Offset O , der aus den transienten Spektren bei einer Verzögerung von einer Picosekunde gewonnen wird, fest vorgegeben werden. Die freien Parameter sind daher wie bei der globalen Anpassung des EADS-Modells miteinander korreliert, so dass zum Beispiel ein Ansteigen der Breite σ bei gleichzeitigem Sinken von τ oder A zu einem ähnlich guten Ergebnis führt. Die Anpassung wird daher für alle Wellenlängenpunkte mehrfach mit unterschiedlichen Startwerten für alle freien Parameter durchgeführt um Konsistenz zu gewährleisten. Bei allen im Folgenden gezeigten Anpassungen liegt die Breite des Signalanstiegs σ zwischen 40 und 50 Femtosekunden, was sich sehr gut mit der zeitlichen Breite des kohärenten Artefakts (siehe Abb. 5.9b) deckt.

Für die beiden Messungen an **PBI-1** J-Aggregaten und Monomeren aus Abbildung 5.13 ist die Wellenlängenabhängigkeit von τ in Abbildung 5.14b dargestellt. Die spektralen Signaturen beider **PBI-1** Spezies liegen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen (siehe Kapitel 4.1). Um einen direkten Vergleich der Dynamik des S_2 -Zustands bei Monomeren und Aggregaten zu ermöglichen, bietet es sich daher an, die spektralen Signaturen der beiden Spezies durch die Verwendung von zwei separaten Wellenlängenachsen aneinander anzugleichen (siehe Abbildung 5.14a). Die skalierten Wellenlängenachsen werden dann für den Vergleich der Zeitkonstanten verwendet. Bei beiden **PBI-1** Spezies zeigt sich ein Anwachsen der Zeitkonstanten von unter 100 Femtosekunden im Bereich des Grundzustandsausbleichens auf über 150 (200) Femtosekunden im Bereich der stimulierten Emission bei den Monomeren (Aggregaten). Das verzögerte Einsetzen der stimulierten Emission durch den Zerfall des S_2 -Zustands kann demnach mit dieser Anpassungsmethode für beide Spezies deutlich von der intramolekularen Schwingungsrelaxation infolge der Anregung unterschieden werden. Bei den **PBI-1** J-Aggregaten

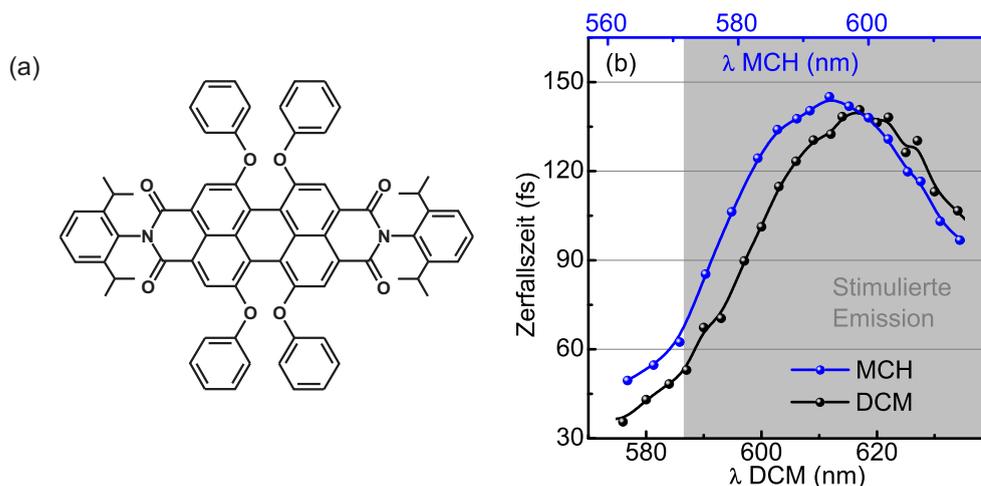


Abb. 5.15: (a) Strukturformel des nicht-aggregierenden Perylenbisimidfarbstoffs Perylene Red. (b) Wellenlängenabhängigkeit der Zerfallszeit τ aus der Modellfunktion 5.6 für Messungen an Perylene Red in MCH (blau) und in DCM (schwarz) bei Anregung in den S_2 -Zustand. Die Skalierung der Wellenlängenachsen erfolgt analog zu Abbildung 5.14 anhand der transienten Absorptionsspektren nach einer Picosekunde und der Bereich der stimulierten Emission ist grau hinterlegt.

ist die Zeitkonstante aus der Anpassung unabhängig von der Wellenlänge immer 50 bis 100 Femtosekunden größer als bei der Monomerspezies. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde die Monomerspezies im polaren Lösungsmittel DCM präpariert, um auch bei Raumtemperatur ausreichend hohe optische Dichten der Monomerprobe für transiente Absorptionmessungen zu erreichen. Für die J-Aggregate wurde wie zuvor MCH verwendet. Der Unterschied in der Zeitkonstante kann daher auch durch die verschieden schnelle Anpassung der DCM- und MCH-Lösungsmittelmoleküle an die geänderte elektronische Struktur des angeregten Farbstoffs^[182] hervorgerufen werden. Zur Untersuchung dieser Lösungsmittelabhängigkeit werden zusätzliche Vergleichsmessungen mit dem nicht-aggregierenden Perylenbisimidfarbstoff Perylene Red (siehe Kapitel 3.1) durchgeführt. Bei Perylene Red verhindern die Di-Isopropylphenyl-Gruppen an der R1-Substitutionsstelle (siehe Kapitel 2.3) durch ihre Rotation aus der Chromophorebene heraus ein Zusammenlagern der Moleküle auch in apolaren Lösungsmitteln wie MCH. Wegen der zu **PBI-1** vergleichbaren Substitution an den R2-Positionen (siehe Abbildung 5.15a) gleichen sich die elektronischen Eigenschaften der beiden Farbstoffe^[33,184,185]. Perylene Red ist daher gut geeignet, um das Verhalten des **PBI-1** Monomers im Lösungsmittel MCH zu simulieren und so den Lösungsmiteleinfluss zu untersuchen. Abbildung 5.15b zeigt die Wellenlängenabhängigkeit der Zerfallszeitkonstanten τ aus der Anpassung von Gleichung 5.6 an transiente Absorptionsspektren von Perylene Red in MCH (blau) und in DCM (schwarz). Die beiden Wellenlängenachsen sind hier wie zuvor bei **PBI-1** anhand des jeweiligen Verlaufs des transienten Absorptionsspektrums eine Picosekunde nach der Anregung skaliert. Der Verlauf der Zeitkonstanten über der Wellenlänge ähnelt bei Perylene Red für beide Lösungsmittel quantitativ dem Verlauf des **PBI-1** Monomers. Auch bei Perylene Red zeigt sich wie bei **PBI-1** eine leicht größere Zeitkonstante für das Lösungsmittel MCH. Der Unterschied verschwindet bei Perylene Red jedoch im Bereich der stimulierten Emission und ist im Bereich des Grundzustandsausbleichens mit etwa 10 fs deutlich schwächer ausgeprägt als bei den

