Nachweis langlebiger, photoaktivierter Zustände in organischen Festkörpern mit Hilfe der Fluoreszenz- und der Mehrfarben-Photoelektronen-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Karsten Schulz

aus Moers

Düsseldorf, im Dezember 2014

aus dem Institut für Physikalische Chemie I

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Rainer Weinkauf

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2015

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit 7

2 Photophysikalische Grundlagen von Molekülen und Aggregaten 11

2.1 Das Jablonski-Diagramm und die elektronisch angeregten Zustände im Einzelmolekül 11

2.2 Betrachtung spektroskopischer Besonderheiten vom Einzelmolekül in der Gasphase bis hin zum homogenen Festkörper 15

2.3 Energie- und Elektronentransfermechanismen 18

2.3.1 Der Resonanzenergietransfer nach Förster 19

2.3.2 Der Energietransfer nach Dexter 22

2.4 Historische Vorstellung und Entwicklung einer neuen mikroskopischen Anschauung sowohl zum Exzitonenmodell als auch zum Energie- und Ladungstransfer im Festkörper 25

2.5 Organische Molekülaggregate und die spektroskopischen Auswirkungen der Aggregation 29

2.6 Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*) 34

2.7 Zustände an Oberflächen - c*harge-transfer* im Experiment 40

2.8 Die Leitfähigkeit in organischen Materialien 42

2.8.1 Die Leitfähigkeit organischer Festkörper und die Definition eines Halbleiters. 43

2.8.2 Intermolekulare Ladungstransfer im organischen Festkörper 46

2.9 Gegenüberstellung vom historischen Polaronen-Modell mit der mikroskopisch neuen Anschauung des *charge-resonance*-Effektes inklusive Hüpfmechanismus 49

2.9.1 Die historische Vorstellung zum Polaronenmodell 50

2.9.2 Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus 51

2.10 Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*) 56

2.11 Die Molekülsysteme 57

2.11.1 Das Nitrospiropyran 59

2.11.2 Das Chinacridon 60

2.11.3 Das *N,N´*-Dimethylchinacridon 64

2.11.4 Die Thiophenderivate 65

2.12 Molekülstrukturen und Molekül-Substratwechselwirkung der α-Oligo-thiophene und des α,ω-Dihexylse-xithiophens 70

3 Probenpräparation von Schichten und Kristallen 73

3.1 Schichten durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD physical vapor deposition) 73

3.1.1 Die Hochvakuumbedampfungsanlage 76

3.1.2 Schichtdickenbestimmung – Die Quarzmikrowaage MTM10 78

3.1.3 Deposition organischer Schichten 78

3.2 Herstellung von organischen Kristallen 80

3.2.1 Herstellung eines γ-Chinacridon-Kristalls 80

3.2.2 Versuch der Herstellung eines *N,N´*-Dimethylchinacridon-Kristalls 82

3.2.3 Herstellung von α-Sexithiophenkristallen 83

4 Experimenteller Aufbau und Ergebnisse 84

4.1 Konzepte zum Nachweis elektronischer Zustände in homogenen Festkörpern 84

4.2 UV-Vis-Spektroskopie mit linear polarisiertem Licht 87

4.3 Ergebnisse der polarisierten UV/Vis-Spektroskopie 89

4.4 Absorptionsspektroskopie 93

4.5 Wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im Festkörper 94

4.6 Wellenlängenaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren der untersuchten Substanzen im Lösungsmittel 96

4.6.1 Lösungsmittelspektren der Thiophenderivate in Dichlormethan (DCM) 98

4.6.2 Lösungsmittelspektren der Chinacridonderivate in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dichlormethan (DCM) 102

4.7 Wellenlängenaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Festkörper unter Variation der Temperatur 108

4.7.1 Thiophenderivate 109

4.7.2 Absorptions- und Emissionsspektren der Chinacridonderivate 118

4.7.3 Vergleich der Lösemittel- und Festkörperabsorptionsspektren der China-cridonderivate 124

4.8 Pump-probe (1+1´) resonance enhanced two photon ionization-Spektroskopie mit Photoelektronennachweis (P^4-Spektroskopie) 128

4.8.1 Der experimentelle Aufbau des P^4-Experiments 130

4.8.2 Die Messelektronik und die Steuerung des P^4-Experiments 132

4.9 Die Ergebnisse des Pump-probe (1+1´) resonance enhanced two photon ionization-Experiments (P^4PE) 133

4.9.1 Die Ergebnisse der P^4-Experimente für die Thiophenderivate 135

4.9.2 Die Ergebnisse der P^4-Experimente für die Chinacridonderivate 139

4.10 Laserangeregte Fluoreszenzlebensdauermessungen 142
4.10.1 Der Fluoreszenzdetektor und der Versuchsaufbau 142
4.10.2 Der Photoelektronenvervielfacher des Typs R3823-03 und der experimentelle Aufbau 144
4.10.3 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer im Lösungsmittel 149
4.10.4 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer am organischen Festkörper 152
4.10.5 Die Fluoreszenzlebensdauermessung an den α-Oligothiophenen 4T bis 6T und des α, ω-Dihexylsexithiophens 152
4.10.6 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer an Chinacridon (QA) und *N,N′*-Dimethylchinacridonfestkörpern (DMQA) 161
4.11 Experimente zur molekularen Molekulare Logik 171
4.12 Laseranregungs-Photoemissions-Elektronen-Mikroskop (Laser-PEEM) 185
4.12.1 Der Aufbau des Laser-PEEM 190
4.12.2 Ergebnisteil PEEM 193
5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die untersuchten Moleküle 196
5.1 Die Thiophene 196
5.2 Die Chinacridonderivate 206
6 Zusammenfassung und Ausblick 217
7 Literaturverzeichnis 224
8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis 233
9 Abbildungsverzeichnis 235

1 Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit

Elektronisch angeregte Zustände in organischen Nanoschichten und Kristallen konjugierter organischer Moleküle mit Halbleitereigenschaften sind aus verschiedenen Gründen interessant. Realisiert wurde eine Anwendung von Molekülen in der Technik beispielsweise schon mit der organischen Solarzelle oder den organischen Leuchtdioden. Das aktuell große Interesse an der Weiterentwicklung organischer Solarzellen besteht darin, Alternativen für die umweltschonende Energiegewinnung bzw. Energieeinsparung und den immer teurer und knapper werdenden Rohstoffen[1] zu bekommen. Vorteilhaft ist insbesondere, dass die organische Solarzelle in der Herstellung viel kostengünstiger als die herkömmliche siliziumbasierte Solarzelle ist. Allerdings ist im Hinblick auf den Wirkungsgrad (derzeit η = 12 % Stand Januar 2013) und ihrer geringen Langzeitstabilität der organischen Solarzelle gegenüber der siliziumbasierten Solarzellen (η bis zu 20 %) noch eine erhebliche Steigerung notwendig.

Die ebenfalls auf organischen Nanoschichten basierenden organischen Leuchtdioden begegnen uns heute schon in den industrialisierten Ländern in fast jedem Haushalt. Sie finden in modernen Fernsehgeräten oder in Smartphone-Displays Verwendung. Organische Leuchtdioden arbeiten dabei nicht wie die LCD-Technik[2] mit Polarisationsfiltern, sondern emittieren selbst farbig: Dabei ist in besonderem Maße die dadurch erzeugte brillantere Helligkeit und Farbigkeit dieser Technik im Vergleich zur LCD-Technik hervorzuheben.

Ein weiteres potentielles Anwendungsgebiet organischer Nanoschichten sind molekulare Transistoren. Diese könnten in der Elektronik[3] Anwendung finden, um Bauteile noch platzsparender und schneller, und somit effizienter zu machen. Würde man den Sprung von der siliziumbasierten Elektronik hin zur molekularbasierten Elektronik schaffen, könnte man möglicherweise komplexe Logiken mit wenigen Molekülen anstatt mit vielen Transistoren[4] realisieren. Das Gebiet der organischen Nanomaterialien ist auf Grund der prinzipiell geringen Größe von Molekülen und deren großen Anzahl elektronischer Zustände interessant. Wenn es gelänge, diese Komplexität der molekularen Eigenschaften zu nutzen, dann sind organische Nanomaterialien beispielsweise prädestiniert für die Datenspeicherung. Speichermedien könnten deshalb eine höhere Informationsdichte bekommen und damit könnte die Packungsdichte auf den Computerchips und die Rechenleistung von Computern signifikant erhöht werden. Durch die Miniaturisierung und der daraus resultierenden zusätzlichen Möglichkeit, komplexere Logikoperationen mittels mehrerer elektronischer Zustände organischer

---

1 Wie z. B. vom Erdöl.
2 *liquid crystal display*
3 Z. B. in der Hardware von Computern.
4 Wie z. B. bei Computerchips.

Festkörper durchzuführen, eröffnen sich weitere Anwendungsgebiete z. B. für die Kryptologie, für die Medizin das „*lab-on-the-chip*“-Konzept, codierte Speicher, den Ersatz von Transistoren oder die nicht-boolsche Algebra. Auch der Einsatz der organischen Nanomaterialien als chemischer Computer oder eine Applikation als Produktmarkierung sind denkbar. Die weitere Entwicklung und Verbesserung solcher Anwendungen werden daher in der heutigen Zeit der Energie- und Rohstoffverknappung und der rasant zu verarbeitenden Datenmengen immer essentieller.

Idealerweise bieten Moleküle sehr viele Schwingungen und elektronische Zustände zur Adressierung an. Um die molekulare Komplexität darüber hinaus zu erweitern, ist es z. B. naheliegend, Photoisomere zu nutzen. Durch das Hin- und Herschalten zweier Photoisomere lassen sich deutlich mehr molekulare Zustände ausschöpfen. Für diesen Zweck mögliche nutzbare adressierbare Zustände sind sowohl anionische und kationische Zustände als auch langlebige Singulett- und Triplettzustände und *charge-transfer*-Zustände naheliegend. Zum Auslesen der geschriebenen Informationen ließe sich beispielsweise die Fluoreszenz, die Phosphoreszenz, Elektronen oder auch eine Änderung der Leitfähigkeit detektieren.

Die Themen der letzten beiden Absätze sind Bestandteil und Motivation für das von der Europäischen Union geförderte Projekt MOLOC *molecular logic circuits,* welches über zwei Jahre parallel zu vorliegender Arbeit unter Partizipieren des Verfassers dieser Dissertation durchgeführt wird. Im Fokus dieses Projektes steht eine Machbarkeitsstudie: Untersucht wird, inwieweit atomare und molekulare Eigenschaften (z. B. allgemeine quantenmechanische Zustände[5]) zum Adressieren und Auslesen einer molekularen Logik nutzbar sind.

Daher ist eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, insbesondere mithilfe der von Multiphotonen-Multifarben-Experimenten ausgelösten Photoelektronen zu erforschen, inwieweit mit Laseranregungen mit Pulsbreiten im unteren Nanosekunden- bzw. oberen Pikosekundenbereich eine Adressierbarkeit an organischen Nanoschichten und Kristallen realisierbar ist. Dafür sollen möglichst viele Laser simultan als Eingangssignal implementiert werden, um über die Adressierung eine komplexe Logik aufbauen zu können und damit eine weitere Variabilität neben den molekularen elektronischen Zuständen zu erlangen. Zu dem Zwecke der Adressierung ist die Erzeugung eines geeigneten Ausgangssignals unerlässlich.

Ergänzend dazu befasst sich diese Arbeit mit dem grundlegenden Verständnis der quantenmechanischen Hintergründe zu den beobachtenden Effekten. Dazu werden zum Vergleich Moleküle in der Gasphase, im Lösungsmittel als auch im Festkörper herangezogen. In orga-

[5] Insbesondere über elektronische Zustände oder deren chemischen Eigenschaften.

nischen Festkörpern[6] werden kollektive Effekte und deren spektroskopische Auswirkungen untersucht. Darunter fallen z. B. die Fluoreszenz, exzitonische Effekte, die H- und J-Aggregatbildung, Energietransfermechanismen sowie auch intermolekulare ladungsgetrennte und *charge-resonance* Zustände.

Exemplarisch werden daher zwei der in der Forschung auf dem Gebiet der organischen Elektronik bereits mit breitem Interesse verfolgten Substanzklassen für die nähere Untersuchung ausgewählt. Bei der ersten Substanzklasse handelt es sich um die Thiophenderivate. Diese erweisen sich als sehr vielversprechend für Untersuchungen mittels Laseranregung, da sie sehr photostabil sind. Zudem ist aus der jahrelangen institutseigenen Forschung bekannt, dass die Thiophenderivate in der Gasphase und im Lösungsmittel[7] hohe Interkombinationsraten besitzen und damit der erste angeregte Singulettzustand sehr schnell in den langlebigen ersten Triplettzustand zerfällt. Es bietet sich von daher an, das Hintergrundwissen bezüglich der Einzelmoleküle auf den Festkörper anzuwenden. Darum werden das α-Quaterthiophen, das α-Quinquethiophen, das α-Sexithiophen sowie das α, ω-Dihexylsexithiophen untersucht. Letztere Substanz wurde ausgewählt, um zu erforschen, ob die endständigen Hexylseitenketten als Abstandshalter Einfluss auf die kollektiven Effekte im Festkörper und deren elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu den isolierten α-Oligothiophenen ausüben.

Die zweite Substanzklasse beinhaltet Derivate des Chinacridons. Aufgrund deren bekanntermaßen chemischen, photochemischen und thermischen Stabilität und der Tatsache, dass sie bereits technische Anwendung finden, zeichnen sie sich ebenfalls für die weitere Forschung aus. Auch hier wird neben dem Chinacridon mit dem an der Aminfunktion permethylierten Dimethylchinacridon ein Molekül mit Methylseitenketten als Abstandshalter herangezogen. Die Erforschung der quantenmechanischen Eigenschaften dieser Substanzklasse erfolgt durch die Multiphotonen-Multifarben-Photoelektronenspektroskopie und in Ergänzung durch die Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie. Zudem soll bei diesen Untersuchungen die Festkörperstruktur berücksichtigt werden. Beim Eindringen in dieses Themengebiet fiel beim Literaturstudium auf, dass viele Sichtweisen historisch aus der Festkörperphysik zur Beschreibung von anorganischen Festkörpern stammen. Der Verfasser dieser Arbeit ist der Meinung, dass dies im Hinblick auf das mikroskopische Verständnis für die molekularen Besonderheiten im organischen Festkörper unzureichend ist. Daher ist ein weiteres Anliegen dieser Arbeit, neue theoretische Ansätze zur Beschreibung der Photophysik im organischen Festkörper zu

---

6 Wie z. B. Schichten und Kristallen.

7 Im Lösungsmittel nehmen die IC und ISC mit der Kettenlänge vom 4T bis hin zum 6T ab und konvergiert beim α-Septithiophen (7T).

entwickeln. Hierzu wird auf die chemische Blickrichtung des Einzelmoleküls in der Gasphase zurückgegriffen.

2 Photophysikalische Grundlagen von Molekülen und Aggregaten

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Grundlagen energetischer Prozesse in isolierten Molekülen, organischen Schichten und Kristallen und dient damit der Aufklärung von photophysikalischen Dynamiken im Festkörper die bis dato noch nicht vollumfänglich erforscht und durchdrungen sind. Eigenschaften isolierter Moleküle sind dagegen durch die Spektroskopie in der Gasphase oder in einer Molekülmatrix umfangreich untersucht worden. Insbesondere mithilfe der Unterstützung theoretischer Berechnungen lassen sich die photophysikalischen Prozesse im Einzelmolekül präzise vorhersagen und deuten. Betrachtet man jedoch den organischen Festkörper als Schicht oder Kristall, so wechselwirken die beteiligten Moleküle untereinander und es ist im Vergleich zum Einzelmolekül eine deutlich veränderte Energetik und Dynamik zu beobachten.

2.1 Das Jablonski-Diagramm und die elektronisch angeregten Zustände im Einzelmolekül

Das Jablonskidiagramm oder auch Jablonski-Termschema beschreibt nur die grundlegenden photophysikalischen bzw. photochemischen Prozesse im Einzelmolekül in Lösung. Wichtige intermolekulare Prozesse wie sie in organischen Festkörpern vorkommen können, sind z. B. die Triplett-Triplett-Auslöschung, *singulettfision,* der *charge-transfer,* der *charge-resonance* und der Förster- bzw. Dexter Energietransfer. Diese werden im Jablonski-Diagramm nicht behandelt. Darum werden sie gesondert in den Kapiteln des Theorieteils behandelt.

Im Jablonski-Diagramm wird zwischen strahlungslosen und strahlenden Prozessen unterschieden. Zu den nicht strahlenden Prozessen gehören der Interkombinationsübergang, die Schwingungsrelaxation und die innere Umwandlung; zu den strahlenden Prozessen die Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Diese Vorgänge sind grundlegend für die in dieser Dissertation experimentellen Arbeiten. Daher werden nachfolgend die wichtigsten Begriffe kurz beschrieben, eine Übersicht über die Zeitskalen der beschriebenen Prozesse gegeben und anschließend anhand des Jablonskidiagramms tiefergehend diskutiert.

- **Schwingungsrelaxation (kurz. SR)**

Nach Anregung in die höheren Schwingungszustände eines elektronischen Energieniveaus erfolgt zunächst immer eine strahlungslose Deaktivierung, in dem ein Teil der Anregungsenergie durch Schwingungsrelaxation in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Dieser Vorgang ist fast immer so schnell, dass der schwingungslose Grundzustand eines

elektronischen Zustands erreicht wird, bevor andere mögliche Deaktivierungskanäle in Konkurrenz zu diesem Prozess treten können.

- **Singulettzustand**

Singulettzustände sind Energieniveaus mit zwei gepaarten Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt ($s_{ges} = s=0$). Dieser Zustand ist einfach entartet.