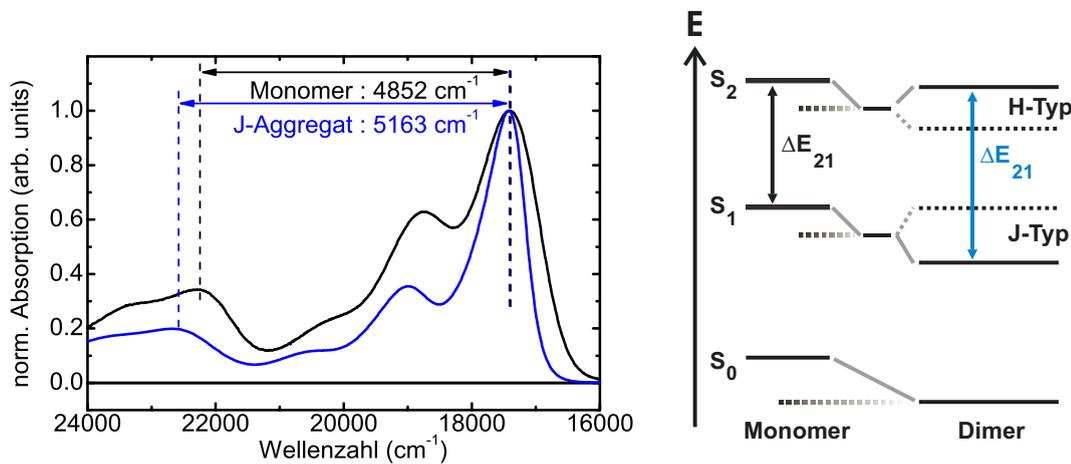


Abb. 5.16: Normierte Absorptionsspektren von **PBI-1** J-Aggregaten in MCH (blau) und Monomeren in DCM (schwarz). Das Spektrum der Monomere wurde so verschoben, dass beide Absorptionsmaxima an der gleichen spektralen Position liegen. Rechts ist ein mögliches Energieniveauschema für die S_1 - und S_2 -Zustände der **PBI-1** Monomere und Dimere abgebildet. Zustände mit verschwindender Oszillatorstärke sind gestrichelt gezeichnet.

Messungen für **PBI-1**. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass der Unterschied der Zeitkonstanten für den Transfer vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand im Bereich der stimulierten Emission bei **PBI-1** primär durch die Aggregation des Farbstoffs verursacht wird [P4]. Im Gegensatz zum durch Aggregation beschleunigten Zerfall des S_2 -Zustands bei Porphyrin-Farbstoffen^[36,177], der am Anfang des Kapitels erwähnt wurde, scheint die Aggregation bei **PBI-1** den Transfer zu verlangsamen.

Eine mögliche Erklärung für das Anwachsen der Relaxationszeit bei der Aggregation kann direkt aus einem Vergleich der Absorptionsspektren (siehe Abbildung 5.16) der Monomer- und der J-Aggregatspezies gewonnen werden. Bei den J-Aggregaten ist der energetische Abstand des Maximums des S_2 -Zustands vom Maximum des S_1 -Zustands mit 5163 cm^{-1} etwas größer als beim Monomer mit 4852 cm^{-1} . Entsprechend des Energielückengesetzes^[186] sinkt die Transferrate für nicht-strahlende Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen mit dem energetischen Abstand dieser Zustände, was im Einklang mit der hier gezeigten Beobachtung ist. Die Vergrößerung der Energielücke zwischen S_2 - und S_1 -Zustand durch Aggregation der Moleküle kann bei **PBI-1** anhand der einfachen, in Kapitel 2.1.1 eingeführten Punktdipol-Punktdipol-Kopplung für das Dimer verstanden werden. In Abbildung 2.1 wurde gezeigt, dass die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle im Dimer entweder zu einer eher H-artigen oder aber zu einer eher J-artigen Kopplung führt und entsprechend entweder das obere oder das untere Niveau des aufgespaltenen elektronischen Zustands für Dipolübergänge erlaubt ist. Ein derartiges Kopplungsmodell wurde in Kapitel 2.1.1 nur für den S_1 -Zustand diskutiert, ist jedoch auch für alle höheren elektronischen Zustände anwendbar. Das Übergangsdipolmoment für den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang ist beim Perylenbisimid-Chromophor senkrecht zum $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangsdipolmoment orientiert (siehe Abb. 5.8). Die J-artige Kopplung des S_1 -Zustands lässt daher eine H-artige Kopplung des S_2 -Zustands bei **PBI-1** erwarten. Abbildung 5.16 zeigt im rechten Bildteil,

dass die Energielücke in den Absorptionsspektren in diesem Fall größer als beim Monomer sein muss.

Der nicht-strahlende Populationstransfer vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand wurde von theoretischer Seite speziell am Beispiel von Perylenbisimid-J-Aggregaten schon von Marco Schröter analysiert^[37,164]. Auf Grundlage von MCTDH-Berechnungen (engl. *multiconfiguration time-dependent Hartree*) zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein Dimer bzw. Trimer konnte Marco Schröter zeigen, dass die Geschwindigkeit des Populationstransfers primär von der Stärke der nicht-adiabatischen Kopplung der beiden elektronischen Zustände auf einem Monomer im Vergleich zur Coulombkopplung zwischen den S_2 -Zuständen der verschiedenen Monomere abhängt. Eine starke nicht-adiabatische Kopplung führt zu einem sehr schnellen Transfer des Wellenpakets vom S_2 - in den S_1 -Zustand durch eine konische Durchschneidung innerhalb weniger 10 Femtosekunden. Im schwachen Kopplungsregime ist der Zustandswechsel verlangsamt und findet wie im Experiment beobachtet auf der 100 Femtosekunden Zeitskala statt. Darüber hinaus konnte Marco Schröter für bestimmte Verhältnisse von intra- zu intermolekularer Kopplung qualitativ eine geringfügige Verlangsamung des Zerfalls des S_2 -Zustands beim Aggregat im Vergleich zum Monomer nachweisen^[164]. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den hier vorgestellten Messungen.

Die leichte Verlangsamung des Populationstransfers vom S_2 - in den S_1 -Zustand von etwa 150 Femtosekunden beim **PBI-1** Monomer auf über 200 Femtosekunden beim J-Aggregat unterscheidet sich deutlich von der aggregationsbedingten starken Beschleunigung, die für verschiedene Porphyrin-Farbstoffe beobachtet wurde^[36,177]. Dieser Unterschied unterstreicht noch einmal, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mess- und Auswertemethoden zwar sehr gut zur Analyse der Exzitonendynamik in Farbstoffsystemen geeignet sind, die Ergebnisse für **PBI-1** jedoch nicht ohne weiteres verallgemeinerbar sind.