- **Triplettzustand**

Bei diesem Zustand sind im Molekülorbital zwei Energieniveaus mit zwei Elektronen mit parallelem Spin besetzt. Dieser Zustand ist dreifach entartet (s=1).

- **Fluoreszenz**

Als Fluoreszenz wird der strahlende Übergang durch spontane Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulettzustand in den Singulettgrundzustand S_0 bezeichnet. Es ist ein spinerlaubter Strahlungsübergang.

- **Innere Umwandlung** (engl. *internal conversion, kurz. IC*)

Die innere Umwandlung ist ein erlaubter strahlungsloser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen ohne Änderung der Spinorientierungen. Er erfolgt isoenergetisch aus dem Grundzustand des jeweils angeregten elektronischen Zustands (z. B. S_1) heraus in die höheren Schwingungsniveaus des darunter liegenden Zustands (hier S_0).

- **Interkombinationsübergang** (engl. *intersystem crossing,* kurz. ISC)

Das ISC beschreibt den strahlungslosen, durch eine Auswahlregel spinverbotenen Übergang zwischen zwei Energieniveaus mit unterschiedlicher Multiplizität. Aufgrund der Verletzung der Auswahlregel kann die Lebensdauer des Spinumkehrprozesses -- 10^{-8}s bis 10^{-7}s betragen. Es wird dann ein Singulett- in einen Triplettzustand überführt oder umgekehrt. Es gibt nur wenige Ausnahmen, bei denen dieser Prozess sehr schnell verläuft (wie z. B. dem Xanthon). [1] Beim ISC erfolgt der Übergang wie beim IC isoenergetisch aus dem Grundzustand des jeweiligen Niveaus in höhere Schwingungszustände des beteiligten Niveaus. Die Auswahlregel kann durch das Vorhandensein von Schweratomen weiter aufgeweicht werden, da sie die Spin-Bahn-Kopplung verstärken, wodurch der ISC-Prozess beschleunigt wird.

- **Phosphoreszenz**

Die Phosphoreszenz erfolgt aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand. Besonders hervorzuheben ist dabei die lange Lebensdauer des T_1, welche durch die Verletzung der Spinauswahlregel entsteht und die Millisekunden bis Stunden nach der Anregung andauern kann. Der Triplettzustand ist aufgrund der langen Lebensdauer als Energie bzw. Informationsspeicher nutzbar und für diese Arbeit wegen der Nutzung von Lasern im unteren Nanosekundenbereich ideal.

Tabelle 1: Typische Zeitskalen strahlender und nichtstrahlender Übergänge für einzelne Moleküle, die aber für speziell ausgewählte Moleküle zum Teil dramatisch abweichen können. Die Raten sind zudem stark temperatur- und molekülabhängig.

$I_{Abs.}$= Absorptionsrate der Photonen, k = Rate des entsprechenden Übergangs, S = Singulettzustand, T = Triplettzustand, Δ = Wärme.

Übergänge	Zeitbereich τ	
$h\nu + S_0 \xrightarrow{I_{Abs.}} S_n$	10^{-15}s	Anregung
	10^{-12} s	Schwingungsrelaxation
$S_1 \xrightarrow{k_{IC}} S_0$	$< 10^{-8}$s	Innere Umwandlung
$S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_1 + \Delta$ $T_1 \xrightarrow{k_{ISC}} S_0 + \Delta$	10^{-3}s - 10^{-8}s	Interkombination
$S_1 \xrightarrow{k_F} S_0$	10^{-9}s	Fluoreszenz
$T_1 \xrightarrow{k_P} S_0$	10^{-5}s - 10^{3}s	Phosphoreszenz

Aus Tabelle 1 wird evident, warum manche Prozesse trotz der Konkurrenz zu anderen Prozessen bevorzugt ablaufen. Die aufgeführten Prozesse in Tabelle 1 werden im Rahmen der Vorstellung des Jablonskidiagramm thematisiert und diskutiert. Sie sind essentiell für spätere Diskussionen an konkreten Fallbeispielen. Für die Diskussion am homogenen Festkörper über die intermolekularen Prozesse ist allerdings eine Erweiterung des Jablonskidiagramms erforderlich. Erwähnenswert ist, dass das Jablonskidiagramm die photophysikalischen Prozesse für die meisten Moleküle gut beschreibt. Das Interesse der aktuellen Forschung ist aber meist gerade auf die Moleküle fokussiert, in welchen die Photophysik oder die Photochemie von den typischen Abläufen im Jablonskidiagramm und den typischen Zeitskalen abweichen.

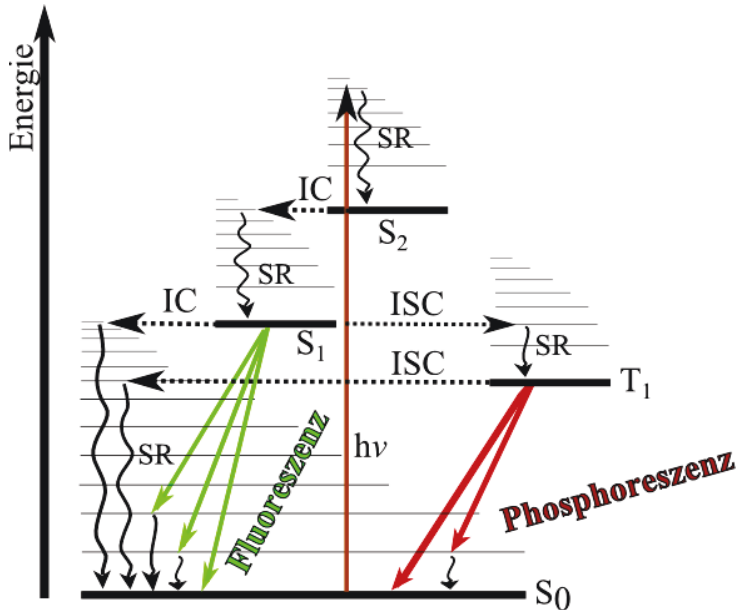


Abbildung 1: Schema nach Jablonski. [2, 3]
Erklärung siehe Text.

Die Potentiale der elektronischen Zustände sind molekülspezifisch und werden der einfachheitshalber nicht dargestellt sondern werden wie obiger Abbildung zu entnehmen ist schematisch als Energieniveaus verstanden. In einem ersten Schritt soll ein Molekül im Singulettgrundzustand S_0 ein Photon mit geeigneter Energie[8] in die höheren Schwingungsniveaus des zweiten angeregten Singulettzustandes S_2 absorbieren. Als Nächstes erfolgt die Schwingungsrelaxation SR bis in den Schwingungsgrundzustand dieses elektronischen Niveaus. Dieser Vorgang findet in hundert Femtosekunden bis zu wenigen Pikosekunden statt und ist damit viel schneller als alle anderen Konkurrenzprozesse. Als nächstes erfolgt eine isoenergetische innere Umwandlung mit anschließender Schwingungsrelaxation in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 oder die isoenergetische Interkombination und Schwingungsrelaxation in den Triplettzustand T_1. [9] Der Vorgang der Interkombination ist an dieser Stelle unwahrscheinlich, weil der Konkurrenzprozess der inneren Umwandlung viel schneller ist. Diese strahlungslosen Prozesse wiederholen sich solange, bis der niedrigste angeregte Zustand (S_1) erreicht wird. Gemäß Kashas erster Regel [4, 5] kann nur aus diesem Zustand spontane Lumineszenz in Form von Fluoreszenz aus dem S_1- Zustand oder Phosphoreszenz mit vorheriger Interkombination aus dem T_1 erfolgen. Der alternative Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz aus dem S_1 ist wiederum die innere Umwandlung mit Spinerhalt in die isoenergetischen Schwingungen des S_0 und anschließender Schwingungsrelaxation.

---

8 Vgl. Abbildung 1.

9 Die Interkombination in den zweiten angeregten Triplettzustand wird hier zur Wahrung der Übersichtlichkeit in Abbildung 1 nicht dargestellt.

Erwähnenswert ist zudem, dass die Phosphoreszenz und Fluoreszenz im Vergleich zur Anregungswellenlänge bzw. zu den Absorptionsbanden durch die involvierten Energieumwandlungsprozesse immer bathochrom verschoben sind. Dieses, in Synspektren beobachtbare Phänomen, wird als Stokesverschiebung (engl. *stokesshift*) bezeichnet. Als Synspektrum wird die Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden einer Substanz in einem Spektrum bezeichnet. Ein ebenfalls wichtiger Aspekt für die später behandelten Fluoreszenzlebensdauermessungen ist, dass die Quantenausbeuten und die Lebensdauern von S_1 und T_1 nach der Kasha-Vavilov-Regel [5, 6] unabhängig von der Anregungswellenlänge ist.

2.2 Betrachtung spektroskopischer Besonderheiten vom Einzelmolekül in der Gasphase bis hin zum homogenen Festkörper

Elektronisch angeregte Zustände und ihre Dynamik in Molekülfestkörpern sind für die Spektroskopie schwer zugänglich. Im Besonderen ist es äußerst komplex, aufgrund der Fülle elektronisch angeregter Zustände in molekularen Festkörpern die beobachteten Effekte mikroskopischen Mechanismen zuzuordnen. Aufgrund dessen wird in diesem Kapitel der Einfluss angeregter Zustände schrittweise, d. h. angefangen vom Einzelmolekül in der Gasphase über die Situation im Lösungsmittel bis hin zum homogenen Festkörper, auf observierten Spektren beleuchtet werden.

Den Idealzustand für die Spektroskopie stellen isolierte Moleküle in der Gasphase bei 0 K dar. Unter diesen Voraussetzungen sind alle Moleküle gleichwertig und man erhält ein sehr aussagekräftiges S_0-S_1-Spektrum mit scharfen Schwingungs- und Rotationsstrukturen. Mit zunehmender Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Besetzung von höheren Schwingungs- und Rotationsniveaus im Grundzustand und es resultieren daraus komplexere Spektren mit einer Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur aus thermisch angeregten S_0-Zuständen[10]. Letztere Situation ist in nachfolgender **Abbildung 2** Spektrum I[11] dargestellt.

Als weitere Ansätze zur Vereinzelung von Molekülen können das Molekül im Heliumtropfen oder das Aufsprühen von Einzelteilchen auf einer Neon- bzw. Argonmatrix bei 10 K genannt werden. Die erste Methode ist technisch sehr anspruchsvoll und kostenintensiv. Dies liegt an dem Temperaturbereich nahe dem absoluten Nullpunkt und den Kosten für das flüssige Helium. Ideal an dieser Methode ist die kleine Wechselwirkung des Heliums zum Einzelmolekül

[10] Sogenannten heißen Banden (engl. *hot band*). Darunter versteht man in der Spektroskopie den Übergang zwischen zwei angeregten Schwingungszuständen unterschiedlicher Energiezustände. In Spektren sind diese *hot bands* als zusätzliche bathochrome Banden gegenüber dem jeweiligen Grundzustand verschoben.

[11] Siehe S.17.

und den resultierenden scharfen Spektren. Dieser Ansatz bietet ebenfalls geringe Wechselwirkungen und damit wenig Störung im Hinblick auf die elektronischen Zustände des Einzelteilchens bei niedrigen Temperaturen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass selbst die einfache atomare Matrix unterschiedliche und dennoch statistische Einbaulagen ermöglicht. Folglich erhält man, auf der Anzahl mannigfaltiger Einbaulagen basierend, überlagerte und scharfe Spektren.[12]

Eine auf dem Prinzip der Edelgasmatrix beruhende ähnliche Methode ist die des gefrorenen Stickstoffglases. Dabei werden Molekültröpfchen auf einer stickstoffgekühlten Fläche aufgesprüht. Vorteilhaft ist dabei die leichtere Durchführbarkeit der Probenpräparation. Nachteilig hingegen sind die vielen möglichen Einbaulagen innerhalb der amorphen N_2-Struktur und der damit verbunden Linienvielfalt.

Der nächste Schritt beinhaltet den Übergang vom Einzelmolekül in der Gasphase zum Molekül im Lösungsmittel. Dazu wird nochmals **Abbildung 2** mit Spektrum III ein Lösemittelspektrum bei RT betrachtet. Man erhält statt scharfer Spektren nun Spektren mit breiten Banden. Solche breiten Absorptionsbanden resultieren daraus, dass jedes Molekül im Lösungsmittel durch dessen freie Bewegungsmöglichkeit eine andere Umgebung sieht. Überträgt man diesen statistischen Gedanken auf die beschriebenen Molekülmatrizen, kann man diese als unterschiedliche „Einbaulagen“ der Moleküle im Lösungsmittel auffassen. Das statistische Konzept greift aber zu kurz. Ein zweiter Effekt ist die dynamische Solvatation, bei der sich die „Einbaulage“ in einer Pikosekundenzeitskala innerhalb des Lösemittels ändert. Die Folge ist eine weitere Verbreiterung der Banden im Spektrum, die je nach Polarität des Lösungsmittels und der damit verbundenen Molekül-Solvens-Bindungsstärke sehr breit werden kann und keine Struktur mehr besitzt.[13]

[12] Vgl. Abbildung 2 Spektrum II S. 17.
[13] Vgl. Abbildung 2 Spektrum IV.

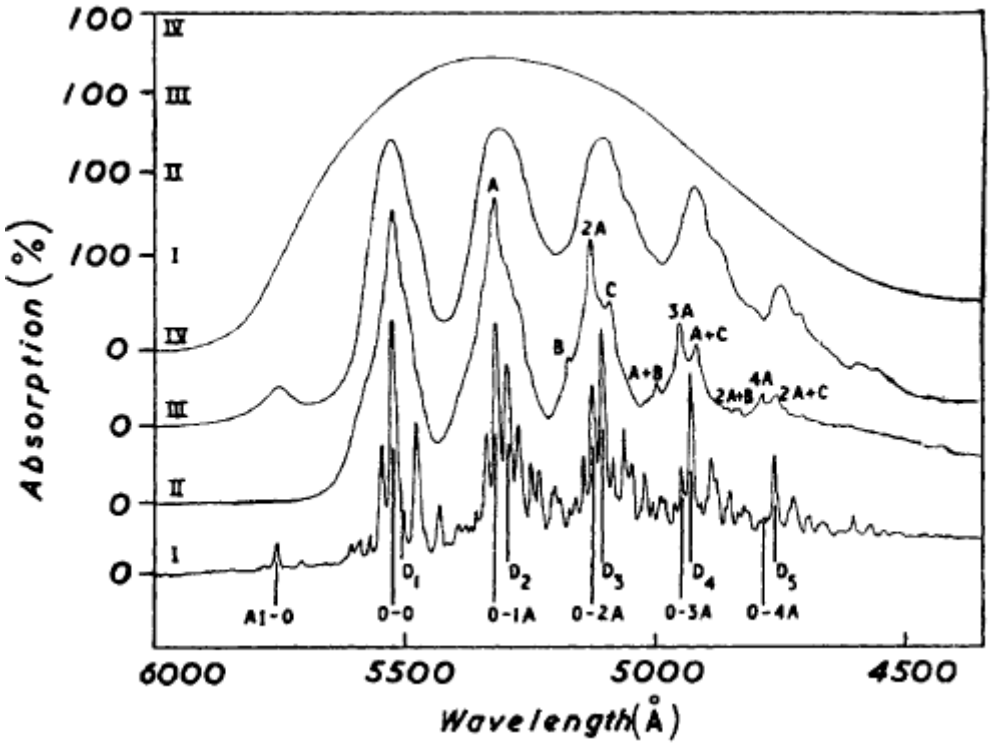


Abbildung 2: Schwingungsstrukturen der $\boldsymbol{n} \rightarrow \boldsymbol{\pi}^*$-Absorption von 1,2,4,5-Tetrazin[7] mit *hot bands*
I = Dampfspektrum bei Raumtemperatur (RT); II = Spektrum bei 77 K in einer Isopentan/ Methylcyclohexan-Matrix, III = Spektrum in Cyclohexan bei RT; IV = Spektrum in $\mathbf{H_2O}$

Die obige Abbildung zeigt Absorptionsspektren mit einer schrittweisen Linienverbreiterung, bedingt durch verschiedene Molekülumgebungen und Temperaturen. Auf die verschiedenen Fälle wird im Text dieses Kapitels Bezug genommen.

Aufgrund ihrer Molekülanzahl werden als nächstes die sogenannten Molekülcluster oder Molekül-Molekül-Komplexe[14] betrachtet. Bei den Molekülclustern handelt es sich um Molekülansammlungen von drei bis einigen hundert Molekülen. Sie stellen ein Bindeglied zwischen Einzelmolekülspektroskopie und der Lösemittel- bzw. Festkörperspektroskopie dar. Ein Ziel der Spektroskopie an Clustern und Molekül-Molekül-Komplexen besteht beispielsweise darin die Änderung des Absorptionsverhaltens beim Übergang vom Einzelmolekül zur Lösemittelsituation oder zum Festkörper zu beobachten. Es wird erwartet, dass mit der Erhöhung der Clustergröße sowohl die Schwingungsniveaudichte als auch die Konformerenzahl zunehmen, so dass die Schwingungsfeinstruktur in großen Clustern nicht mehr aufgelöst werden kann. Alle vorhergehenden angesprochenen Konzepte beruhen auf vereinzelten Molekülen in verschiedenen, eher passiven Umgebungen. Der Schwerpunkt der Clusterforschung liegt bis-

[14] Der Molekül-Molekül *charge-transfer*-Komplex stellt dabei einen Sonderfall dar.

lang auf dem Gebiet der Molekül-Lösemittelcluster im Verhältnis 1:1, 1:2, 1:3 usw. bis $1:n$.[15] Die Experimente finden meist bei sehr niedrigen Temperaturen statt.[16] [8, 9] Bisher wurde nur rudimentär an reinen Molekülclustern und Molekül-Molekül-komplexen geforscht, bei denen die identischen Nachbarmoleküle auch eine aktive Rolle bekommen können.

Die kondensierte Phase lässt sich ganz allgemein in homogene und inhomogene Festkörper unterteilen. In einem inhomogenen, aus zwei Molekülsorten aufgebauten Festkörper, ist es nur sinnvoll, die „extremen" Mischungsverhältnisse 1:1 alternierend oder das zur Isolationsidee sehr nahe kommende Molekülmischungsverhältnis von mindestens 1:1000 zu betrachten. Andere Verhältnisse führen zu kaum interpretierbaren und sehr komplizierten Spektren. Für scharfe Spektren ist der Ansatz der Molekülvereinzelung und die damit verbundenen kleinen Störungen wünschenswert. Durch diesen Ansatz lassen sich Rückschlüsse auf die Kopplung und die Bindungsenergie des Einzelmoleküls zu dessen unmittelbarer molekularen Umgebung[17] ziehen.

Als nächster logischer Schritt wird der molekulare homogene Festkörper beleuchtet. Im Vergleich zum Lösungsmittel sind große Bewegungsamplituden durch die Festkörperstruktur ausgeschlossen. Besitzt dieser eine amorphe Struktur, erhält man durch die unterschiedlichen Solvatationseffekte der Einbaulagen mit gleichartigen Umgebungsmolekülen im Festköper eine inhomogene Linienverbreiterung. Es ist bisher über diese passive Rolle der Solvatation mit gleichartigen Molekülen wenig bekannt. In der Literatur wird die direkte Umgebung innerhalb des Festkörpers meist als Störung aufgefasst und diskutiert. Sind die Moleküle in der molekularen Festkörperumgebung gleichwertig, so lassen sich unabhängig von möglichen Störungen verschiedene Effekte beobachten. Als Beispiele für solche Effekte sind anzuführen, die intermolekulare Wanderung der Anregung, intermolekulare *charge-transfer*-Zustände oder Ladungsdelokalisationen, in Form von *charge-resonance*.

2.3 Energie- und Elektronentransfermechanismen

Betrachtet man den Energietransfer zwischen zwei Chromophoren, von denen der eine als Donor und der andere als Akzeptor fungiert, so lassen sich abstandsabhängig mit dem **Förster-Resonanzenergietransfer** und dem **Dexterenergietransfer historisch** zwei verschiedene Transfermechanismen diskutieren [10, 11], welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

---

[15] Dabei ist im Lösungsmittel der Chromophor immer in der Unterzahl.
[16] Bei kT oder in Gläsern (T nahe 0 K).
[17] Hierbei handelt es sich zumeist um passive Lösemittelmoleküle.

2.3.1 Der Resonanzenergietransfer nach Förster

Der Förster- oder Fluoreszenzresonanzenergietransfer nach Thomas Förster [6, 12, 13] beschreibt einen raumübergreifenden Energieaustauch über elektrische Feldfluktuationen von Dipol zu Dipol der Chromophore. Dieser Mechanismus kann überall dort angewendet werden, wo keine räumliche Überlappung der Molekülorbitale gegeben ist. Fasst man einen angeregten Donorchromophor und einen Akzeptorchromophor im Abstand a als molekulare Antennen auf, so kann gemäß dem Modell des Hertz'schen Dipols[18] das oszillierende Dipolmoment des Donormoleküls ein Dipol am Akzeptormolekül induzieren.

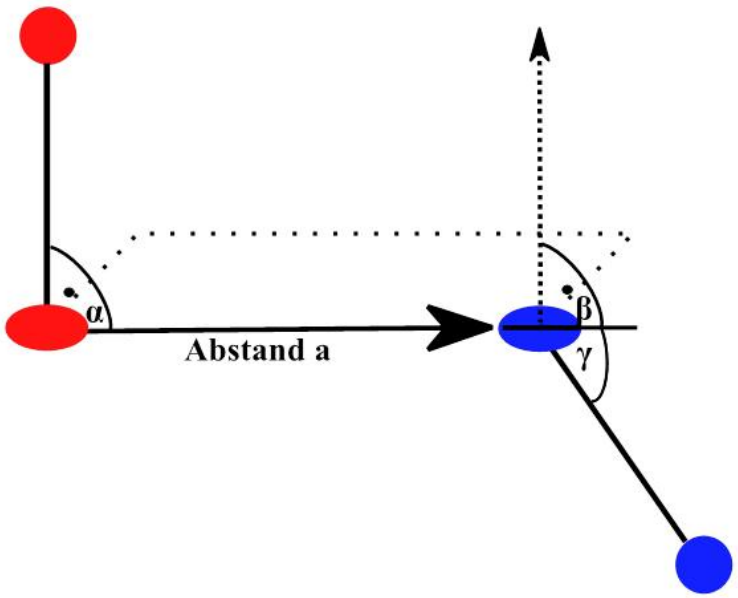


Abbildung 3: Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Chromophore A (rot) und B (blau)
Erklärung siehe Text.

Die Grundvoraussetzung für einen resonanten Energietransfer besteht darin, dass beide elektronischen Schwingungsebenen der Chromophore gemäß dem Funktionsprinzip des Hertz´schen Dipols möglichst parallel zueinander orientiert sind ($\measuredangle\alpha = \measuredangle\beta$) und sich im richtigen Abstand zueinander befinden, damit sie miteinander wechselwirken können.
Die effektive Reichweite eines solchen Dipolpaares berechnete Förster aus Absorptions- und Fluoreszenzspektren und der Anregungsdauer für das Fluorescin und dem Chlorophyll in Lösung. Der kritische Molekülabstand beträgt ca. 5-8 nm unterhalb dessen der Energietransfer effizient stattfinden kann.[12] Typische effektive Entfernungen sind Abstände zwischen 1 bis 8 nm [12-15].

[18] Vgl. Abbildung 3.

$$k_{FRET} = \frac{1}{\tau_{D^*}} \cdot \left(\frac{R_{DA}^0}{R_{DA}}\right)^6$$

Formel 1: Resonanzenergietransfer nach Förster [13]
mit k_{FRET} = Geschwindigkeitskonstante des Förster-Resonanzenergietransfers, τ_{D^*} = Lebensdauer des Donorchromophors D^*, R_{DA} = Abstand der beteiligten Dipole bzw. Chromophore zueinander , $R°_{DA}$= Försterradius

Aus der empirisch gefundenen Formel 1 lässt sich ableiten, von welchen nachfolgend erläuterten Kriterien die Effizienz und die Möglichkeit eines resonanten Energietransfers ausgedrückt durch die Geschwindigkeitskonstante abhängig ist.

- Von der Anzahl der Akzeptormoleküle, die sich in der effektiven Reichweite eines Donors befinden, um die Anregung aufzunehmen. Dieser Aspekt ist durch geordnete Schichten oder Molekülkristalle, welche in dieser Arbeit verwendet werden, trivial. Es sei denn, es werden absichtlich molekulare Abstandshalter verwendet.

- Der Molekülabstand R_{DA} und der Exponent r^6 spiegeln die starke Reichweitenabhängigkeit des resonanten Energietransfers wieder.

- Mit dem Försterradius wird der Abstand zwischen einem Donorchromophor und einem Akzeptorchromophor bezeichnet, bei dem die Effizienz des Energietransfers 50 % beträgt. Hierbei wird ins besonders der Überlapp des Emissionsspektrums des Donormoleküls mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptormoleküls betrachtet. Letzterer Aspekt wird durch die hiernach folgende Abbildung verdeutlicht.

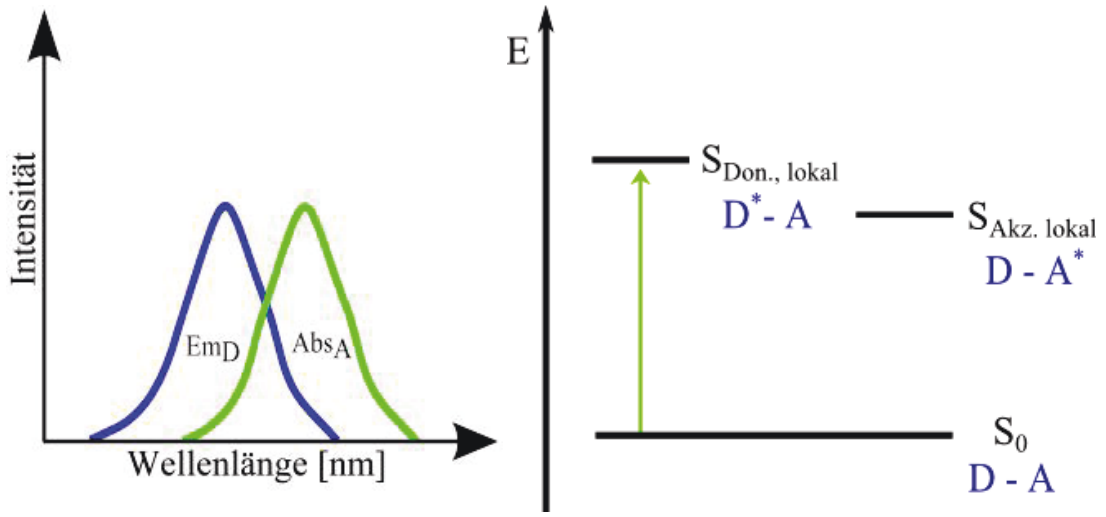


Abbildung 4: Voraussetzung für den Försterresonanzenergietransfer

Der Überlapp der Emissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors (Bild links) und die Lage der elektronischen Zustände in einem MO-Schema für einen erfolgreichen Försterresonanzenergietransfer (Bild der elektronischen Zustände, rechts). Em_D= Emissionsbande des Donormoleküls, Abs_A = Absorptionsbande des Aktzeptormoleküls, D = Donor, A = Akzeptor, $S_{Don.}$ lokal = lokales Donorniveau $S_{Don.}$, $S_{Akz.}$ Lokal = lokales Akzeptorniveau. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Das hier angedeutete Überlappintegral in der linken Abbildung gibt die übertragbare Energiemenge aus dem Abstand des ersten Singulettzustands des Donors und dem Grundstand des Akzeptors wieder. Umso größer diese Überlappung ist, umso besser kann das Akzeptorchromophor resonanzbedingt die Energie aufnehmen. Die rechte Abbildung soll die benötigte Lage des Donorniveaus gegenüber dem Akzeptorniveau nochmals verdeutlichen, damit die Anregung mittels FRET-Prozess erfolgreich transferiert werden kann. Mit der nachfolgenden schematischen Abbildung des FRET-Mechanismus wird dies ergänzt.

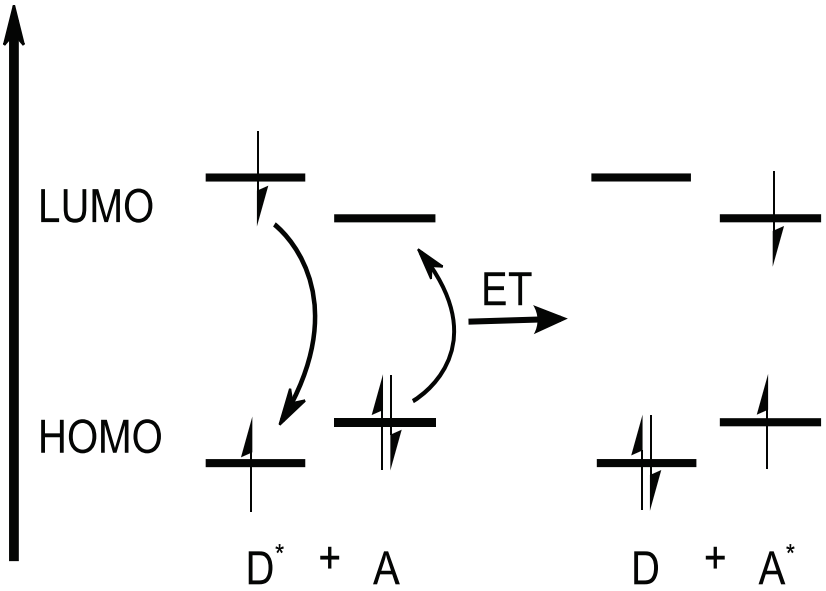


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Försterresonanzenergietransfers FRET im MO-Modell
* = Angeregte Spezies, ET = Energietransfer, HOMO = Höchstes besetztes Orbital (engl. ***h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital*), LUMO = Niedrigstes unbesetztes Orbital (engl. ***l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital*) Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Durch Abbildung 5 wird zusätzlich deutlich gemacht, dass der Förster-Resonanzenergietransfer bei nicht isoenergetischen Molekülen durch die damit verbundene Lage der Energieniveaus irreversibel ist. Dies kann z. B. durch unterschiedliche Molekülspezies gesteuert werden. Auch Defektstellen innerhalb einer Gitterstruktur eines Molekülkristalls führen zu nicht isoenergetischen Zuständen. Diese verändern lokal die energetische Lage der

Moleküle und führen zu sogenannten lokalen *traps*[19]. Wie man dem Schema Abbildung 5 entnehmen kann, gilt der FRET-Mechanismus ausschließlich für optisch erlaubte Übergänge. Betrachtet man jedoch die in dieser Arbeit verwendeten organischen Schichten und Kristalle, so können zunächst alle Moleküle als gleichwertig und damit isoenergetisch angesehen werden. Es liegt in dieser Situation ein sogenannter Auto-FRET vor, welcher aufgrund seiner perfekt resonanten Eigenschaften einen äußert effizienten Übertrag der Energie gewährleistet. Verringert man stufenlos den Abstand zweier Moleküle, so nimmt deren resonante Kopplung zu. Dabei ist die Dipolnäherung, auf die der Förster-Resonanz-Energietransfer u. a. fußt, nur bis zu einem gewissen Abstand zweier Moleküle gültig. Als Faustformel gilt, dass der Abstand zwischen den Molekülen in etwa zehnmal größer sein sollte als der Dipol selbst. Unterhalb dieser Abstandsgrenze ist der FRET-Mechanismus mit hundert Prozent Energieübertrag in höchstem Maße effizient. Eine Donor-Fluoreszenz ist in diesem Fall nicht mehr messbar und eine Auswertung wird unmöglich.

2.3.2 Der Energietransfer nach Dexter

Nähern sich die Moleküle bis hin zum Orbitalüberlapp an, kommt mit dem Dextermechanismus ein weiterer Mechanismus ins Spiel. Dieser ist konträr zum FRET-Mechanismus. Hier erfolgt die Energieübertragung über einen konzertierten Elektronen-Austausch Mechanismus [42], welcher auch als konzertierter Elektronen-Lochaustausch aufgefasst werden kann. [13, 16, 17] Dabei gilt wie - die anschließende Abbildung zeigt - dieser Mechanismus auch für optisch verbotene Übergänge wie den Triplett-Energietransfer. Der Energieübertrag erfolgt wiederum strahlungslos.

[19] Eine Definition dieses Begriffes findet sich im Kapitel 2.9.2 „Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus“ S. 51 ff.

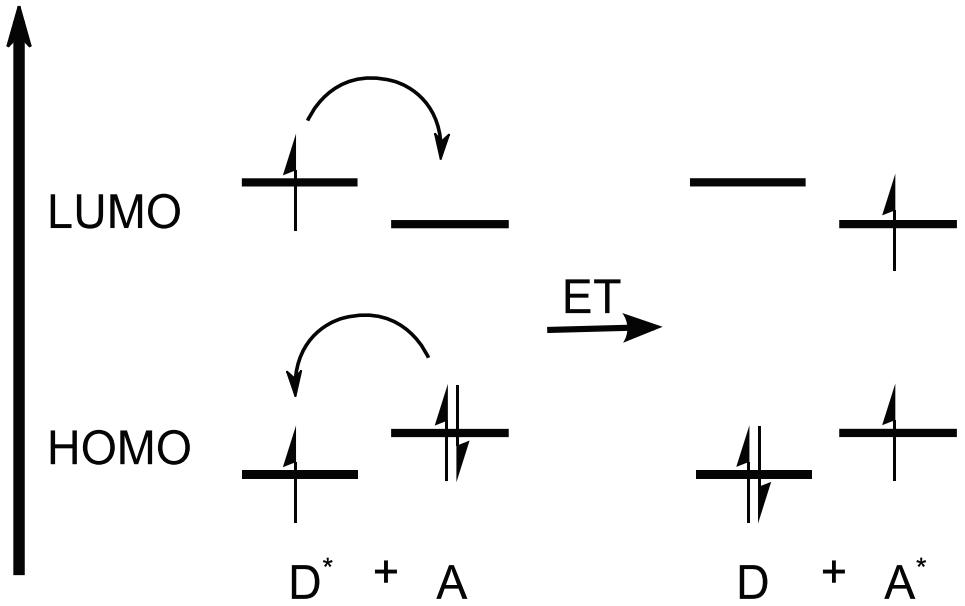


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Dexterenergietransfersmechanismus als optisch verbotener Triplett-Triplett-Übergang.
D = Donorchromophor, A= Akzeptormolekül, * = Angeregter Zustand, * = Angeregte Spezies, ET = Energietransfer, HOMO = Höchstes besetztes Orbital (engl. ***h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital*), LUMO = Niedrigstes unbesetztes Orbital (engl. ***l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital*)
Links sind die Ausgangsorbitale, rechts die Endorbitale dargestellt.