Im Hinblick auf die ursprüngliche Fragestellung des Kapitels nach möglichen Zwischenschritten beim Exziton-Exziton-Annihilationsprozess zeigt sich, dass der Zerfall des S_2 -Zustands beim Aggregat auf der gleichen Zeitskala stattfindet wie der Zerfall des unbekanntem Zwischenzustands bei der Exziton-Exziton-Annihilation. Es ist darüber hinaus zu beachten, dass nach der Fusion der zwei Einfachexzitonen bei der Annihilation deutlich mehr Überschussenergie bereitsteht als bei einer optischen Anregung bei 440 nm in den S_2 -Zustand. Das entstehende Wellenpaket nach der Annihilation würde daher unter anderen Voraussetzungen auf die konische Durchschneidung zum S_1 -Zustand treffen als bei einer optischen Anregung. Der resultierende Zerfall könnte daher bei der Annihilation noch deutlich schneller ablaufen als hier im Experiment beobachtet. Eine Beteiligung des S_2 -Zustands am EEA-Relaxationsprozess kann daher als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit verfolgte zwei wesentliche Ziele: Zum einen wurde der Einfluss von energetischer und räumlicher Unordnung auf die Exzitonenmigration in molekularen Aggregaten analysiert. Zum anderen wurden der Charakter und der mögliche Relaxationspfad des bei der Exziton-Exziton-Annihilation transient besetzten, hoch-angeregten Zustands untersucht. Die Ergebnisse beider Teilziele helfen dabei, verschiedene Einflüsse auf die Energietransporteigenschaften organischer Halbleiter besser zu verstehen und darauf aufbauend, zukünftige Materialien gezielt für spezifische Anwendungen wie organische Solarzellen zu optimieren.

Für die Untersuchung des Einflusses der Unordnung wurden stationäre und zeitaufgelöste spektroskopische Messungen in einem Temperaturbereich von 77 K bis 360 K durchgeführt. Dabei sollte insbesondere beobachtet werden, ob die temperaturabhängige dynamische Unordnung die Exzitonenmobilität in den Aggregaten eher beschleunigt oder aber zu einer Verlangsamung des Energietransports beiträgt. Im Zuge des erwarteten Zerfalls der eindimensionalen **PBI-1** J-Aggregatketten in Monomere beim Erhitzen der Probe zeigte sich insbesondere anhand der Fluoreszenzspektren ein unerwartetes Auftreten einer weiteren, H-artigen Aggregatspezies. Die Analyse der Anregungsanisotropie in den transienten Absorptionsmessungen ließ den Schluss zu, dass diese zusätzliche Aggregatspezies ausschließlich in Form von sehr kurzen Molekülketten auftritt, während für die J-Aggregate bei Raumtemperatur anhand von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen eine mittlere Kettenlänge von mindestens 80 Monomereinheiten abgeschätzt werden konnte. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein biphasisches Aggregationsmodell mit einer H-artigen und einer J-artigen Dimer-Spezies entwickelt. Von beiden Dimerarten verlängert sich bei hohen Konzentrationen oder tiefen Temperaturen jedoch nur die J-artige Spezies in ausgedehnte Aggregatketten. Durch Anpassung des Modells an die temperaturabhängigen stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren konnten repräsentative Spektren für beide Aggregatspezies gewonnen werden, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen sind. Es zeigte sich, dass sich die spektralen Signaturen gerade bei schwach gekoppelten Aggregatsystemen wie **PBI-1** im Fall von J- oder H-Aggregation stark ähneln können, während sich die Exzitonendynamik bereits deutlich unterscheidet. Eine vollständige Quantifizierung der Energietransporteigenschaften organischer Halbleitermaterialien scheint daher nur mithilfe zeitaufgelöster Messungen möglich zu sein.

Aufgrund des Auftretens der H-artigen Dimerspezies bei hohen Temperaturen wurde der Einfluss der dynamischen Unordnung auf den Exzitonentransport im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 77 K untersucht. Hier zeigte sich eine deutliche Reduzierung der Migrationsgeschwindigkeit beim Abkühlen. Daraus lässt sich schließen, dass bei **PBI-1** J-Aggregaten die strukturelle statische Unordnung der dominierende Faktor bei der Begrenzung der Exzitonendelokalisierung auf nur wenige Monomereinheiten ist und der effiziente Energietransport bei Raumtemperatur überhaupt erst durch thermische Fluktuationen ermöglicht wird. Die Reduzierung der aus den transienten Absorptionsmessungen gewonnenen Exzitonensprungrate folgt beim Abkühlen exakt dem Rückgang des Überlappintegrals zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum. Daraus folgt, dass der Exzitonentransport auch bei tiefen Temperaturen noch als inkohärenter Sprungtransport auf Grundlage der Förstertheorie beschreibbar ist. Überraschenderweise wurde

zusätzlich ein Übergang vom eindimensionalen Exzitonentransport bei Raumtemperatur in ein quasi-dreidimensionales Regime unterhalb von 150 K beobachtet. Anhand von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass dieser Übergang durch die lose Vernetzung der eindimensionalen Ketten bei tiefen Temperaturen erklärt werden kann. Die Exzitonbewegung ist in diesem Temperaturregime räumlich stark anisotrop und erfolgt wie bei Raumtemperatur vorzugsweise entlang der einzelnen Aggregatketten. Der Energietransport bleibt daher für **PBI-1** J-Aggregate auch bei tiefen Temperaturen gerichtet, auch wenn die Dynamik oberflächlich betrachtet isotrop, dreidimensional und langsam zu sein scheint. Dieser Zusammenhang konnte in dieser Arbeit durch die kombinierte Analyse der stationären und zeitaufgelösten Spektren und anschließenden Vergleich mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen aufgeklärt werden. Eine ähnliche Analyse empfiehlt sich daher auch für andere organische Halbleiter mit vermeintlich schlechten Energietransporteigenschaften.