Wiederum ist auch der Dextermechanismus in ungleichen D-A-Systemen bedingt durch die energetische Lage der beteiligten Orbitale irreversibel und damit die Energieübertragsrichtung vom Donor zum Akzetor vorgegeben. Für den Dexter-Energietransfer ist ein Orbitalüberlapp essentiell. Daher ist er nur von kurzer Reichweite, welches aus nachstehender Formel deutlich wird.

$$k_{Dex} = K \cdot J \cdot e^{-\frac{R_{DA}}{R^{\circ}{}_{DA}}}$$

Formel 2: Energietransfer nach Dexter [13]
mit k_{Dex} = Geschwindigkeitskonstante des Dexterenergietransfers, K = Orbitalwechselwirkungsfaktor, J = Überlappungsintegral des Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors, R_{DA} = Abstand der beteiligten Chromophore, $R^{\circ}{}_{DA}$ = Kontaktabstand der beteiligten Orbitale

Durch Formel 2 wird evident, dass wegen dem negativen exponentiellen Term und der konstanten K und J der Dexterenergietransfer kurzreichweitig ist. Es folgt, dass das Spinmoment nur über den Dextermechanismus übertragen werden kann. Zusammengefasst ist der Übertrag von elektronischer Anregungsenergie mit dem Förstermechanismus und im Nahbereich versätzlich mit dem Dextermechanismus möglich. Die Abstandsabhängigkeit des Dextermechanismus konnte bereits unter der Leitung von Kiefhaber et al. erfolgreich über den Triplett-

Triplett-Energie-Transfer (TTET) an Polypeptiden in Lösung mit unterschiedlichen endständigen Seitenketten nachgewiesen werden. [18, 19] In diesem Experiment bestehen die zwei verschiedenen Seitenketten aus einem Xanthonderivat als Elektronendonor und aus Naphthylalanine als Elektronenakzeptor.

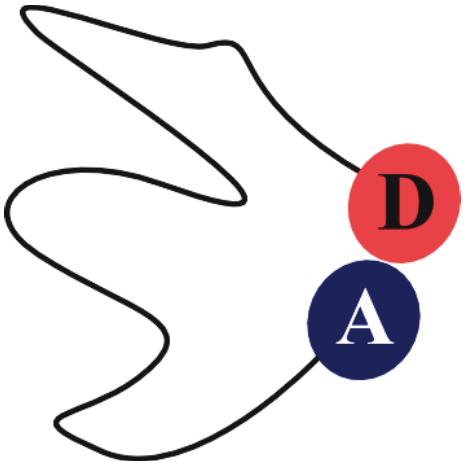


Abbildung 7: Kontaktanordnung für einen effizienten Triplett-Triplett-Energie-Transfer
Weitere Erklärung siehe Text.

In Abbildung 7 wird schematisch ein Polypeptid[20] mit zwei endständigen Seitenketten dargestellt. Zunächst erfolgt eine Anregung des Donormoleküls vom S_0 in den S_1-Zustand. Anschließend gelangt die Anregung über eine Interkombination in den langlebigen Triplettzustand. [20] Diffusionsbedingt kann es in Lösung zu einem Kontakt zwischen der Donorseitenkette D und der Akzeptorseitenkette A und damit zu einer zwei-Elektronenaustauschreaktion kommen.[21]

Kommt es diffusionsbedingt zu einem Molekülkontakt der endständigen Gruppen in Lösung, finden sich im Experiment drei eindeutige Hinweise für das Vorhandensein eines TTFET. Erstens tritt eine blaugeschobene Triplettabsorptionsbande auf. Im vorher genannten Beispiel liegt diese Beobachtung am Anwachsen der Absorptionbande des Naphthylalanine und einer gleichzeitigen Abnahme der Absorptionsbande des Xanthonsderivats nach erfolgtem Triplett-Triplett-Energietransfer. [18, 21] Zweitens kann ein Ablauf der photophysikalischen Reaktion im Pikosekundenbereich [21, 22] nachgewiesen werden. Ein baugleiches, mit Xanthon als Nur-Donor-Peptid aufgebautes Molekül besitzt eine Triplettlebensdauer von 20-50 µs. [21] Als dritter Hinweis wird eine starke Distanzabhängigkeit von 4,4 $\dot{A}$ beobachtet. [23]

[20] Hier als schwarze Schlaufe dargestellt.
[21] Dexter-Mechanismus.

Dieser Reaktionsmechanismus unterscheidet sich daher fundamental vom FRET[22], welcher auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung und einem Molekülabstand im größeren Nanometerbereich beruht. Unterhalb einer nanometrischen Abstandsgrenze ist der FRET-Mechanismus mit hundert Prozent Energieübertrag in höchstem Maße effizient. Je geringer der Abstand zwischen isoenergetischen Molekülen ist, desto schneller wird der Energieübertrag vollzogen. Dieser findet nun auf einer elektronischen Zeitskala statt. Es kann in diesem Fall nur noch der Mittelwert spektroskopiert werden und die Anregung gilt als delokalisiert. Überträgt man diese Situation für vereinzelte Moleküle (z. B. im Lösemittel) auf die strukturbedingt triviale Nähe der Moleküle im homogenen organischen Festkörper, können der FRET- und der Dextermechanismus als quantenmechanische Modelle der Energieübertragung auch hier Anwendung finden. Im Festkörper ist der FRET-Mechanismus abstandsbedingt nicht zwischen den nächsten Nachbarn, wohl aber zwischen allen weiter entfernten Molekülen, deren elektronische Schwingungsebenen möglichst parallel zueinander stehen, vorstellbar. Bei den nächsten Nachbarn im homogenen Festkörper ist der Abstand r_{DA} zwischen dem Donor D und Akzeptor A hingegen sehr gering. Zudem sind in dieser vorliegenden Situation die Moleküle D und A identisch, so dass eine extrem effiziente Kopplung vorliegt. Hieraus resultiert eine völlige Delokalisation der Anregung. Man spricht nun von einer exzitonischen Anregung, welche in den nachfolgenden Kapiteln behandelt wird.

2.4 Historische Vorstellung und Entwicklung einer neuen mikroskopischen Anschauung sowohl zum Exzitonenmodell als auch zum Energie- und Ladungstransfer im Festkörper

Betrachtet man die elektronische Anregung und den Ladungstransfer in einem Molekülkristall, so kann durch ein resonantes Lichtquant ein Elektron in ein höheres Orbital mit der entsprechenden Energie überführt werden. In dem Ursprungsorbital entsteht ein Loch. Man erhält also ein Elektronen-Loch-Paar, welches historisch als elektrisch neutrales Quasiteilchen, mikroskopisch im Molekül als S_1-Zustand und im Kristall als S_1- Exziton beschrieben wird. Dieser historische Begriff des Exzitons wurde von Frenkel 1931 [18] anhand von atomaren Kristallgittern eingeführt und von ihm als ein sogenanntes Wellenpaket beschrieben. Eine Erweiterung des Exzitonenmodells in Bezug auf organische Chromophore wurde von Kasha und MacRae in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts [4, 19-21] entwickelt. Dabei wird folgender Sachverhalt angenommen:

[22] Vgl. Kapitel 2.3.1 „Resonanzenergietransfer nach Förster“ S. 19 ff.

Ist die intermolekulare Kopplung über die Übergangsdipolmomente der Moleküle und der Überlapp der Wellenfunktionen stark genug, kann dieses elektronische Wellenpaket ultraschnell über einem gewissen Bereich des organischen Festkörpers delokalisieren. Dieses „Wandern“ der Anregungswelle von Molekül zu Molekül findet auf einer elektronischen Zeitskala statt und der Wanderungsprozess der Exzitonen ist daher experimentell nicht direkt nachweisbar. Dieser Austauschprozess ist ähnlich einem Sender-Empfänger-Effekt für Elektronenwellen. Aufgrund dessen sind nur indirekte spektroskopische Effekte zu beobachten, wie z. B.:

- Zeitgemittelte Effekte in Form von energetischen Verschiebungen und Aufspaltungen elektronischer Banden
- Fluoreszenz aus dem exzitonischen S_1-Zustand
- Effiziente strahlungslose Relaxation im Vergleich zum Einzelmolekül
- Photoleitfähigkeit

In der Literatur werden historisch gesehen insgesamt vier Arten von Exzitonen unterschieden. Das Hauptkriterium zur Unterscheidung ist jeweils der Abstand der Elektron-Loch-Paares zueinander. Womit deutlich ist, dass diese Unterscheidung etwas künstlich ist. **Das Frenkelexziton** als erste Art wird dadurch charakterisiert, dass der Abstand
eines Elektronen-Loch-Paares im Festkörper sich in der Größenordnung einer Gitterkonstante befindet. Die Bindungsenergie zwischen den Ladungsträgern liegt typischerweise im Bereich von einem Elektronenvolt. [22] Durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist die Anregung über einen gewissen Bereich eines Kristalls delokalisiert [22] und kann daher nicht einem Molekül zugesprochen werden. Durch die Delokalisation der Anregung über den ganzen organischen Festkörper, beschreibt man diese Anregungswelle als kollektiven angeregten Singulettzustand. Im organischen Festkörper kommen Frenkelexzitonen laut den Literaturstellen am häufigsten vor. [22]
Eine auf organische Substanzen bezogene Erweiterung des Frenkelexzitons ist das sogenannte **Davydov-Exziton**. Hierbei werden delokalisierte Ringeinheiten im Ganzen, wie z. B. im Naphthalin angeregt. [23] Die ultraschnelle Weitergabe der Anregung erfolgt bei diesem Modell von Ringeinheit zu Ringeinheit und wird im beobachtbaren Mittelwert delokalisiert. Dabei liegt der Abstand des Elektronen-Loch-Paares in der Größenordnung des delokalisierten Ringsystems.

Sind Elektron und Loch auf verschiedenen Molekülen in der unmittelbaren Nachbarschaft zueinander innerhalb von 4 bis 10 nm verteilt [22], so spricht man von einem **Wannier-Mott-Exziton** [24], welcher der in dieser Arbeit vorgestellten dritten Exzitonenart entspricht. Diese kommt laut Literatur in der Regel in anorganischen Kristallen vor und wird nur der Vollständigkeit halber hier erwähnt. Wannier berichtet von einer schwachen Anziehungskraft dieses Paares. Trotz dieser schwachen Bindung kann einer dem anderen nicht entkommen. Dieses Ladungspaar umkreist sich in einem Abstand, der größer ist als die Gitterkonstante. [25] Aufgrund dieser Distanz des Elektron-Loch-Paares kann man von einer Ladungstrennung sprechen.
Als letzte Exzitonenart wird hier das ***charge-transfer*-Exziton** vorgestellt. [22] Dieses liegt energetisch und distanzmäßig zwischen Frenkel- und Wannier-Mott-Exziton. Dabei ist die Anregung über zwei benachbarte Moleküle verteilt und hat einen polaren, aber insgesamt neutralen Charakter.[23] Das *charge-transfer*-Exziton wird in der Literatur [22, 27] neben dem im organischen Festkörper dominierenden Frenkelexziton am häufigsten erwähnt.

Es ist erkennbar, dass in der Festkörperphysik über Jahrzehnte verschiedene Modelle entwickelt wurden, die beschreiben wie sich elektronische Energie durch einen Festkörper bewegen kann. Aus dem Blickwinkel der Gasphasen- und Molekülspektroskopie sind diese vorher beschriebenen Exzitonenmodelle für molekulare organische Festkörper nicht exakt und nicht-mikroskopisch genug. In dieser Arbeit wird deshalb eine neue Nomenklatur, mit Begriffen, die auf molekulare Systeme und mikroskopischen Anschauungen besser abgestimmt sind, entwickelt Diese neuen Nomenklaturen sollen auch dazu beitragen, dass physikalisch-chemische Anschauungen leichter auf die Problematiken dieser Arbeit übertragen und besser auf die mikroskopischen Effekte bezogen werden können.

- Das **Frenkelexziton** bzw. für organische Festkörper das **Davydovexziton** wird in dieser Arbeit durch den **ersten angeregten exzitonischen Singulettzustand S_1** ersetzt**, da dieser die** mikroskopische Situation im organischen Festkörper exakter beschreibt. Durch diese neue Anschauung können physikalisch-chemische Energie- und Elektronentransfermechanismen leichter auf die in dieser Arbeit verwendeten molekularen Systeme angewandt werden. Da in vorliegender Arbeit ausschließlich Reinsubstanzen verwendet werden, liegt es - abgesehen von strukturellen Defekten innerhalb des Festkörpers - nahe, dass alle Moleküle isoenergetisch sind. Damit liegen automatisch die

[23] Vgl. auch institutseigene Untersuchungen zum charge-transfer in der Gasphase. Siegert et al. [24], Weinkauf et al. [25], Zanni et al. [26].

elektronischen Zustände eines anregten Chromophors ideal zu einem benachbarten Chromophor. Damit kann das „Donorchromophor“ mit seiner Anregung als eine Antenne aufgefasst werden, welcher als Sender fungiert. Dieser befindet sich durch Feldfluktuationen bedingt mit den benachbarten Chromophoren im ständigen Energieaustausch. Diese Feldfluktuationen liegen in einer elektronischen Zeitskala und können nicht spektroskopiert werden. Somit kann die Anregung keinem Ort mehr zugeordnet werden.[24]

- Der Begriff des ***charge-transfer*-Exziton** wird in dieser Arbeit für organische Festkörper durch den Begriff **bimolekularer oder intermolekularer *charge-transfer*** ersetzt. Der bimolekulare oder intermolekulare *charge-transfer* beschreibt die Delokalisierung des Elektron-Loch-Paares über mindestens zwei Moleküle, wie die folgende Abbildung zeigt.

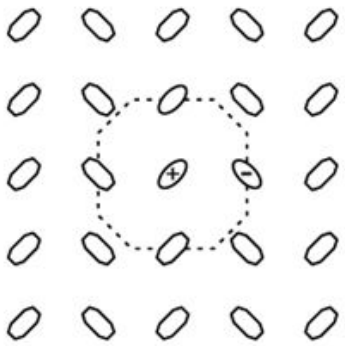


Abbildung 8: Bimolekularer bzw. intermolekularer charge-transfer. [27]
Erklärung siehe Text.

Der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand ist der unterste Zustand der Ladungstrennung. Es stellt sich nun die Frage, ob der *charge-transfer*-Zustand wieder rekombiniert oder die Delokalisation der positiven und negativen Ladung mit der Zeit t vermutlich fortschreitet, wie Abbildung 19[25] untermalen soll. Diese Delokalisationseffekte werden durch den aus der Gasphasenspektroskopie bekannten ***charge-resonance*-Effekt**[26,27] möglicherweise besser beschrieben, deshalb ersetzt er in dieser Arbeit die historische Anschauung des Polarons.[27] Im nachfolgenden Absatz wird der intermolekulare *charge-transfer* näher behandelt. Können die Ladungsträger zusätzliche Energie in Form eines weiteren Photons absorbieren, so können sie

[24] Dieser hier als Beispiel kurz vorgestellte Förster-Resonanz-Energie-transfer wird im Kapitel 2.3.1 auf S. 19 ausführlicher vorgestellt.
[25] Vgl. Abbildung 19 S. 39.
[26] Siehe Kapitel „Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*) S. 31.
[27] Siehe Kapitel „Die historische Vorstellung zum Polaronmodell“ S. 39.

weiter voneinander getrennt werden. Es wird eine Situation im organischen Festkörper ähnlich dem des Wannier-Mott-Exzitons im anorganischen Festkörper geschaffen. Der Begriff Wannier-Mott-Exziton ist jedoch für anorganische Kristalle reserviert, daher soll dieser im organischen Festkörper durch ein **schwach coulombgebundenes Anion-Kationpaar** ersetzt werden.

2.5 Organische Molekülaggregate und die spektroskopischen Auswirkungen der Aggregation

Betrachtet man organische Molekülaggregate, so sind im Grundzustand lediglich schwache Bindungskräfte zwischen den Molekülen, wie z. B. die Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals- oder Londonkräfte vorhanden. Im angeregten Zustand hingegen ändert sich die Situation dramatisch. Es treten nun Effekte der elektronischen Anregung auf, welche unterschiedliche Situationen in Molekülaggregaten beschreiben. Das können einerseits exzitonische Effekte oder aber auch Ladungstrennungseffekte in Form von *charge-transfer* oder *charge-resonance* sein. Diese angedeuteten Effekte werden aufgrund ihrer großen Bedeutung für diese Arbeit in den nächsten Kapiteln ausführlicher beleuchtet um experimentell beobachtete Effekte und Ergebnisse deuten und verstehen zu können.

Der erste Forscher, der die Exzitonentheorie auf Molekülkristalle anwandte, war Davydov im Jahre 1948. [28, 29] Er beschrieb die durch Resonanzeffekte untereinander bedingte Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper. Durch seine aufgestellte Theorie kann man heute manche Verschiebung und Aufspaltung in Festkörperabsorptionsspektren erklären und weitergehendes Verständnis für intermolekulare Wechselwirkungen entwickeln.

Bricht man das Modell des molekularen Festkörpers auf ein Dimer einer Molekülspezies herunter, so kann man das einfachste Modell betrachten, auf das exzitonische Effekte angewandt werden können. Ein organisches Molekülpaar kann aufgrund schwacher Bindungskräfte (z. B. van-der-Waals-Kräfte, Coulombwechselwirkung oder Wasserstoffbrücken ein Aggregat bilden, welches parallel oder senkrecht zueinander angeordnet ist. Je nach Anordnung der Moleküle zueinander, spricht man in der Spektroskopie von einem H-Aggregat bei paralleler Anordnung und von einem J-Aggregat bei Kopf-Schwanz-Anordnung. Dabei hat jedes Molekül ein Übergangsdipolmoment, wodurch eine Resonanzwechselwirkung zwischen den Molekülen hervorgerufen wird. Betrachtet man die Orientierung und die damit verbundene Resonanzwechselwirkung zueinander, so lassen sich diese Wechselwirkungseffekte in Form von zusätzlichen Banden oder Verschiebungen dieser in den Absorptionsspektren wiederfinden. Diesen Zusammenhang entdeckten unabhängig voneinander Jelley 1936 [30, 31] und Scheibe

1937 [32] am Pseudoisocyanin. Der Hintergrund wird am nachfolgenden Schema in Abbildung 9 erklärt.