Bei der Suche nach möglichen Relaxationspfaden für den hoch-angeregten Zwischenzustand bei der Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) stand zunächst der Zweieixzitonenzustand im Fokus. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass bei ausreichend hohen Anregungsdichten eine direkte optische Population des Zweieixzitonenzustands möglich ist. Die Analyse der Exzitonendynamik erfolgte hier mithilfe einer globalen Anpassungsroutine für verschiedene Ratenmodelle. Die Untersuchung ließ darauf schließen, dass der Zweieixzitonenzustand bei **PBI-1** J-Aggregaten mit einer Lebensdauer von circa einer Picosekunde relativ langlebig ist. Die ultraschnelle Relaxation infolge der Annihilation findet entsprechend der in dieser Arbeit vorgestellten kinetischen Monte-Carlo-Simulationen auf der 100 fs-Zeitskala statt. Der Zweieixzitonenzustand ist daher höchstwahrscheinlich nicht Teil des EEA-Prozesses. Eine mögliche Ursache kann die geringe Delokalisierung der Exzitonen über nur zwei Monomere sein, wodurch der Zweieixzitonenzustand bei der Annihilation von zwei Einfach-Exzitonen energetisch zu hoch liegt. Hier bieten sich für die Zukunft Untersuchungen mit einem weniger ungeordneten Aggregatsystem an, wobei dann auf die Erkenntnisse und Analysemethoden der vorliegenden Arbeit zurückgegriffen werden kann.

Zusätzlich wurde die Zerfalldynamik des S_2 -Zustands in den S_1 -Zustand untersucht. Dabei stand insbesondere die in der Fachliteratur dokumentierte Beschleunigung des Zerfalls bei Aggregation im Vordergrund. Sowohl für **PBI-1** Monomere als auch für J-Aggregate konnte eine Zerfallszeit zwischen 150 fs und 250 fs bestimmt werden, wobei der Zerfall beim Aggregat systematisch langsamer zu sein scheint. Diese unerwartete Verlangsamung kann in erster Näherung durch die in den stationären Absorptionsspektren sichtbare, leicht vergrößerte Energielücke zwischen S_2 - und S_1 -Zustand des J-Aggregats im Vergleich zum Monomer begründet werden. Die Depopulation des S_2 -Zustands ist trotz der leichten Verlangsamung bei Aggregation ausreichend schnell, um den Zustand als möglichen Zwischenschritt bei der Exziton-Exziton-Annihilation in Betracht zu ziehen. Insbesondere kann bei der Annihilation mehr Überschussenergie zur Verfügung stehen als bei der hier verwendeten optischen Anregung, so dass der tatsächliche Zerfall des S_2 -Zustands im Zuge der Relaxation bei der Annihilation noch schneller als hier beobachtet von statten gehen kann.

Insgesamt zeigte sich, dass bei der Analyse der Energietransporteigenschaften organischer Halbleiter gerade auf sehr kurzen Zeitskalen eine Vielzahl konkurrierender inter- und intramolekularer Prozesse berücksichtigt werden muss. Darüber hinaus können schon

geringfügige Änderungen äußerer Parameter wie der Temperatur zu einer völlig anderen Exzitonendynamik und sogar Morphologie der Aggregate führen. Die Untersuchungsergebnisse, die für einen bestimmten organischen Halbleiter erzielt wurden, sind daher oftmals nicht verallgemeinerbar. Dieser Tatsache zum Trotz, hat sich die transiente Absorptionsspektroskopie im Rahmen dieser Arbeit als wirksames und zuverlässiges Werkzeug zur Untersuchung der Exzitonendynamik bewährt und ausgezeichnet. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass diese Technik in Kombination mit einer durchdachten Analyse­methode einen tiefen Einblick in die elektronische Struktur organischer Halbleiter gewähren kann. So zeigte diese Arbeit, dass aus der Analyse der Dynamik miteinander wechselwirkender Exziton­en nicht nur Informationen über die Effizienz des Energietransports, sondern darüber hinaus auch über die Morphologie organischer Halbleiter gewonnen werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **14**, 99 (2002).
- [2] S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [3] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Chemical Reviews* **104**, 4971 (2004).
- [4] G. Malliaras, R. Friend, G. Malliaras, and R. Friend, **58**, 53 (2005).
- [5] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, C. Reese, J. M. Hancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, and Y. Xia, *Nano Letters* **7**, 2847 (2007).
- [6] T. He, M. Stolte, C. Burschka, N. H. Hansen, T. Musiol, D. Kälblein, J. Pflaum, X. Tao, J. Brill, and F. Würthner, *Nature Communications* **6**, 1 (2015).
- [7] F. Laquai, Y.-S. Park, J.-J. Kim, and T. Basché, *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 1203 (2009).
- [8] M. Grätzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- [9] P. V. Kamat, *Phys. Chem.* **392**, 2834 (2007).
- [10] B. Kippelen and J.-L. Brédas, *Energy & Environmental Science* **2**, 251 (2009).
- [11] J.-L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, *Accounts of chemical research* **42**, 1691 (2009).
- [12] I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 21225 (2009).
- [13] R. Singh, E. Giussani, M. M. Mróz, F. Di Fonzo, D. Fazzi, J. Cabanillas-González, L. Oldridge, N. Vaenas, A. G. Kontos, P. Falaras, A. C. Grimsdale, J. Jacob, K. Müllen, and P. E. Keivanidis, *Organic Electronics: physics, materials, applications* **15**, 1347 (2014).
- [14] G. D. Scholes and G. Rumbles, *Nature Materials* **5**, 920 (2006).
- [15] D. E. Markov, C. Tanase, P. W. Blom, and J. Wildeman, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **72**, 1 (2005).
- [16] E. Engel, K. Leo, and M. Hoffmann, *Chemical Physics* **325**, 170 (2006).
- [17] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, *Advanced Materials* **19**, 1551 (2007).
- [18] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. Scharber, M. Morana, P. W. M. Blom, and M. A. Loi, *Energy and Environmental Science* **5**, 6960 (2012).
- [19] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 3417 (2015).

- [20] M. R. Wasielewski, *Accounts of Chemical Research* **42**, 1910 (2009).
- [21] F. Würthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Möller, *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, 3376 (2011).
- [22] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mančal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, *Nature* **446**, 782 (2007).
- [23] E. Collini and G. D. Scholes, *Journal of Physical Chemistry A* **113**, 4223 (2009).
- [24] J. L. Brédas, E. H. Sargent, and G. D. Scholes, *Nature Materials* **16**, 35 (2016).
- [25] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, and F. Würthner, *Advanced Energy Materials* **7**, 1 (2017).
- [26] X. Q. Li, X. Zhang, S. Ghosh, and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **14**, 8074 (2008).
- [27] F. Würthner, *Chem. Commun.* , 1564 (2004).
- [28] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, and D. Schmidt, *Chemical Reviews* **116**, 962 (2016).
- [29] H. Marciniak, X. Q. Li, F. Würthner, and S. Lochbrunner, *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 648 (2011).
- [30] J. Cabanillas-Gonzalez, G. Grancini, and G. Lanzani, *Advanced Materials* **23**, 5468 (2011).
- [31] A. Suna, *Physical Review B* **1**, 1716 (1970).
- [32] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (WILEY VCH Verlag, Weinheim, 2004).
- [33] F. Fennel and S. Lochbrunner, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **92**, 140301 (2015).
- [34] M. van Burgel, D. a. Wiersma, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **102**, 20 (1995).
- [35] B. Abraham, J. Nieto-pescador, and L. Gundlach, *Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 3151 (2016).
- [36] M. Kullmann, A. Hipke, P. Nuernberger, T. Bruhn, D. C. G. Götz, M. Sekita, D. M. Guldi, G. Bringmann, and T. Brixner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 8038 (2012).
- [37] M. Schröter and O. Kühn, *The Journal of Physical Chemistry A* **117**, 7580 (2013).
- [38] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5th ed. (Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2006).
- [39] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York Oxford, 1999).

- [40] W. Brütting, in *Physics of Organic Semiconductors*, edited by W. Brütting (WILEY VCH Verlag, Weinheim, 2006).
- [41] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, and A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **105**, 1491 (2005).
- [42] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure and Applied Chemistry* **11**, 371 (1965).
- [43] G. H. Wannier, *Physical Review* **52**, 191 (1937), arXiv:arXiv:1011.1669v3 .
- [44] J. Frenkel, *Physical Review* **37**, 1276 (1931).
- [45] O. Kühn and S. Lochbrunner, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 85 (2011) pp. 47–81.
- [46] A. S. Davydov and N. I. Kislukha, *Physica Status Solidi (B)* **59**, 465 (1973).
- [47] F. C. Spano, *Accounts of Chemical Research* **43**, 429 (2010).
- [48] B. Valeur, *Molecular Fluorescence - Principles and Applications* (WILEY VCH Verlag, Weinheim, 2002).
- [49] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3*, 10th ed. (Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2013).
- [50] W. West and B. H. Carroll, *The Journal of Chemical Physics* **19**, 417 (1951).
- [51] E. E. Jelley, *Nature* **138**, 1009 (1936).
- [52] G. Scheibe, *Angewandte Chemie* **50**, 212 (1937).
- [53] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [54] M. Schworer and H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkoerper* (WILEY VCH Verlag, Weinheim, 2005).
- [55] H. Fidder, J. Knoester, and D. a. Wiersma, *The Journal of Chemical Physics* **95**, 7880 (1991).
- [56] S. Mukamel, *Oxford series in optical and imaging sciences ; 6*, Vol. 6 (1995) pp. xviii, 543 p.
- [57] J. Knoester, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 8466 (1993).
- [58] H. Fidder, J. Knoester, and D. a. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **98**, 6564 (1993).
- [59] K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, *Chemical Physics Letters* **218**, 67 (1994).
- [60] L. D. Bakalis and J. Knoester, *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6620 (1999).
- [61] A. H. Herz, *Advances in Colloid and Interface Science* **8**, 237 (1977).

- [62] I. A. Struganova, H. Lim, and S. A. Morgan, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 11047 (2002).
- [63] K. A. Kistler, C. M. Pochas, H. Yamagata, S. Matsika, and F. C. Spano, *J. Phys. Chem. B* **116**, 77 (2012).
- [64] I. Scheblykin and O. Sliusarenko, *J. Phys. Chem. B* , 4636 (2001).
- [65] T. E. Kaiser, I. G. Scheblykin, D. Thomsson, and F. Würthner, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 15836 (2009).
- [66] E. W. Knapp, *Chemical Physics* **85**, 73 (1984).
- [67] R. B. Martin, *Chemical Reviews* **96**, 3043 (1996).
- [68] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, and F. Würthner, *Chemical Society reviews* **38**, 564 (2009).
- [69] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **13**, 436 (2007).
- [70] D. Möbius, *Advanced Materials* **7**, 437 (1995).
- [71] T. E. Kaiser, V. Stepanenko, and F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6719 (2009).
- [72] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, and E. W. Meijer, *Chemical Reviews* **109**, 5687 (2009).
- [73] P. A. Korevaar, C. Schaefer, T. F. A. De Greef, and E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 13482 (2012).
- [74] R. Goldstein and L. Stryer, *Biophysical Journal* **50**, 583 (1986).
- [75] J. Gershberg, F. Fennel, T. H. Rehm, S. Lochbrunner, and F. Würthner, *Chem. Sci.* **7**, 1729 (2016).
- [76] F. Würthner, C. Bauer, V. Stepanenko, and S. Yagai, *Advanced Materials* **20**, 1695 (2008).
- [77] M. Shirakawa, S. Kawano, N. Fujita, K. Sada, and S. Shinkai, *Journal of Organic Chemistry* **68**, 5037 (2003).
- [78] O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi, *The Journal of Chemical Physics* **99**, 4128 (1993).
- [79] Y. Egawa, R. Hayashida, and J.-i. Anzai, *Langmuir* **23**, 13146 (2007).
- [80] C. A. Hunter, *Chemical Society reviews* **23**, 101 (1994).
- [81] S. Valteau, S. K. Saikin, M. H. Yung, and A. A. Guzik, *Journal of Chemical Physics* **137**, 034109 (2012).
- [82] D. L. Dexter, *Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).

- [83] T. Förster, *Annalen der Physik* **437**, 55 (1948).
- [84] G. D. Scholes, *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 57 (2003).
- [85] S. R. Yost, E. Hontz, S. Yeganeh, and T. Van Voorhis, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 17369 (2012).
- [86] S. E. Braslavsky, E. Fron, H. B. Rodríguez, E. S. Román, G. D. Scholes, G. Schweitzer, B. Valeur, and J. Wirz, *Photochemical & Photobiological Sciences* **7**, 1444 (2008).
- [87] H. Lin, R. Camacho, Y. Tian, T. E. Kaiser, F. Würthner, and I. G. Scheblykin, *Nano Letters* **10**, 620 (2010).
- [88] D. M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. P. Rabe, and D. A. Vanden Bout, *Nature nanotechnology* **4**, 658 (2009).
- [89] C. Didraga, A. Pugzlys, P. R. Hania, H. Von Berlepsch, K. Duppen, and J. Knoester, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 14976 (2004).
- [90] M. Stevens, C. Silva, D. Russell, and R. Friend, *Physical Review B* **63**, 1 (2001).
- [91] S. Chandrasekhar, *Reviews of Modern Physics* **15**, 1 (1943).
- [92] R. C. Powell and Z. G. Soos, *Journal of Luminescence* **11**, 1 (1975).
- [93] M. von Smoluchowski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **92**, 129 (1917).
- [94] H. Najafov, B. Lee, Q. Zhou, L. C. Feldman, and V. Podzorov, *Nature materials* **9**, 938 (2010).
- [95] M. Samiullah, D. Moghe, U. Scherf, and S. Guha, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **82**, 1 (2010).
- [96] D. Ambrosek, H. Marciniak, S. Lochbrunner, J. Tatchen, X.-Q. Li, F. Würthner, and O. Kühn, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 17649 (2011).
- [97] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, and K. Müllen, *Angewandte Chemie - International Edition* **49**, 9068 (2010).
- [98] R. F. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H. M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner, and B. Engels, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12858 (2008).
- [99] D. Chaudhuri, D. Li, Y. Che, E. Shafran, J. M. Gerton, L. Zang, and J. M. Lupton, *Nano Letters* **11**, 488 (2011).
- [100] M. Son, K. H. Park, C. Shao, F. Würthner, and D. Kim, *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 3601 (2014).
- [101] P. Osswald and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **13**, 7395 (2007).
- [102] T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, and F. Würthner, *Angewandte Chemie - International Edition* **46**, 5541 (2007).