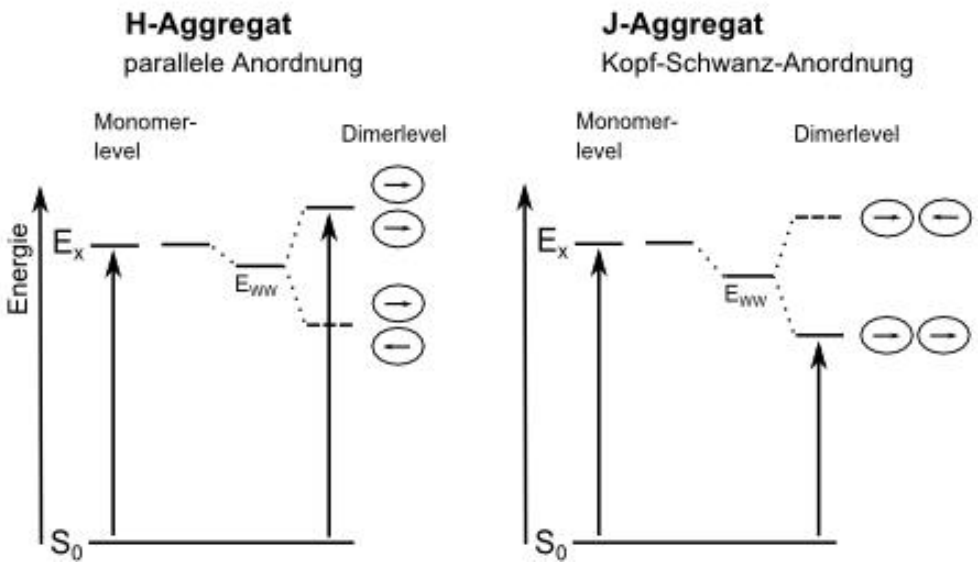


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Davydov-Aufspaltung in Molekülaggregaten
Die Schemata zeigen, wie sich die energetische Lage der Exzitonen vom Monomer zum Aggregat ändert. Die Ovale mit Pfeil deuten die Moleküle mit Richtung des wirkenden Übergangsdipolmoment an; E_x = Angeregter Zustand; E_{WW} = energetische Wechselwirkung durch Annäherung der Moleküle zum Aggregat. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Wie man der schematischen Darstellung oben entnehmen kann, führt die Wechselwirkung der exzitonischen Anregung eines Dimerenpaares durch Annäherung erst zu einer energetischen Absenkung und darauf folgend durch die Resonanzwechselwirkung zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Aufgrund der Tatsache, dass Übergangsdipolmomente eine vektorielle Größe darstellen, addieren sich diese Größen und je nach Ausrichtung und Anordnung verstärken sie sich oder heben sich auf. Die vektorielle Addition der Übergangsdipolmomente hat neben der im nachfolgenden Absatz behandelten H- und J-Aggregate noch weitere spektroskopische Auswirkungen auf die Energetik des organischen Festkörpers. Mit der Größe des Übergangsdipolmomentes ändern sich die Festkörperenergetik und damit auch die Zerfallszeit strahlender Übergänge. Ist das Übergangsdipolmoment durch die Addition vieler gleichgerichteter Übergangsdipolmomente besonders groß, führt dies in Konsequenz über die verstärkte Delokalisation des $S_{1,exz.}$-Zustandes zur Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts der Exzitonen. Burdett et al. [33] berichten davon, dass ein Exziton mit eher kristallähnlichen Eigenschaften kurzzeitig aber verstärkt Fluoreszenzlicht emittiert. Dieses Phänomen wird in der Literatur als

superradiance bezeichnet. [33-37] Die beobachtete Signalstärke ergibt sich dabei aus dem Produkt der Zustandsbesetzung und dem Wirkungsquerschnitt. Befindet sich ein Exziton hingegen in einer sogenannten *trap*[28], so ist dieses lediglich über wenige Moleküleinheiten delokalisiert. Die in den besonders energetisch tiefliegenden Defektstellen gefangenen Exzitonen führen aufgrund der eher einzelmolekülähnlichen Eigenschaften zu verlängerten Lebensdauern. Ggf. kann dies auch in Form von Photolumineszenz beobachtet werden.

Links in Abbildung 9 ist das H-Aggregat dargestellt, welches eine parallele oder antiparallele Anordnung der Übergangsdipolmomente aufweist. Bei einem Blick auf die Dimerlevel dieses Aggregates sieht man, dass die entgegengesetzte parallele Ausrichtung der Übergangsdipolmomente $\hat{\mu}$ elektrostatisch zu einer Energieabsenkung führt. Der Übergang aus dem Grundzustand in dieses untere Level ist folglich verboten und damit eine Anregung unmöglich. Sind die Übergangsdipolmomente wie im oberen Fall attraktiv repulsiv angeordnet, ist dieser Übergang hingegen erlaubt, allerdings liegt er zu höheren Energien verschoben. Daraus folgt für Absorptionspektren eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande verglichen zum Einzelmolekül.

Das J-Aggregat rechts zeigt eine Kopf-Schwanz-Anordnung der Übergangsdipolmomente. Bei Betrachtung der beiden Dimerniveaus sieht man, dass im unteren erlaubten Fall mit $\hat{\mu} \neq 0$ eine attraktive resonante Wechselwirkung vorhanden ist. Der obere für die Anregung nicht erlaubte repulsive Zustand mit $\hat{\mu} = 0$ ist energetisch ungünstig und zu höheren Energien verschoben. Somit wird für J-Aggregate eine bathochrome Verschiebung beobachtet.

[28] Eine *trap* ist eine Fehlstelle im Festkörper, welche aus strukturellen Motiven besonders energiegünstig ist. Das Exziton wird deshalb an solchen Stellen bevorzugt eingefangen.

Wie die nachfolgende Abbildung 10 zeigt existieren zwischen der linearen Kopf-Schwanz-Anordnung mit einem Winkel von 0° und der eindeutigen parallelen Anordnung mit 90° allerdings noch viele Zwischenstufen. Kasha et al. [38] bestimmten mit einem Winkel von 54,7° den koplanaren Fall in dem zwischen den oben genannten Anordnungen nicht unterschieden werden kann. Mit diesem als „magischen Winkel“ sind die Dimerenergieniveaus aufgrund fehlender Resonanz elektronisch entkoppelt und damit wieder energetisch äquivalent. Nähert man sich jedoch einem der vorher genannten absoluten Winkel, so vergrößert sich der energetische Abstand der Dimerniveaus.

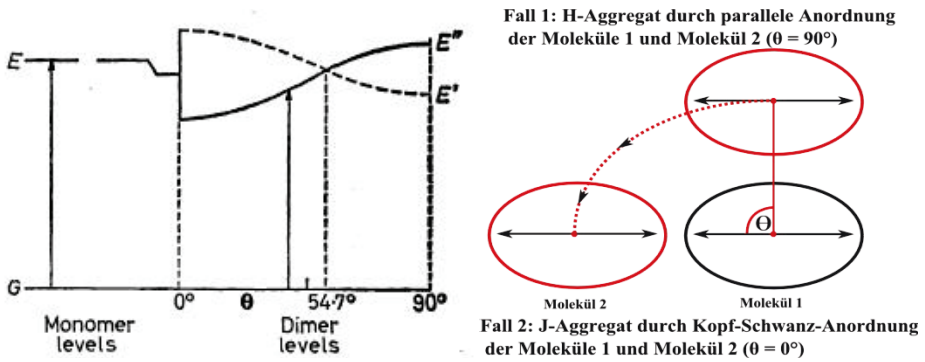


Abbildung 10: Energiebanddiagramm der exzitonischen Aufspaltung in einem Chromophor [38] links, sowie die unterstützende Definition des Winkels θ in Bezug auf das H-Aggregat und das J-Aggregat
Der Winkel θ ergibt sich aus den Polarisationsachsen der Einzelmoleküle zusammen mit der Lage der zu betrachtenden Moleküle zueinander. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Diese auf Dimere bezogene Anschauung der Exzitonentheorie ist wichtig für das Verständnis und die Interpretation der Emissions- und Absorptionsspektren im Festkörper. Jedoch wird beim Festkörper mit n Molekülen der Sachverhalt aus diversen Gründen komplexer, weil ein Molekül aus jeder Richtung von Nachbarmolekülen umgeben ist. Somit existieren H-und J-Aggregate parallel nebeneinander. Welcher Effekt dominiert, hängt auch von der Distanz zum nächsten Molekül ab und welches Aggregat es zum nächsten Nachbarn bildet. Weiterhin kann das Exziton durch die vielen benachbarten Moleküle im Festkörper und der Aggregatbildung, über mehr als auf zwei Moleküle delokalisiert sein. Zudem ist das Exziton fähig zu wandern und kann so eine für die Anregung energetisch günstigste Position im Festkörper finden. Am nachfolgenden Schema in Abbildung 11 soll sich durch die resonante Wechselwirkung bedingte Aufspaltung der Energieniveaus beim Übergang vom Monomer über das Dimer zum Festkörper mit n Molekülen veranschaulicht werden.

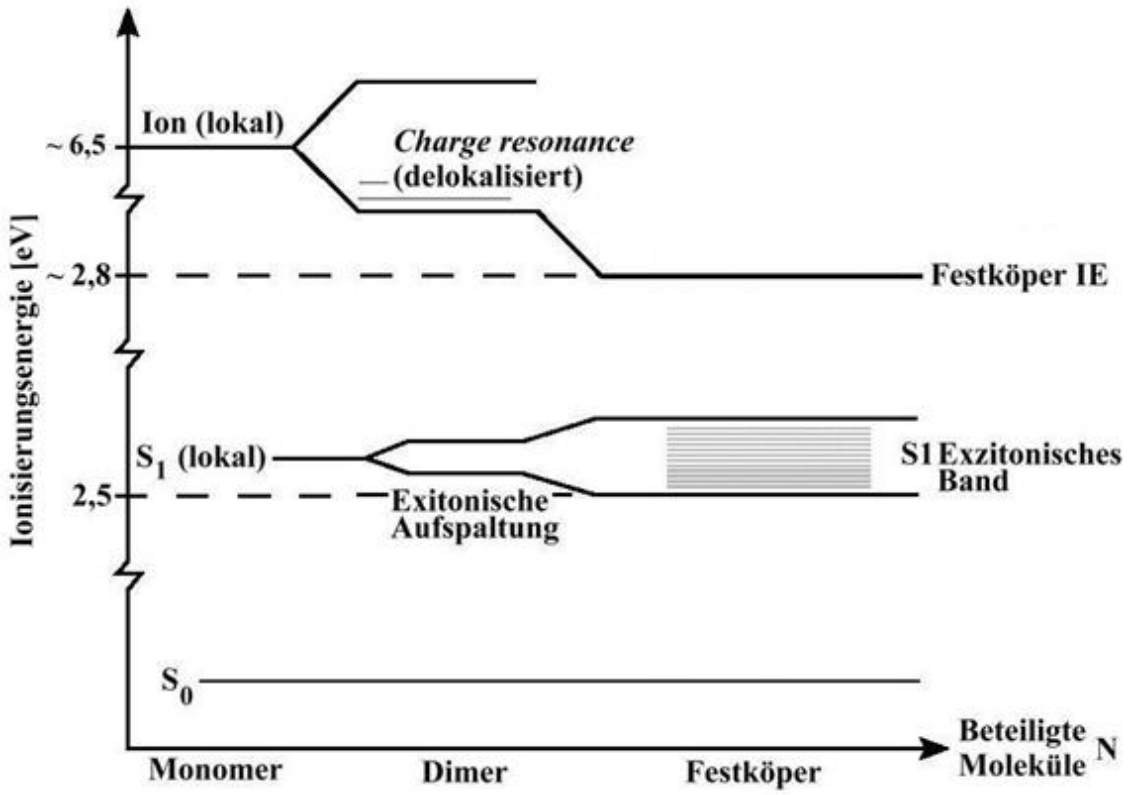


Abbildung 11: Wechselwirkungschema vom Monomer zum Festkörper
Weitere Erklärung siehe Text.

Das obige Schema soll deutlich machen, wie sich die energetischen Wechselwirkungen - angefangen vom Monomer, bei dem keine intermolekulare Wechselwirkung möglich ist, über das Dimer zum Festkörper - ändern. Im Einzelmolekül sind die energetischen Zustände im ersten angeregten Zustand und im ionischen Zustand lokalisiert. Geht man nun zum Dimer über und betrachtet den ersten angeregten Zustand, so kann man eine durch Resonanzwechselwirkung bedingte Aufspaltung der energetischen Zustände beobachten. [38] Durch die weitere Delokalisierung der Anregung im Festkörper spaltet sich der exzitonische S_1-Zustand mit n beteiligten Molekülen, in ein exzitonisches S_1-Band mit n Zuständen auf. Durch diese Resonanzwechselwirkung über n Moleküle, ist ein weiterer Energiegewinn zu beobachten. Mittels Einwirkung eines weiteren Photons mit ausreichender Energie kann ein Elektron aus dem exzitonischen S_1-Zustand in das Ionisationskontinuum gelangen. Dabei wird durch den *charge-resonance*-Effekt die positive Ladung im Dimer über beide Moleküle delokalisiert. Es kommt nach der Ionisation zu einer Energieabsenkung. Der *charge-resonance*-Effekt ist in der Gemeinschaft der Festkörperforscher bisher unbekannt, obwohl aus Sicht des Verfassers dieser Arbeit im Festkörper eine sehr hohe Bedeutung hat. Er wird deshalb in Kapitel 2.3.1 auf S. 51 näher beleuchtet.

2.6 Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*)

Aufgrund der Gegebenheit, dass sich Moleküle im organisch „halbleitenden“[29] Festkörper durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen[30] sehr nahe kommen, spielt der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand eine wichtige Rolle bei der Energieübertragung und Energieumwandlung. Technisch und biologisch ist besonders der Ladungstransfer über größere Distanzen von enormen Interesse. Aktuelle Forschungs- und Anwendungsgebiete sind z. B. Solarzellen [39], OFET´s [40], die bakteriellen Photosynthese und deren Nachahmung [41], DNA [43-45] (z. B. vom Guanin zum Adenin [45]).

Das einfachste Modell für einen intermolekularen *charge-transfer* (CT) ist der direkte Kontakt zweier geeigneter Spezies in der Gasphase. Dies wurde unter anderem von Markovich et al. mittels massenselektierter Halogen-Amin-Komplexen untersucht. [46] In diesem Beispiel fungiert das Halogen als Elektronenakzeptor A und das jeweilige Amin als Donor D, d. h. es findet ein Ladungstransfer (LT) unter vorheriger Ausbildung eines angeregten Zustands (A^* oder D^*) gemäß der folgenden Formeln statt:

Formel 3: $$\boldsymbol{D^* + A \overset{LT}{\rightarrow} D^+ + A^-}$$

oder

Formel 4: $$\boldsymbol{D + A^* \overset{LT}{\rightarrow} D^+ + A^-}$$

Betrachtet man neutrale Moleküle mit zwei geeigneten Chromophoren, so kann es, bedingt durch eine laserinduzierte Photoanregung, zu *einem charge-transfer*-Zustand kommen.[31]

---

[29] Die Aspekte Leitfähigkeit und organische Halbleiter werden ab S. 42 ff. eingehend beleuchtet.

[30] Siehe dazu Kapitel 2.5 „Organische Molekülaggregate und die spektroskopischen Auswirkungen der Aggregation“ S. 29.

[31] Vgl. die nachfolgende Abbildung 12.

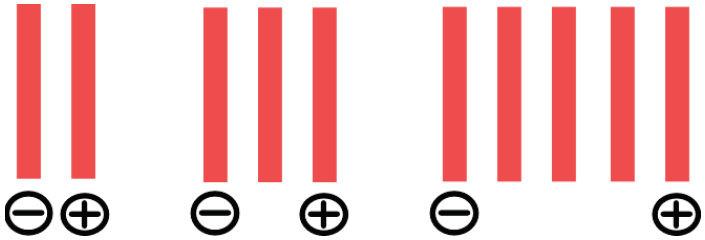


Abbildung 12: Schemenhafte Darstellung des intermolekularen charge-transfer-Zustandes
Durch eine laserinduzierte Photoanregung mittels eines Photons geeigneter Energie kann es zu einer Ladungstrennung kommen. Je nach Größe der Photonenenergie erfolgt die Ladungstrennung über zwei oder mehr Molekülen. Anschließend kann die Ladung über den *charge-resonance*-Effekt[32] delokalisiert werden.

Hierzu wurden in der Vergangenheit schon Experimente in der Gasphase an Molekülen[33,34] und an Clustern[35] durchgeführt. Am letzteren Beispiel konnte auch der Übergang CT → S_0 in Form von Fluoreszenz observiert werden.

Natürlich existiert auch eine Vielzahl weiterer Beispiele für untersuchte intermolekulare ladungsgetrennte Zustände im Lösungsmittel [50, 51] und auch in organischen „Metallen“ [52], wie diese Übersichtsartikel zeigen.

Aufgrund der oben genannten Untersuchungen der *charge-transfer*-Zustände an neutralen Molekülen in der Gasphase lässt sich dieses Wissen nun auch qualitativ auf die in dieser Arbeit verwendeten organischen homogenen Festkörper transferieren.

In den vorher genannten Arbeiten wurden das Donormolekül[36] und das Akzeptormolekül[37] speziell aufeinander optimiert. Bei dieser Vorgehensweise wird oft übersehen, dass organische Moleküle mit einem großen delokalisierten π-System sowohl eine große Elektronenaffinität als auch eine kleine Ionisierungsenergie besitzen. Daher können gleichwertige organische Chromophore in einem homogenen Festkörper, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, sowohl die Rolle des Donors als auch des Akzeptors übernehmen. Dies heißt konkret, dass - bedingt durch den kurzen Molekülabstand - der CT-Zustand sehr tief liegen und aktiv an der Photophysik teilnehmen kann.