- [103] S. Ghosh, X. Q. Li, V. Stepanenko, and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **14**, 11343 (2008).
- [104] G. Seybold and G. Wagenblast, *Dyes and Pigments* **11**, 303 (1989).
- [105] K. Sugiyasu, N. Fujita, and S. Shinkai, *Angewandte Chemie - International Edition* **43**, 1229 (2004).
- [106] R. Marty, R. Nigon, D. Leite, and H. Frauenrath, *Journal of the American Chemical Society* **136**, 3919 (2014).
- [107] H. Langhals, *Heterocycles* **40**, 477 (1995).
- [108] M. D. Rahn and T. A. King, *Applied optics* **34**, 8260 (1995).
- [109] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, and A. J. Bard, *Journal of the American Chemical Society* **121**, 3513 (1999).
- [110] M. P. O'neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, and M. R. Wasielewski, *Science (New York, N.Y.)* **257**, 63 (1992).
- [111] J. D. A. Lin, O. V. Mikhnenko, J. Chen, Z. Masri, A. Ruseckas, A. Mikhailovsky, R. P. Raab, J. Liu, P. W. M. Blom, M. A. Loi, C. J. García-Cervera, I. D. W. Samuel, and T.-Q. Nguyen, *Mater. Horiz.* **1**, 280 (2014).
- [112] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, and C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **7**, 2245 (2001).
- [113] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, and F. C. De Schryver, *Chemical Physics Letters* **333**, 255 (2001).
- [114] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **13**, 450 (2007).
- [115] E. Fron, G. Schweitzer, P. Osswald, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, K. Müllen, F. C. De Schryver, and M. Van der Auweraer, *Photochemical & Photobiological Sciences* **7**, 1509 (2008).
- [116] V. Gulbinas, I. Mineviciute, D. Hertel, R. Wellander, A. Yartsev, and V. Sundström, *Journal of Chemical Physics* **127**, 1 (2007).
- [117] Y. Zaushitsyn, K. G. Jespersen, L. Valkunas, V. Sundström, and A. Yartsev, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **75**, 1 (2007).
- [118] M. I. Aralaguppi and J. G. Baragi, *Journal of Chemical Thermodynamics* **38**, 434 (2006).
- [119] O. I. Nanoscience, *Optistat CF Operator's Handbook*, 3rd ed. (Oxford Instruments Nanoscience, Abington, 2006).
- [120] K. M. Westphal, *Exxitonendynamik auf kalten J-Aggregaten*, Master's thesis, University of Rostock (2012).
- [121] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer, and E. Riedle, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **96**, 215 (2009).

- [122] M. E. Fermann, A. Galvanauskas, G. Sucha, and D. Harter, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **65**, 259 (1997).
- [123] L. E. Nelson, D. J. Jones, K. Tamura, H. A. Haus, and E. P. Ippen, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **65**, 277 (1997).
- [124] T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, *Optics Letters* **22**, 1494 (1997).
- [125] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71**, 457 (2000).
- [126] A. Präkelt, M. Wollenhaupt, A. Assion, C. Horn, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter, and T. Baumert, *Review of Scientific Instruments* **74**, 4950 (2003).
- [127] S. H. Shim and M. T. Zanni, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 748 (2009).
- [128] P. Nuernberger, S. Ruetzel, and T. Brixner, *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 11368 (2015).
- [129] M. Ohlsen, *Zweidimensionale Spektroskopie zur Untersuchung der Energierelaxation in Farbstoffsystemen*, Master's thesis, University of Rostock (2015).
- [130] G. Steinmeyer, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, 1 (2003).
- [131] H. Lessing and A. von Jena, *Chemical Physics Letters* **42**, 213 (1976).
- [132] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **24**, 584 (1970).
- [133] C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, and K. Midorikawa, *Applied Optics* **41**, 3735 (2002).
- [134] S. Wolter, *Temperaturabhängigkeit der Exzitonendynamik in Perylenbisimid-Aggregaten*, Master's thesis, University of Rostock (2011).
- [135] J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, and D. a. Wiersma, *The Journal of Chemical Physics* **102**, 6362 (1995).
- [136] W. Bechmann and J. Schmidt, *Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler*, 4th ed. (Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010).
- [137] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **43**, 1261 (1965).
- [138] T. Pullerits and A. Freiberg, *Chemical Physics* **149**, 409 (1991).
- [139] M. H. Kalos and P. A. Whitlock, *Wiley-VCH* (2008) p. 217.
- [140] G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson, *Chemical Physics* **17**, 91 (1976).
- [141] I. I. Scheblykin, O. O. Varnavsky, M. M. Bataiev, O. Sliusarenko, M. Van der Auweraer, and A. A. Vitukhnovsky, *Chemical Physics Letters* **298**, 341 (1998).
- [142] E. Hädicke and F. Graser, *Acta Crystallographica Section C* **42**, 189 (1986).
- [143] S. J. Strickler and R. A. Berg, *The Journal of Chemical Physics* **37**, 814 (1962).

- [144] D. Bialas, C. Brüning, F. Schlosser, B. Fimmel, J. Thein, V. Engel, and F. Würthner, *Chemistry - A European Journal* **22**, 15011 (2016).
- [145] P. Jonkheijm, P. Van Der Schoot, A. P. Schenning, and E. W. Meijer, *Science* **313**, 80 (2006).
- [146] Y. Tian, V. Stepanenko, T. E. Kaiser, F. Würthner, and I. G. Scheblykin, *Nanoscale* **4**, 218 (2012).
- [147] H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, and K. Kimura, *Langmuir* **21**, 1067 (2005).
- [148] S. Yagai, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, and F. Würthner, *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 3367 (2008).
- [149] A. Sarbu, L. Biniek, J.-M. Guenet, P. J. Mésini, and M. Brinkmann, *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 1235 (2015).
- [150] B. Birkan, D. Gülen, and S. Özçelik, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 10805 (2006).
- [151] R. Passier, J. P. Ritchie, C. Toro, C. Diaz, A. E. Masunov, K. D. Belfield, and F. E. Hernandez, *Journal of Chemical Physics* **133**, 1 (2010).
- [152] Y. Tidhar, H. Weissman, S. G. Wolf, A. Gulino, and B. Rybtchinski, *Chemistry - A European Journal* **17**, 6068 (2011).
- [153] L. Wachter, *Temperaturabhängige Spektroskopie von Farbstoffen*, Bachelor thesis, University of Rostock (2015).
- [154] E. O. Potma and D. A. Wiersma, *Journal of Chemical Physics* **108**, 4894 (1998).
- [155] C. Chuang, C. K. Lee, J. M. Moix, J. Knoester, and J. Cao, *Physical Review Letters* **116**, 1 (2016).
- [156] S. Ogi, V. Stepanenko, J. Thein, and F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **138**, 670 (2016).
- [157] F. Milota, J. Sperling, A. Nemeth, D. Abramavicius, S. Mukamel, and H. F. Kauffmann, *Journal of Chemical Physics* **131**, 1 (2009).
- [158] C. Chuang, J. Knoester, and J. Cao, *Journal of Physical Chemistry B* **118**, 7827 (2014).
- [159] A. Mozumder and S. M. Pimblott, *Chemical Physics Letters* **167**, 542 (1990).
- [160] C. K. Lee, J. Moix, and J. Cao, **164103**, 1 (2015).
- [161] N. Ginsberg, Y. Cheng, and G. Fleming, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1352 (2009).
- [162] Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, and V. P. Semynozhenko, *Low Temperature Physics* **42**, 429 (2016).
- [163] S. S. Babu, V. K. Praveen, and A. Ajayaghosh, *Chemical Reviews* **114**, 1973 (2014).
- [164] M. Schröter, S. Ivanov, J. Schulze, S. Polyutov, Y. Yan, T. Pullerits, and O. Kühn, *Physics Reports* **567**, 1 (2015).

- [165] H. S. Cho, N. W. Song, Y. H. Kim, S. C. Jeoung, S. Hahn, D. Kim, S. K. Kim, N. Yoshida, and A. Osuka, *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 3287 (2000).
- [166] H. Kano, T. Saito, and T. Kobayashi, *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 3445 (2002).
- [167] D. Kim and A. Osuka, *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 8791 (2003).
- [168] J. Knoester, *Physical Review A* **47**, 2083 (1993).
- [169] S. Long, Y. Wang, S. Vdović, M. Zhou, L. Yan, Y. Niu, Q. Guo, and A. Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18567 (2015).
- [170] M. Gruebele and A. H. Zewail, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 883 (1993).
- [171] S. Rafiq and G. D. Scholes, *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 6792 (2016).
- [172] M. Son, K. H. Park, M. C. Yoon, P. Kim, and D. Kim, *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 6275 (2015).
- [173] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. R. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, T. A. Moore, C. C. Moser, D. G. Nocera, A. J. Nozik, D. R. Ort, W. W. Parson, R. C. Prince, and R. T. Sayre, *Science* **332**, 805 (2011).
- [174] T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. Van Grondelle, Govindjee, and G. D. Scholes, *Chemical Reviews* **117**, 249 (2017).
- [175] L.-L. Li and E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 291 (2013).
- [176] G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, and F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3244 (2015).
- [177] V. Sundström, *Annual Review of Physical Chemistry* **59**, 53 (2008).
- [178] K. Ekvall, P. Van Der Meulen, C. Dhollande, L. E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki, and J. C. Mialocq, *Journal of Applied Physics* **87**, 2340 (2000).
- [179] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **74**, 19 (2002).
- [180] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, and N. P. Ernsting, *Journal of Chemical Physics* **119**, 988 (2003).
- [181] R. L. Fork, E. Martinez, and J. P. Gordon, *Optics Letters* **9**, 150 (1984).
- [182] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli, *Journal of Physical Chemistry* **99**, 17311 (1995).
- [183] R. Huber, J.-E. Moser, M. Grätzel, and J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6494 (2002).
- [184] F. Fennel and S. Lochbrunner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 3527 (2011).
- [185] F. Fennel and S. Lochbrunner, *Physical Review B* **85**, 094203 (2012).
- [186] K. F. Freed and J. Jortner, *Journal of Chemical Physics* **52**, 6272 (1970).

Publikationen und Tagungsbeiträge

6.1 Publikationen

[P1]

Size-dependent exciton dynamics in one-dimensional perylene bisimide aggregates

Steffen Wolter, Janis Aizezers, Franziska Fennel, Marcus Seidel, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

New J. Phys. **2012**, 14, 105027(1-13)

[P2]

Biphasic Self-Assembly Pathways and Size-Dependent Photophysical Properties of Perylene Bisimide Dye Aggregates

Franziska Fennel, Steffen Wolter, Zengqi Xie, Per-Arno Plötz, Oliver Kühn, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner

J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 18722-18725

[P3]

Observation of Two-Exciton States in Perylene Bisimide Aggregates

Steffen Wolter, Marcus Seidel, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner

in *Proceedings of the XVIIIth International Conference of Ultrafast Phenomena*
M. Chergui und A. Taylor (eds.)

EPJ Web of Conferences **2013**, 41, 05035(1-3)

[P4]

S₂ to S₁ Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Dye Aggregates and Monomers

Steffen Wolter, Franziska Fennel, Marco Schröter, Jan Schulze, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

in *Proceedings of the XIXth International Conference of Ultrafast Phenomena*
K. Yamanouchi (eds.)

Springer Proceedings in Physics **2015**, 162, 459-461

[P5]

Biphasic aggregation of a perylene bisimide dye identified by exciton-vibrational spectra

Per-Arno Plötz, Sergey P. Polyutov, Sergei D. Ivanov, Franziska Fennel, Steffen Wolter, Thomas A. Niehaus, Stefan Lochbrunner, Frank Würthner und Oliver Kühn

Phys. Chem. Chem. Phys. **2016**, 18, 25110-25119

[P6]

Low temperature exciton dynamics and structural changes in perylene bisimide aggregates

Steffen Wolter, Karl Magnus Westphal, Magdalena Hempel, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **2017**, 50, 184005(1-10)