Ob ein Ladungstransfer in der kondensierten Phase stattfinden kann und wenn ja, welche Faktoren außer dem Molekülabstand dafür verantwortlich sind, lässt sich anhand der nachfolgenden Rehm-Weller-Gleichung [13, 53] beschreiben:

---

32 Vgl. Kapitel 2.9.2 Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus“
33 Vgl. Shou et al. [47].
34 Vgl. Wegewijs et al. [48].
35 Vgl. Piuzzi et al. [49].
36 Mit einer niedrigen Ionisierungsenergie.
37 Mit einer hohen Elektronenaffinität.

Formel 5:

$$\boldsymbol{\Delta G_{LT} = E_{OX_D} - E_{Red_A} - E_{S_0,S_1} - \Delta E_C}$$

mit $\Delta G_{LT} = Freie\ Enthalpie\ des\ Ladungstransfers$

E_{OX_D} = Oxidationspotential des Donors D

E_{Red_A} = Reduktionspotential des Akzeptors A

E_{S_0,S_1} = Energie des S_1-Zustandes

ΔE_C = Coulombterm

Damit der durch die Rehm-Weller-Gleichung (Formel 5) beschriebene Ladungstransfer freiwillig abläuft, muss die freie Enthalpie $\boldsymbol{\Delta G_{LT}}$ negative Werte annehmen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Coulombterm, welcher die Entfernung der Ladungen nur von D nach A berücksichtigt. Mit kleiner werdendem Abstand wird die freie Enthalpie (G < 0) immer kleiner und mithin der Ladungstransfer wahrscheinlicher. Dabei werden durch die in Lösung mittels Cyclovoltametrie bestimmten Parameter E_{Ox} und $E_{red,}$ die Solvatationsenergien der Ladungen berücksichtigt. Mit der Rehm-Weller-Gleichung lässt sich die Energie des *charge-transfer*-Zustands mittels Formel 5 in der Gasphase berechnen, indem man das Oxidationspotential durch die Ionisierungsenergie und das Reduktionspotential durch die Elektronenaffinität ersetzt. Oft bietet es sich im Rahmen einer ersten Abschätzung auch an die energetischen Lagen der CT-Zustände in der Gasphase auch für den Festkörper zu übernehmen. Jedoch muss für die genaue Lage eines *charge-transfer*-Zustands beachtet werden, dass Ionen in einer Lösung bzw. Festkörperumgebung über Solvatationseffekte zusätzlich in komplexer Weise durch ihre direkte Umgebung beeinflusst werden.[38] Diese Tatsache wird durch den charge-transfer-Stabilisierungsterm in der nachfolgenden Formel 6 berücksichtigt. Da der charge-transfer-Stabilisierungsterm im Festkörper nicht bekannt ist, wird dieser bei der Ermittlung der energetischen Lage des charge-transfer-Zustandes vernachlässigt. Bei dem ermittelten Ergebnis erhält man somit nur eine Abschätzung. Somit liegt der wahre Wert für den charge-transfer-Zustand tiefer als der durch die Abschätzung berechnete. Die Werte der ebenfalls in Formel 6 enthaltenen Elektronenaffinität E_A und der Ionisierungsenergie $\mathbf{I_E}$ sind hingegen durch die Gasphasenspektroskopie oft bekannt. Der Vorteil der Gasphasenspektroskopie liegt darin, dass die energetische Lage des CT-Zustandes durch die Einfachheit der nun folgenden Gleichung schnell und relativ genau vorhergesagt werden kann und damit eine einfache Abschätzung erlaubt.

[38] Auf diesen Sachverhalt wird ab Seite 35 ff. näher eingegangen.

Formel 6:

$$E_{CT} = I_{E_{Don.}} - E_{A_{Akz.}} - \int_d^\infty \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr - E_{CT,stab.}$$

mit: E_{CT} = Energie des CT-Zustande

$I_{E_{Don.}}$ = Ionisierungsenergie des Donormoleküls

$E_{A_{Akz.}}$ = Elektronenaffinität des Akzeptorchromophor

$\int_d^\infty \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr$ = Coulombintegral

$E_{CT,stab.}$ = *Charge-transfer*-Stabilisierungsenergie inklusive intermolekulare Elektronenwechselwirkung und Solvatationseffekten

Betrachtet man auch in Formel 6 speziell die Abstandsabhängigkeit im Coulombterm, so wird sich mit der Verringerung des Abstandes auch die *charge-transfer*-Energie verkleinern. Anhand von Formel 5 und Formel 6 wird geschlussfolgert, dass die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübertrages und die Energie des *charge-transfer*-Zustandes in direkter Abhängigkeit zueinander stehen. Diese Abhängigkeit liefert auch die Grundlage für die Abschätzung der Lage des *charge-transfers* sowie die Bestimmung der Lebensdauer von S_1-Zuständen im Festkörper, z. B. für die Thiophenreihe.[39] Ist der *charge-transfer*-Zustand der tief-liegendste angeregte Zustand und kann er vom $S_{1,exz.}$ erreicht werden, so wird der S_1-Zustand schnell entvölkert. Im Rahmen dieser Arbeit stellt sich die Frage, ob sich der *charge-transfer-Zustand,* durch Variation des Molekülabstandes mittels geeigneter Seitenketten als Abstandshalter, „an- und ausschalten“ lässt. Beobachten ließe sich das über eine verkürzte Fluoreszenzlebensdauer.

Der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand ist spektroskopisch direkt zugänglich über die Photodetachmentspektroskopie aus einem Anionenkomplex. Dabei wird der Donor in Anwesenheit des Anions ionisiert. Möglicherweise ist der *charge-transfer*-Zustand auch mittels Fluoreszenzspektroskopie zugänglich. Dieser wäre in Form einer nicht der *mirror-image-rule* folgenden bathochrom verschobenen Fluoreszenzbande zu erkennen. Eine grundlegende Voraussetzung dafür ist eine hinreichende Langlebigkeit dieses Zustandes. Die genannten Prozesse der Fluoreszenz aus dem *charge-transfer* oder die mögliche vollständige Ladungstrennung im Festkörper sind für den Nachweis und die Diskussion dieses Zustandes im späteren Verlauf der Arbeit wichtig. Zum Verständnis der spektroskopischen Anschauung sind nun

[39] Siehe hierzu Kapitel 2.11.4 „Die Thiophenderivate“ S. 71.

anhand von in den Abbildung 13 und 14 dargestellten Fallbeispielen, stellvertretend für die Situationen des QA und DMQA, im Festkörper diskutiert, welchen Einfluss die jeweilige Lage der intermolekularen *charge-transfer*-Zustände in Bezug auf die exzitonischen S_1-Zustände des Festkörpers haben kann.

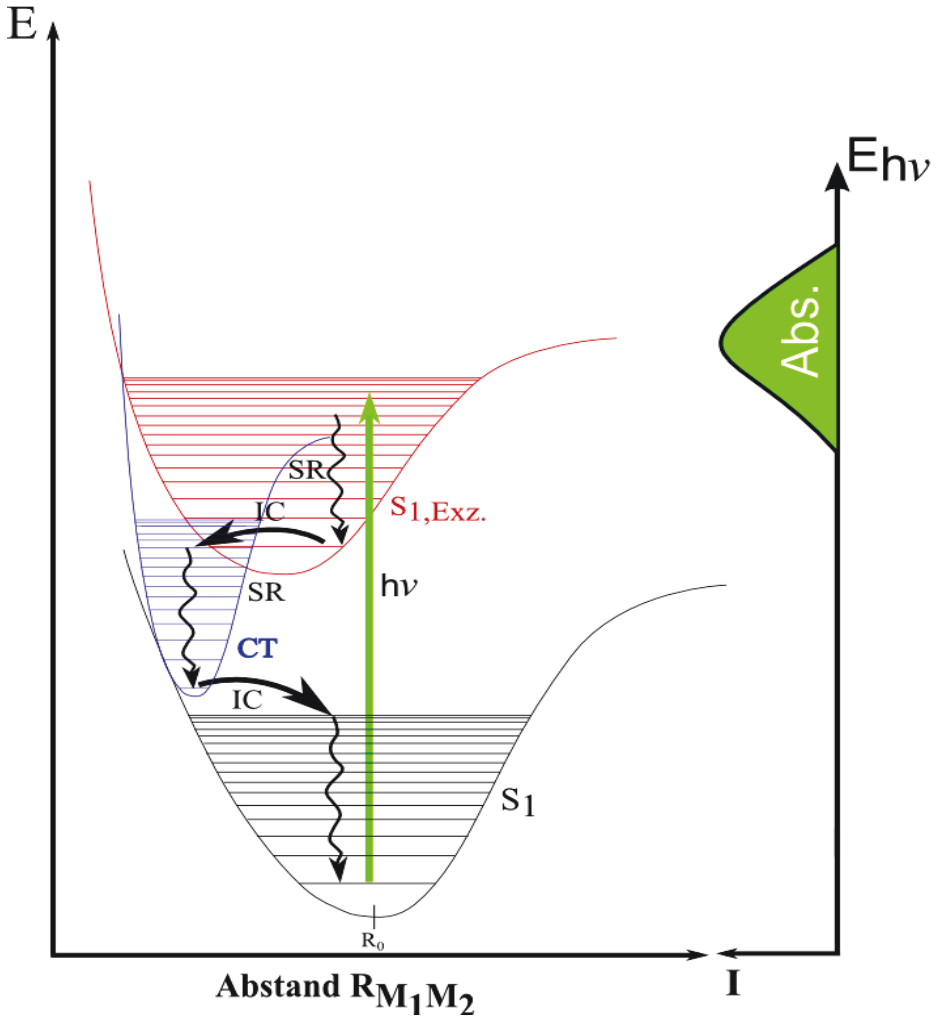


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Fluoreszenzlöschung über den *charge-transfer*-Zustand
Der CT-Zustand ist stark in der intermolekularen Koordinate RM_1M_2 kontrahiert. In diesem Schema ist weder Fluoreszenz aus dem exzitonischen S_1-Zustand noch aus dem *charge-transfer*-Zustand zu erwarten. Konkurrierende angeregte Zustände wie z. B. der Triplettzustand und konkurrierende Deaktivierungskanäle sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.
Abs =Absorption, E = Energie, CT = *charge-Transfer*-Zustand, IC = Innere Umwandlung; M = Molekül mit Index, S_0 = Grundzustand, $S_{1,exz.}$= exzitonischer S_1-Zustand, SR = Schwingungsrelaxation

Fall 1: Zunächst wird der erste angeregte Zustand $S_{1,exz.}$ über die Absorption eines Photons[40] populiert. Es ist nun entweder das Donor- oder Akzeptormolekül[41] angeregt. In diesem Fallbeispiel liegt der *charge-transfer* deutlich unterhalb des $S_{1,Exz.}$-Zustands. Deshalb besitzt er sowohl mit dem Minimum der Potentialkurve des $S_{1,exz.}$-Zustandes, als auch mit der Potenti-

[40] Der Absorptionsvorgang wurde hier als grüner Pfeil dargestellt.
[41] Siehe Formel 5 und Formel 6 S. 34.

alkurve des Grundzustands einen Schnittpunkt. Zunächst kann die $\mathbf{S_1}$-Anregung strahlungslos über Schwingungsrelaxation SR und innere Umwandlung IC isoenergetisch vom $S_{1,exz.}$ in die Schwingungszustände des *charge-transfer*-Zustandes gelangen. Dieser Vorgang kann sich durch den Schnittpunkt der Potentialkurve des Grundzustands bedingt mit dem Minimum der Potentialkurve des CT-Zustandes erneut wiederholen, bis die Anregung komplett strahlungslos in den S_0-Zustand relaxiert ist. Es wird also keine Fluoreszenz zu beobachten sein.

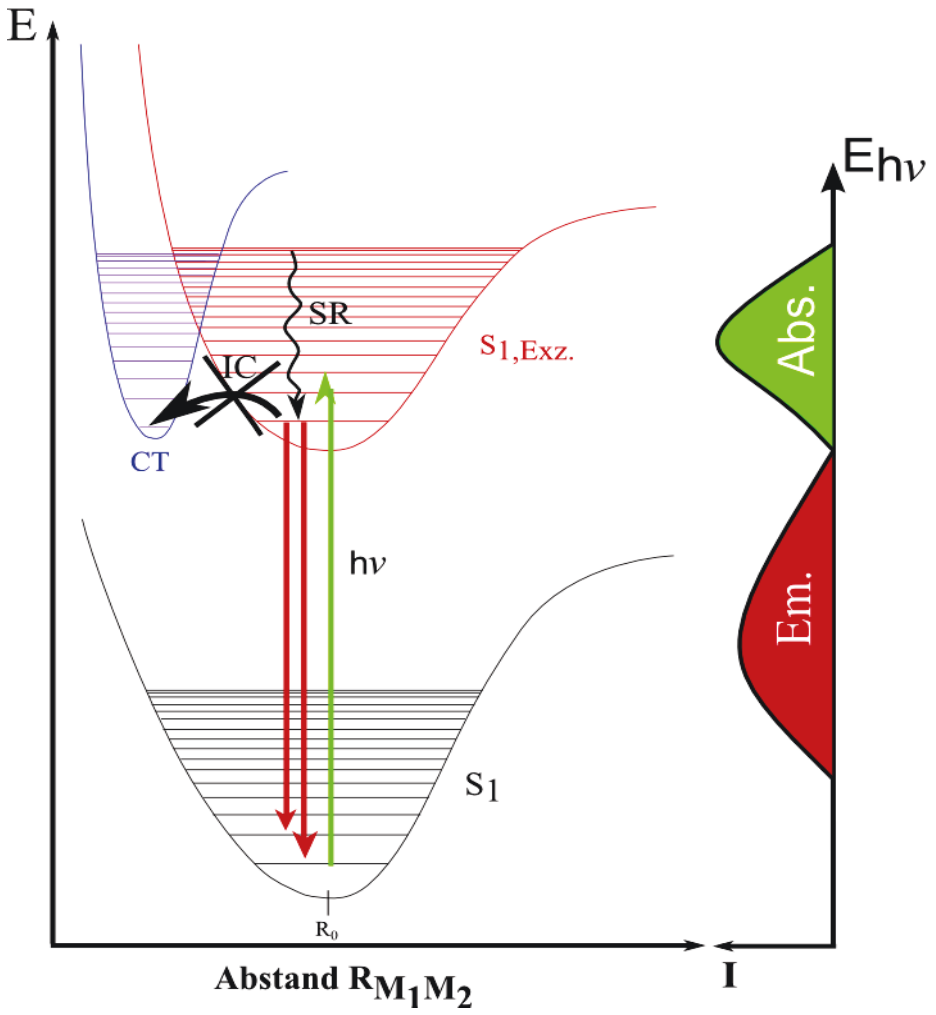


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Falls, in dem sich im $S_{1,exz.}$ die neutralen Moleküle durch sterische Hinderung (wie vermutlich im Falle des DMQA) nicht nahe genug kommen können, um einen tief liegenden intermolekularen *charge-transfer*-Zustand zu erlauben.
Konkurrierende Deaktivierungskanäle sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.
Abs = Absorption, E = Energie; Em. = Emission; CT = *charge-Transfer*-Zustand; IC= Innere Umwandlung; M = Molekül mit Index; S_0 = Grundzustand; $S_{1,exz.}$= exzitonischer S_1-Zustand; SR = Schwingungsrelaxation.

Fall 2: Zunächst erfolgt wiederum eine Anregung in den $S_{1,exz.}$-Zustand. Gibt es neben dem nicht populierbaren *charge-transfer*-Zustand aufgrund der erhöhten Übergangsbarriere zwischen den Potentialkurven, keine weiteren konkurrierenden Energiekanäle, so wird wie in

dieser Abbildung gezeigt, die Fluoreszenz ausschließlich aus dem $S_{1,exz.}$ erfolgen. Liegt jedoch die Übergangsbarriere zwischen den elektronischen Zuständen nicht allzu hoch, so kann diese thermisch über intermolekulare Streckschwingungen überwunden werden. Als Folge kann Fluoreszenz aus dem charge-transfer-Zustand beobachtet werden.
Abschließend wird noch einmal zusammengefasst, dass die energetische Lage des *charge-transfer*-Zustandes für die Molekülenergetik und daraus resultierende beobachtbare spektroskopische Effekte von entscheidender Bedeutung sind. Die Lage des *charge-transfer*-Zustandes bestimmt ob Prozesse aktiviert oder deaktiviert werden.

2.7 Zustände an Oberflächen - c*harge-transfer* im Experiment

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die mögliche Wechselwirkung von Molekülen in unterschiedlichen Molekül-Molekülumgebungen diskutiert wurde, wird nun in diesem Unterkapitel ein möglicher Einfluss der Substratunterlage auf die untersuchten organischen Festkörper in Bezug auf die durchgeführten Experimente näher beleuchtet. Die nachfolgend beschriebenen observierten Effekte zwischen Molekül und Metallsubtrat werden in der Literatur nicht konkret mit einem Fachbegriff benannt. Aufgrund der Erfahrungen und erzielten Ergebnisse der Arbeitsgruppe des Verfassers[42] und dem Wissen aus der einschlägigen Literatur der Gasphasen- und Lösemittelspektroskopie[43] werden diese beobachteten Effekte mit dem Begriff des Molekül-Substrat-*charge-transfers* beschrieben.
Betrachtet man dickere organische Schichten auf einer Substratunterlage, wechselwirken die Moleküle zum einen untereinander, zum anderen spüren die ersten Moleküllagen auch die Substratunterlage.
Bröker et al. konnten am Beispiel des 1,1′-Dimethyl-4,4′-bipyridinium auf einer Au(111)-Substratunterlage zeigen, dass organische Schichten mit der Metalloberfläche einen Elektronenaustausch vollziehen. Dabei konnte mithilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie[44] (UPS) gezeigt werden, dass sich die Goldaustrittsarbeit aufgrund der Molekül-Metallwechselwirkung um 2,2 eV verringert und die Bindungsenergie der organischen Schicht zu höheren Energien verschoben wird. [57]
Auch Duhm et al. konnten demonstrieren [58], dass aufgedampfte Oligothiophenschichten mit verschiedenen Schichtdicken auf der Metallsubstratoberfläche unterschiedliche Wechselwirkungseffekte hervorrufen. Betrachtet man eine beliebig dicke Schicht (n>3) auf einem

[42] Z. B. Siegert et al. [24], Zanni et al. [26], Weinkauf et al. [25].
[43] Z. B. Shou et al. [47], Wegewijs et al. [48], Piuzzi et al. [49], Hassel [50], Kovar et al. [51] und Bryce et al. [52].
[44] Diese Methode wird an dieser Stelle nicht weiter erklärt. Dem weitergehend interessierten Leser werden die Literaturstellen Hollas et al. [54], Henzler et al. [55], Hüfner [56] empfohlen.

Silbereinkristall, so ordnen sich die ersten beiden Lagen liegend und die darüber liegenden Schichten stehend an. Die Ionisierungsenergie liegt für eine Zweifachschicht durch die Wechselwirkung des π-Systems des DH6T mit dem Metall bei 5,6 eV, bei einer Multischicht bei 4,95 eV.[45] [58] Bei Multischichten ist also durch die höhere Distanz der oberen Molekülschichten zur Substratoberfläche ein Energiegewinn von 0,65 eV zu verzeichnen. Die Absolutposition der energetischen Banden wird dabei von einem Metall-Molekül-CT an der Grenzflächenschicht bestimmt, durch einen sogenannten Batterieeffekt.

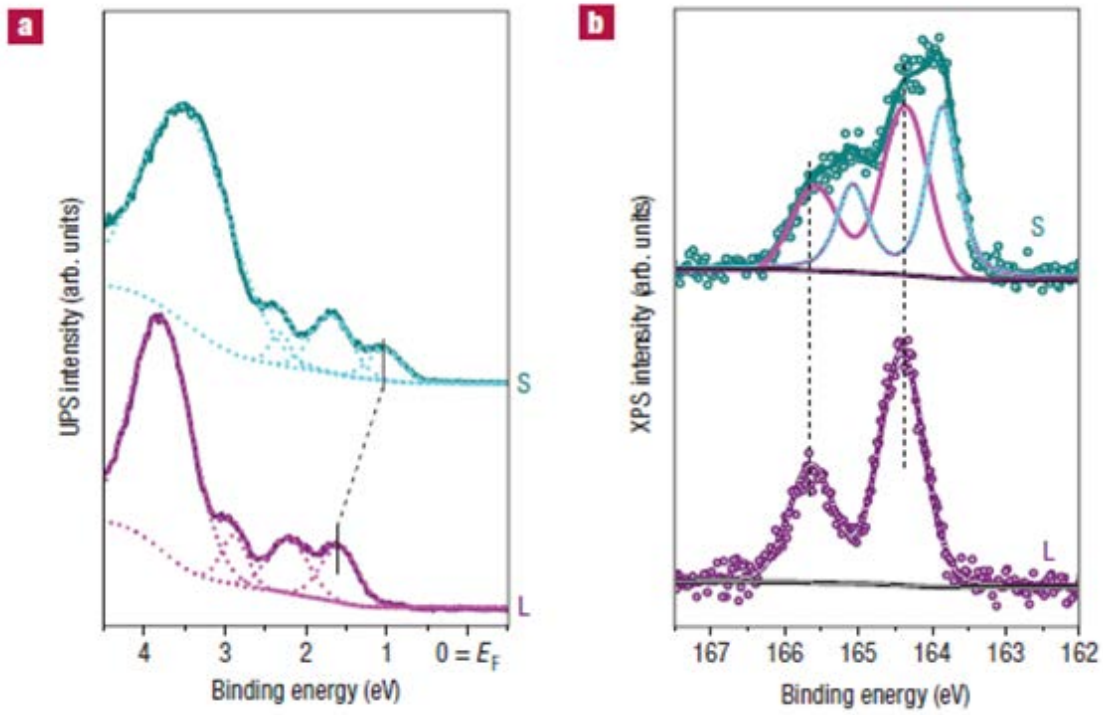


Abbildung 15: Photoelektronenspektren von α, ω-DH6T-Schichten auf einem Silbereinkristall. Links werden die UPS-Spektren und rechts die XPS-Spektren[46] von jeweils einer 0,4 nm Schicht (violett) und einer 4 nm Schicht (türkis) gezeigt. Die Bezeichnungen S und L am jeweils rechten Rand der gezeigten Spektren bezeichnen stehende oder liegende Schichten auf der Substratunterlage. Das rechte XPS-Spektrum zeigt die Schwefel 2p-Orbitale. Weitere Erklärung siehe Text.

Mit diesen Spektren konnten Duhm et al.[59] die Wechselwirkung von DH6T direkt mit der Silberoberfläche nachweisen.

Die beiden **links dargestellten UPS-Spektren** zeigen eine Energieverschiebung um 0,65 eV gegeneinander. Diese resultiert aus dem Energiegewinn und ist offensichtlich bedingt durch die Wechselwirkungsmöglichkeit der organischen Schichten untereinander. Wohingegen im unteren Spektrum nur eine offensichtlich ungünstigere Wechselwirkung einer Submonolayer-

[45] Vgl. Abbildung 15.
[46] Röntgenphotoelektronenspektrum.

schicht mit dem Ag(111)-Substrat zu beobachten („Batterieeffekt“) ist. Die Energieerniedrigung bei den dickeren stehenden Molekülschichten nach erfolgter Photoanregung wird in dieser Arbeit dem *charge-resonance*-Effekt zugeordnet. Für die ersten Schichten ist es vermutlich energetisch günstiger, sich liegend mit dem delokalisierten π-System zum Metall zu orientieren. Für alle darüber liegenden Schichten, die an diesem Oberflächen-*charge-transfer*-Effekt nicht mehr partizipieren, ist es günstiger sich stehend anzuordnen. Für Substratunterlagen, die nicht zu einer effektiven *charge-transfer*-Wechselwirkung mit einem spezifischen organischen Molekül mit einem großen delokalisiertem π-System beitragen können (wie z. B. die Wechselwirkung eines α-Oligothiophens mit einem Quarzglassubstrat), kann angenommen werden, dass die Moleküle sich schon mit der ersten Schicht stehend anordnen.
Von besonderem Interesse bei den **rechts** in der Abbildung befindlichen **XPS-Spektren** sind die beiden Schwefel $2p_{3/2}$-Banden. Hierbei wird die Verschiebung einer liegenden DH6T-Schicht (violett) gegenüber einer stehenden DH6T-Schicht (türkis) verglichen. Die Lage der $2p_{3/2}$-Bande (mit 163,8 eV) der stehenden Schicht deckt sich mit dem katalogisiertem Bereich (unterhalb von 164 eV) für Thiophene. [60] Daher kann ab einer Schichtdicke von 4 nm davon ausgegangen werden, dass diese Schichten weitgehend vom *charge-transfer*-Effekt unbeeinflusst sind. Es sollten daher Auswirkungen (z. B. auf die Molekülenergetik oder in Form von Ionisationspotentialerhöhungen) aufgrund der weitaus größer verwendeten Schichtdicken[47] ausgeschlossen sein. Die $2p_{3/2}$-Bande der liegenden Schicht liegt - wie das obige UPS-Spektrum zeigt - um 0,6 eV zu höheren Energien verschoben. Auch diese Tatsache spricht für die vorher durch die XPS-Spektren getroffene Annahme.

2.8 Die Leitfähigkeit in organischen Materialien

Auf die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden wird in Kapitel 4 eingegangen. Für die Versuchsdurchführung ist es zuvor jedoch unerlässlich, einige bedeutsame Überlegungen hinsichtlich der Leitfähigkeit[48] der Proben anzustellen. Bei Experimenten, wie z. B. dem Multiphotonenionisationsexperiment, kann mittels elektromagnetischer Strahlung entweder eine intermolekulare Ladungstrennung[49] herbeigeführt werden, oder es findet eine Photoionisation statt. Hierbei werden Photoelektronen aus dem untersuchten Probenmaterial herausgelöst und es bleiben positive Ladungen zurück. Ist im Bestreben nach Ladungsausgleich ein Elektronenzufluss z. B. aus der Festkörperumgebung aufgrund mangelnder Leitfähigkeit unmöglich, kommt es zu einer Aufladung. Dies hat

[47] Es wurden Schichtdicken von zehn bis einigen hundert Nanometern verwendet.
[48] Der Leitfähigkeitsbereich von Festkörpern erstreckt sich über mehrere Zehnerpotenzen (siehe Haynes [61]).
[49] Auf die intermolekulare Ladungstrennung wird auf S. 34 näher eingegangen.

nach einiger Zeit zur Konsequenz, dass bei dem zeitverzögerten Multiphotonenionisationsexperiment[50] nach einiger Zeit keine Elektronen mehr herausgelöst werden können. Die Folge ist, dass kein Elektronensignal mehr detektiert wird. Um dennoch ein Signal erhalten zu können, ist es im Folgenden erforderlich, eine höhere Photonenenergie auf die Probe einzustrahlen, um wieder Elektronen herauslösen zu können. Es erfolgt hierauf eine weitere Aufladung der Probe. Deshalb ist es evident, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen nach einer Ionisation zumindest halbleitende Eigenschaften besitzen müssen.

2.8.1 Die Leitfähigkeit organischer Festkörper und die Definition eines Halbleiters

Damit ein aus organischen Molekülen bestehender Festkörper eine geeignete Leitfähigkeit aufweist, müssen die nachfolgenden zwei Grundvoraussetzungen gelten:

- Erstens muss in den Molekülbausteinen des Festkörpers ein ausgedehntes konjugiertes delokalisiertes π-Elektronensystem vorhanden sein. Dies ist dann der Fall, wenn mehrere benachbarte Kohlenstoffatome sp^2-hybridisiert sind, wobei immer zwei sp^2-Hybridorbitale miteinander überlappen und eine starke kovalente σ-Bindung ausbilden. Das verbleibende Elektron im 2pz-Orbital des Kohlenstoffs bildet mit dem Nachbarkohlenstoff eine schwache π-Bindung aus.

- Zweitens müssen für eine Leitfähigkeit Ladungen in Form von Ladungen (Anionen bzw. Kationen) durch Photoionisation in das jeweilige Festkörpersystem eingebracht werden. Dies ist durch Photoanregung, durch Dotierung mithilfe von aufeinander abgestimmter Elektronenakzeptor- und Donormoleküle[51] oder mittels Ladungsinjektion möglich. Die in dieser Arbeit untersuchten Chromophore werden in der Literatur oft als „organische Halbleiter“ bezeichnet. [27] Diese Definition ist kritisch zu betrachten, weil es sich streng genommen bei organischen Chromophoren zunächst einmal um Isolatoren handelt. Aus physikalischer Sicht ist ein Halbleiter als solcher definiert, wenn die Bandlücke durch thermische Energie überwunden werden kann, um eine gewisse Ladungsträgerdichte zu erzeugen. Aber aufgrund dessen, das sich Ladungen durch thermisches Hüpfen von Molekül zu Molekül bewegen können, reichen bereits einige wenige Ladungsträger für die Leitfähigkeit aus. Diese können durch statistische

[50] Vgl. Kapitel 4.8 S. 127 ff.
[51] Siehe hierzu auch Kapitel „Intermolekularer Ladungstransfer im organischen Festkörper“ S. 46 f.

thermische Besetzungen verursacht in das Leitungsband gelangen. Es reicht daher schon aus, wenn gilt:

Formel 7: $\Delta \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{S_0 T_1}} > kT$

solange die Bandlücke nicht viel größer als kT ist.

Ein typischer Wert für die Bandlücke eines atomaren Halbleiters in der Festkörperphysik ist ein Elektronenvolt. [62] Die thermische Energie bei Raumtemperatur beträgt ungefähr 25 meV. Es können daher nur einige wenige Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband gelangen.[52] In der Festkörperphysik werden jedoch auch noch Substanzen als Halbleiter eingestuft, deren Bandlücke einen Wert von bis zu 3 eV, teilweise bis zu 4 eV aufweisen. [63] Dabei ist offensichtlich der Übergang zum Isolator in der Festkörperphysik mit ca. 4 eV fließend. Die Definition über die Bandlückenenergie ist insofern nur auf thermisch stabile atomare Festkörper direkt anwendbar. Nur durch Zufuhr erheblicher thermischer Energie ist diese Definition zu erfüllen. Es ist von daher problematisch, den Begriff des Halbleiters aus der Festkörperphysik, [62] auf organische Chromophore zu übertragen. Als praktisches Beispiel für die weitere Diskussion wird nun das in dieser Arbeit als typischer Vertreter für „organische Halbleiter“ verwendete α-Sexihiophen mit einer Bandlückenenergie von 2,3 eV herangezogen. [64] Als ein Vertreter der Polythiophene wird diese Substanz in der Literatur als organischer Halbleiter mit großer Bandlücke, jedoch mit schlechter Leitfähigkeit klassifiziert. [65] Hierbei wird deutlich, dass ein rein thermischer Elektronenübergang vom Valenzband ins Leitungsband fast unmöglich ist, ohne den Festkörper vorher zu zerstören.[53]

Dieser Prozess würde zudem einer inversen inneren Umwandlung IC entsprechen, welche aus Gründen der Schwingungszustandsdichte äußerst unwahrscheinlich ist. Daher stellt sich die folgende Fragen: Inwieweit darf die Temperatur erhöht werden, damit mehr Elektronen fließen können ohne Zerstörungseffekte zu erhalten?

Bedient man sich bei der Betrachtung dieses Problems der Quantenmechanik, so werden zunächst die sehr vielen Schwingungen des S_0 besetzt, bevor die ersten Schwingungen des S_1 bevölkert werden. Dies folgt rein statistisch aus den Zustandsdichten von S_1 und S_0.

Aber aufgrund der Tatsache, dass die schwächsten Bindungen intermolekularer Natur sind, erfolgt eher ein Abdampfen der Moleküle aus dem Festkörper. Für organische Schichten ist es

---

[52] Die Anzahl der im Leitungsband befindlichen Elektronen beträgt in etwa $e^{-\left(\frac{1000\ eV}{25\ eV}\right)} = 4{,}25 \cdot 10^{-18}$.

[53] Die Dissoziationsenergie von C-C-Einfachbindungen liegt typischerweise im Bereich zwischen 1,87- 2,37 eV. Siehe Literaturstelle Vollhardt [66].

daher zwingend erforderlich, die Definitionen für Halbleiter und Isolatoren über die Bandlücke nach unten zu korrigieren. Die organischen Schichten in dieser Arbeit erlangen leitende Eigenschaften, indem Elektronen durch den Beschuss mit energiereicher Laserstrahlung aus dem Valenzband entfernt und ins Leitungsband gebracht werden. Dies führt zur Bildung von freien Ladungsträgern und einer Lochleitung bzw. Elektronenleitung. Insgesamt tragen beide Ladungsträgersorten zur Leitfähigkeit im organischen Festkörper bei. Die Bewegung der Ladungsträger erfolgt durch Elektronen- bzw. Lochhüpfen.[54] Man spricht aber wegen des Injizierens eines Lochs in das Valenzband mittels eines Photons von einer Photoleitfähigkeit. Meist wird zur vollständigen Trennung des Ladungspaars eine Spannung angelegt. Die folgende Abbildung 16 soll die vorangegangen diskutierte intramolekulare Leitfähigkeit und den im nächsten Kapitel thematisierten intermolekularen Ladungstransfer im Festkörper veranschaulichen.

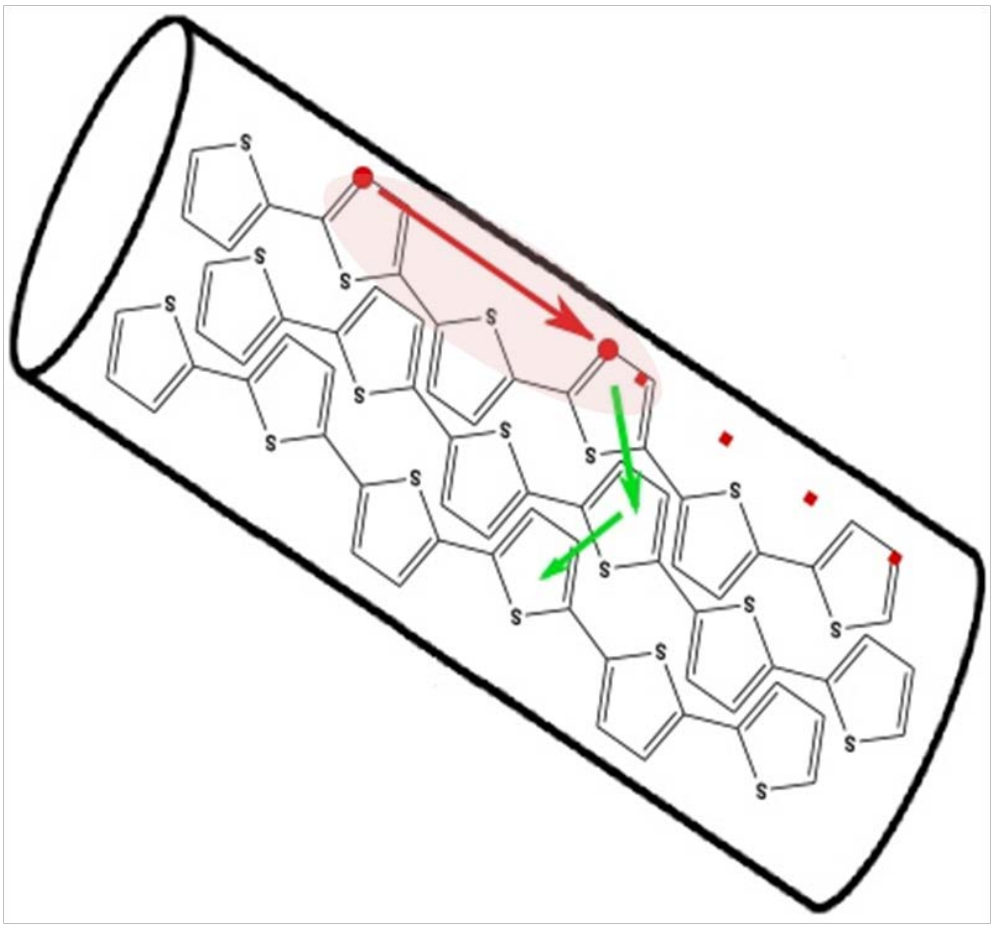


Abbildung 16: Mögliche Ladungsträgertransportwege innerhalb von konjugierten „halbleitenden organischen“ Schichten und Kristallen.
Weitere Erklärung siehe Text.