6.2 Tagungsbeiträge

6.2.1 Vorträge

1. *Low Temperature Exciton Dynamics and Structural Changes in Perylene Bisimide Aggregates*
CERF, 2015, Rostock, Deutschland
Steffen Wolter, Karl Magnus Westphal, Magdalena Hempel, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner
2. *S₂ to S₁ Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Aggregates and Monomers*
SFB Seminar, 2014, Plau am See, Deutschland
Marco Schröter, Jan Schulze, Steffen Wolter, Franziska Fennel, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner
3. *S₂ to S₁ Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Aggregates and Monomers*
SFB Graduiertenkolleg, 2014, Rostock, Deutschland
Steffen Wolter, Franziska Fennel, Marco Schröter, Jan Schulze, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner
4. *S₂ to S₁ Relaxation Dynamics in Perylene Bisimide Aggregates and Monomers*
DPG Frühjahrstagung, 2014, Berlin, Deutschland
Steffen Wolter, Franziska Fennel, Marco Schröter, Jan Schulze, Frank Würthner, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner
5. *Exciton Dynamics in Molecular Aggregates*
SFB Graduiertenkolleg, 2012, Rostock, Deutschland
Steffen Wolter, Janis Aizezers, Franziska Fennel, Marciniak, Oliver Kühn, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner
6. *Observation of Two-Exciton States in Perylene Bisimide Aggregates*
Ultrafast Phenomena, 2012, Lausanne, Schweiz
Steffen Wolter, Marcus Seidel, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner
7. *Size-dependent Excitonic Properties of Perylene Bisimide Aggregates*
DPG Frühjahrstagung, 2011, Dresden, Deutschland
Steffen Wolter, Franziska Fennel, Henning Marciniak und Stefan Lochbrunner

6.2.2 Posterbeiträge

1. *Excitonic spectral diffusion in Perylene Red investigated by collinear 2D-VIS spectroscopy*
Electronic Properties of π -Conjugated Materials III, 2015, Würzburg, Deutschland
Merle Ohlsen, Steffen Wolter, Franziska Fennel und Stefan Lochbrunner
2. *Ultrafast Exciton-Exciton-Annihilation Mechanisms in PBI J-Aggregates*
GRC Electronic Processes in Organic Materials , 2012, Lucca(Barga), Italien
Marcus Seidel, Steffen Wolter und Stefan Lochbrunner
3. *Size Dependent Exciton Dynamics in One-Dimensional Molecular Aggregates*
GRC Electronic Processes in Organic Materials , 2012, Lucca(Barga), Italien
Steffen Wolter, Janis Aizezers, Franziska Fennel, Marcus Seidel, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner
4. *Exciton Dynamics in One Dimensional Aggregates*
CERF, 2011, Rostock, Deutschland
Henning Marciniak, Steffen Wolter, Franziska Fennel, David Ambrosek, Oliver Kühn, Xue-Qing Li, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner
5. *Exciton Dynamics in One Dimensional Aggregates*
Femtochemistry10, 2011, Madrid, Spanien
Henning Marciniak, Steffen Wolter, Franziska Fennel, David Ambrosek, Oliver Kühn, Xue-Qing Li, Frank Würthner und Stefan Lochbrunner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei den Leuten bedanken, die mich auf meinem Weg zur Fertigstellung dieser Arbeit begleitet, unterstützt und motiviert haben.

Dabei möchte ich mich zuerst und am meisten bei Prof. Stefan Lochbrunner für die Betreuung dieser Dissertation und die Möglichkeit, in den letzten Jahren in seiner Arbeitsgruppe zu forschen bedanken. Seine ansteckende Begeisterung für Molekülphysik und seine Bereitschaft jederzeit über aktuelle Erkenntnisse und Probleme der Arbeit zu diskutieren hat mich schon für meine Diplomarbeit in dieses Forschungsgebiet geführt und für die Promotion dort gehalten. Vielen Dank für Alles.

Des weiteren möchte ich mich bei der Landesgraduiertenförderung des Landes Mecklenburg-Vorpommern und der Universität Rostock für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungstätigkeit in Form von Stipendien bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich besonders bei meiner Kollegin Franziska Fennel für die jahrelange erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Exzitonendynamik in molekularen Aggregaten bedanken. Sowohl die gemeinsame Arbeit im Labor als auch die Diskussionen über die Ergebnisse waren für mich immer sehr hilf- und lehrreich und bleiben mir in sehr guter Erinnerung.

Für die gruppenübergreifende Zusammenarbeit möchte ich mich gern bei Prof. Frank Würthner für die Bereitstellung des Perylenbisimidfarbstoffs und bei der Arbeitsgruppe von Prof. Oliver Kühn für die Unterstützung dieser Arbeit von theoretischer Seite bedanken. Besonders hervorheben möchte ich dabei die erfolgreiche Zusammenarbeit mit Per-Arno Plötz, Janis Aizezers und Magdalena Hempel sowie die vielen fruchtbaren Diskussionen mit Marco Schröter und Jan Schulze.

Für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre im Laufe der letzten Jahre gilt mein Dank allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Dynamik molekularer Systeme“ von Prof. Lochbrunner. Insbesondere möchte ich mich bei Henning Marciniak für die vielen Tipps im Labor und Matthias Lütgens für die Unterstützung auf den letzten Metern bedanken. Zusätzlich sind für ihre technische und administrative Unterstützung Ursula Heyer, Daniela Brandenburg und Wolfgang Breitsprecher hervorzuheben.

Im Laufe der Arbeit an meiner Promotion hatte ich die Gelegenheit, einige sehr fähige Studenten bei ihren eigenen Abschlussarbeiten zu begleiten. Für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich bei Marcus Seidel, Karl Magnus Westphal, Merle Ohlsen, Chris Rehhagen, Sonia Meyer-Stender und Lukas Wachter bedanken.

Mein besonderer Dank für die jahrelange friedliche Koexistenz, sowohl in der alten Fischbiologie als auch im neuen Institut, gilt meinem Bürokollegen Aleksej Friedrich. Unsere gemeinsamen Teepausen und Gespräche über wirklich alles Mögliche behalte ich in sehr guter Erinnerung.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden, insbesondere Björn, Volker und Micha, für den angenehmen musikalischen Ausgleich neben der Arbeit und bei meiner Familie für ihre jahrelange, uneingeschränkte Unterstützung und Geduld bedanken.

Lebenslauf

geboren 30.01.1985 in Parchim

Schulbildung:

- | | |
|--------------|--------------------------------------|
| 1991 - 1995: | Adolf-Diesterweg-Grundschule Parchim |
| 1995 - 2004: | Friedrich-Franz-Gymnasium Parchim |
| 2004: | Allgemeine Hochschulreife (Abitur) |

Hochschulbildung:

- | | |
|----------------|--|
| Okt. 2005: | Beginn des Physikstudiums an der Universität Rostock |
| 20.04.2011: | Diplom in Physik, Universität Rostock
Diplomarbeit: Temperaturabhängigkeit der Exzitonendynamik in Perylenbisimidaggregaten |
| seit Mai 2011: | Promotion in experimenteller Physik, Universität Rostock |

Stipendien:

- | | |
|------------------------|---|
| Nov. 2011 - Okt. 2014: | Graduiertenstipendium der Landesgraduiertenförderung MV |
| Nov. 2017 - Feb. 2018: | Abschlussstipendium der Universität Rostock |

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

Steffen Wolter