Als Ladungsträger werden dabei Elektronen oder Löcher verstanden. Hier wird als Beispiel eine Sexithiophenschicht gezeigt. Eine positive Ladung kann z. B. in den Experimenten dieser Arbeit durch

[54] Siehe Kapitel 2.6 „Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*)“ S. 34 ff.

das Entfernen eines Elektrons aus dem organischen Material mittels Laseranregung hervorgerufen werden. Dabei wird innerhalb einer Schicht zwischen intramolekularen (roter Pfeil) und intermolekularen (grüner Pfeil) Ladungsbeweglichkeiten unterschieden. Als intramolekulare Leitfähigkeit in organischen halbleitenden Molekülen wird die Delokalisation einer negativen oder positiven Ladung entlang der effektiven Konjugationslänge des vorhandenen π-Systems in Oligo- oder Polymeren bezeichnet. Die Delokalisation der Ladung innerhalb des π-Systems soll hier durch die quadratischen Punkte veranschaulicht werden.

Polymere organische Substanzen neigen ab einer gewissen Konjugationskettenlänge zum Verdrillen des Moleküls, welches die intramolekulare Leitfähigkeit beeinflusst. Dieser Fall ist in Abbildung 16 nicht gezeigt, weil dies am Beispiel des α-6T aufgrund seiner kurzen Kettenlänge nicht zutrifft. Eine Differenzierung zwischen den folgenden zwei Fällen ist von daher notwendig:

- Molekülsysteme ohne ein verdrilltes π-System
  Bei Molekülen, deren Konjugationskettenlänge kurz genug ist, so dass sie nicht verdrillen können, ist der intramolekulare Ladungstransport trivial. Bis mindestens zum Hexamer ist dies bei den α-Oligothiophenderivaten im Festkörper der Fall. [67]

- Molekülsysteme mit einem verdrillten π-System[55]
  Besitzt ein Molekül jedoch ein konjugiertes π-System, welches lang genug ist, dass es zum Verdrillen des selbigen neigt, kommt es zu einem Knick innerhalb des π-System. Die effektive Konjugationskettenlänge ist damit unterbrochen und damit kürzer als das Molekül selbst. Dies hat zur Folge, dass zum Weitertragen der Ladung Hüpfprozesse notwendig sind.
  Zudem gibt es auch den intermolekularen Ladungstransfer. Die intermolekularen Ladungstransportwege stellen die eigentliche Engstelle der Leitfähigkeit in organischen Festkörpern dar. Dieses wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

2.8.2 Intermolekulare Ladungstransfer im organischen Festkörper

Unter der intermolekularen Leitfähigkeit versteht man das Hüpfen der Ladung von Molekül zu Molekül.

Die erste Engstelle für die Effizienz des intermolekularen Ladungstransfers ist die schwache Kopplung der delokalisierten π-Systeme der Moleküle untereinander und des daraus resultierenden relativ großen Abstandes. Eine genauere Analyse zeigt, dass im Fall einer überschüssigen Ladung die intermolekulare Kopplung stark wird. Eindeutige Experimente in der Gasphase zeigen, dass die Ladung über den *charge-resonance*-Effekt[56] über zwei oder mehr Mo-

[55] Der verdrillte Fall wird in Abbildung 16 nicht gezeigt.
[56] Vgl. Kapitel 2.9.2 S. 51.

leküle delokalisiert werden kann. Dabei verringert sich der intermolekulare Abstand. Befindet sich die Ladung an einem Ort und wird an dieser Stelle der intermolekulare Abstand kontrahiert, so kann die Ladung nur hüpfen, wenn zufällig an anderer Stelle der gleiche Abstand vorhanden ist. Die zweite Engstelle des Ladungstransports resultiert aus der Tatsache, dass größere delokalisierte π-Systeme dazu neigen, sich ab einer gewissen Konjugationslänge zu verdrehen. Hierdurch nimmt die effektive Konjugationskettenlänge ab und die Anzahl der intermolekularen Transferschritte zu, welche auf die Leitfähigkeit begrenzend wirkt. [68]
Für die Betrachtung der intermolekularen Leitfähigkeit ist es daher unerlässlich, zwei Ausgangssituationen zu unterschieden.
In der ersten Ausgangssituation befindet sich **keine Ladung** im reinen homogenen molekularen Festkörper, so dass der organische Festkörper aus diesem Grund eher nichtleitende **isolatorische Eigenschaften** besitzt. Abhilfe schaffen dann entweder das aus der atomaren Halbleiterphysik stammende Verfahren der **Dotierung** oder die **Adaption von Elektroden** auf die betreffende organische Schicht. Dann kann das Ladungshüpfen von außen über die Elektroden initiiert werden. Ladungsträger können ebenfalls auch durch **Photoanregung** entstehen. Unter Dotierung ist im Zusammenhang dieser Arbeit der gezielte Einbau von Fremdatomen oder -molekülen im organischen Festkörper zu verstehen. [65] Diese Fremdatome oder -moleküle bewirken durch eine n-Dotierung entweder eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im LUMO oder durch p-Dotierung eine Reduktion der Elektronenkonzentration im HOMO. Typische Repräsentanten für eine mögliche n-Dotierung in einem konjugierten organischen Festkörper sind z. B. die Elemente der ersten Hauptgruppe, welche eine niedrige Ionisierungsenergie besitzen oder entsprechende Donormoleküle.[57] Exemplarische Vertreter für eine p-Dotierung sind die Elemente der siebten Hauptgruppe oder Akzeptormoleküle mit starken elektronenziehenden Gruppen.[58] Durch Dotierung können polymere Materialien eine fast metallische Leitfähigkeit erreichen. So wurde in einem hochgeordneten trans-Polyacetylenkristall durch Dotierung eine Leitfähigkeit von $10^5\,\mathrm{S \cdot cm^{-1}}$ generiert.[59] [69] Diese Entdeckung wurde im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Leitfähigkeit von organischen Schichten ist die Adaption von Elektroden, die z. B. auch in mehrschichtigen organischen Leuchtdioden (OLEDs) Anwendung findet. Das Prinzip der mehrschichtigen OLED[60] beruht dabei auf der stufenweisen Anpassung der Energieniveaus über mehrere Ladungstransportschichten (LTS),

---

57 Z. B. das Tetrathiafulvalen.
58 Wie das 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan.
59 Metallische Leitfähigkeitswerte liegen vergleichsweise in einer Größenordnung von $10^6\,\mathrm{S \cdot cm^{-1}}$.
60 Vgl. Abbildung 17 S. 48.

die zwischen der organischen Emitterschicht und der Anode eingebaut werden. Hierdurch ist es durch viele kleine Einzelschritte sowie, durch Anlegen eines elektrischen Feldes möglich eine sonst zu große Potentialbarriere zu überbrücken.

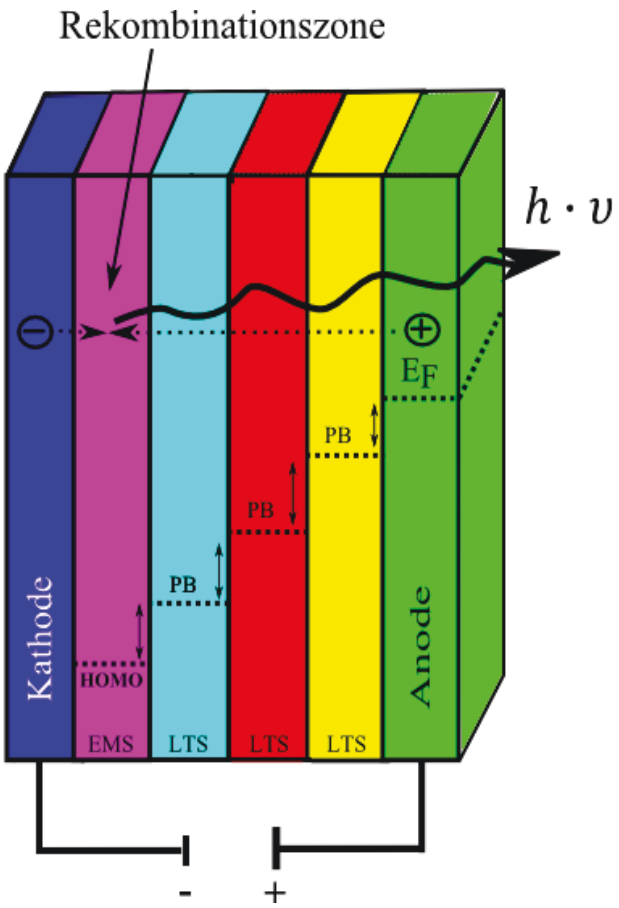


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Potentialüberbrückung in einem simplifizierten Aufbau einer mehrschichtigen organischen Leuchtdiode.
Links befindet sich die Kathode (dunkelblau), darauffolgend die organische Emitterschicht (Magenta), drei unterschiedlichen Ladungstransportschichten LTS (in den Farben türkis, rot, gelb) und abschließend die Anodenschicht (grün). Die Anode ist ein transparentes, meist mit Indiumzinnoxid beschichtetes Glas. Somit kann das in der Emitterschicht entsandte Licht, die OLED durch die nanometrischen Lochtransportschichten und durch die Anode verlassen. Weitere Erklärung siehe Text.

Die abgestimmte kaskadenfömige Abstufung der Potentialbarrieren (HOMO-Energien) ermöglicht damit einen leichteren Transport der Defektelektronen von der Anode zur Emitterschicht und erzeugt durch die höhere Anzahl von Ladungsträgern eine bessere Leitfähigkeit. Der limitierende Schritt ist hierbei die größte vorhandene Potentialbarriere zwischen den einzelnen abgestimmten Schichten. In der Emitterschicht können die aus der Kathode stammenden Elektronen mit den aus der Anode stammenden Defektelektronen unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der zweiten Ausgangssituation befindet sich **eine Ladung** in einem gleichwertigen molekularen organischen Festkörpersystem. Dann kann je nach Art der Ladung Elektronen- oder

Lochhüpfen (engl. *hopping*) von Molekül zu Molekül stattfinden und die Ladung wandern. Genauer betrachtet haben auf einer Pikosekundenzeitskala die Moleküle wegen der intermolekularen Schwingungsbewegungen im Festkörper nicht die gleichen intermolekularen Abstände. Hierdurch ergeben sich für jedes Molekül unterschiedliche Abstände zu den Nachbarmolekülen. Das bedeutet, dass das Lochhüpfen im Festkörper die Engstelle für die Leitfähigkeit darstellt. Der Transportprozess von Ladungsträgern durch organische Schichten oder Kristalle findet solange statt, bis sie aufeinandertreffen und rekombinieren können oder sie von zwei Elektroden mit gegensätzlicher Spannung angezogen werden. Das Ladungshüpfen von Molekül zu Molekül und damit die intermolekulare Leitfähigkeit hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie beispielsweise:

- Art und Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen, welche die geometrische Anordnung der Moleküle zueinander bestimmt.
- Art und Dichte von Strukturdefekten, die als Falle für eine Anregung oder eine Ladung wirken können.
- Niederfrequente intermolekulare Schwingungen, wie sie durch die Temperatur angeregt werden.

2.9 Gegenüberstellung vom historischen Polaronen-Modell mit der mikroskopisch neuen Anschauung des *charge-resonance*-Effektes inklusive Hüpfmechanismus

In diesem Kapitel soll der Einfluss einer positiven Ladung auf den organischen „halbleitenden“ Festkörper näher beleuchtet werden. Die zurückbleibende positive Ladung (Defektelektron) entsteht durch die Ionisation mittels Lasereinwirkung bei den diversen Versuchen in dieser Arbeit. Es existiert das aus der Festkörperphysik stammende Polaronenmodell, welches in der Vergangenheit auf Molekülkristalle transferiert wurde. Dieses Modell wird im nächsten Abschnitt vorgestellt. Anschließend gegenübergestellt wird der aus der Gasphasenspektroskopie stammende Begriff des *charge-resonance*-Effektes, der die mikroskopische Anschauung des Einflusses einer positiven Ladung auf einen organischen „halbleitenden“ Festkörper besser beschreibt.

2.9.1 Die historische Vorstellung zum Polaronenmodell

Das **Polaron** ist nach dem Verständnis dieser Arbeit ebenfalls ein **historischer Begriff** aus der **Festkörperphysik** und wird durch den im nächsten Kapitel mikroskopisch genaueren Begriff *charge-resonance* ersetzt. Doch zunächst wird das Polaron vorgestellt. Es entsteht durch eine zusätzliche Ladung in einem Festkörper, welches eine erhebliche Geometrieveränderung der Umgebung nach sich zieht. Man kann es als Radikalkation auffassen und ist wie das Exziton ein Quasiteilchen und beschreibt den Einfluss dieses Teilchens auf die Umgebung beim Durchwandern eines Kristallgitters. Bleibt z. B. nach einer Ionisierung eines Moleküls im Festkörper ein Loch zurück, so hat das eine Geometrieänderung in seiner unmittelbaren Umgebung zur Folge. Die positiven Atomrümpfe stoßen sich ab und benachbarte Elektronen werden angezogen. Diese durch die Elektrostatik bedingten Effekte kann man also als eine wandernde Polarisationswolke interpretieren, die im Wirkungskreis eine Deformation der Umgebung bewirkt. Man hat schon früh festgestellt, dass die Ladung einen Verzerrungseffekt bewirkt. Dieser physikalische Polaronenbegriff wurde dann auf organische Moleküle angewandt und als intramolekulare Geometrieverzerrung verstanden. Wiederum kommt der Begriff aus der Historie zur Beschreibung anorganischer Festkörper.

Besitzen diese Oligo- bzw. Polymere ein konjugiertes π-Elektronensystem, so lässt sich das Polaron nach dieser Vorstellung am Beispiel des α-Sexithiophens wie folgt skizieren:

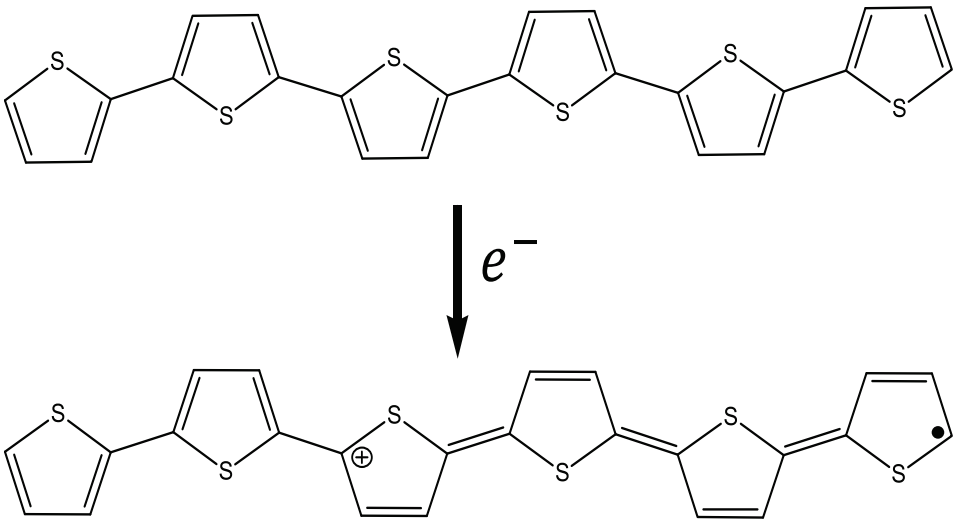


Abbildung 18: Die historische, aus der Physik stammende Vorstellung zum Polaron am Beispiel des Sexithiophens.
Das positive Loch beeinflusst die Elektronen in der Nachbarschaft. Dies soll durch die Verschiebung der Doppelbindungen im Molekül ersichtlich werden. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Das Polaron wird hier als intramolekularer Effekt dargestellt. Eigentlich sollte es aber in konjugierten π-Systemen zu einer vollständigen Delokalisation der Ladung kommen. Jedoch entspricht eine Lokalisation von Ladung und Radikal nicht den Ergebnissen aus der konventionellen Photoelektronenspektroskopie[61] (PES) und der Anionen-PES.[62] Auch arbeitsgruppenintern konnte mittels Anionen-Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden, dass der Verzerrungseffekt im Thiophen beim Ladungswechsel marginal ist. Die Übertragung des Polaronenmodells auf organische Molekülfestkörper ist daher schwierig. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Ladungsverzerrung im Festkörper intermolekularer Natur ist und durch den *charge-resonance*-Effekt verursacht wird.

2.9.2 Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus

Unter *charge-resonance* versteht man die Verteilung einer Ladung über mehrere Moleküle. Der erste Zustand einer Ladungstrennung ist der *charge-transfer* Zustand.[63] Ist es nach der ersten Stufe der Ladungstrennung zu keiner Rekombination der Ladungsträger gekommen, kann vermutlich die Delokalisation der positiven oder negativen Ladung mit der Zeit t fortschreiten, wie aus Abbildung 19 hervorgeht.

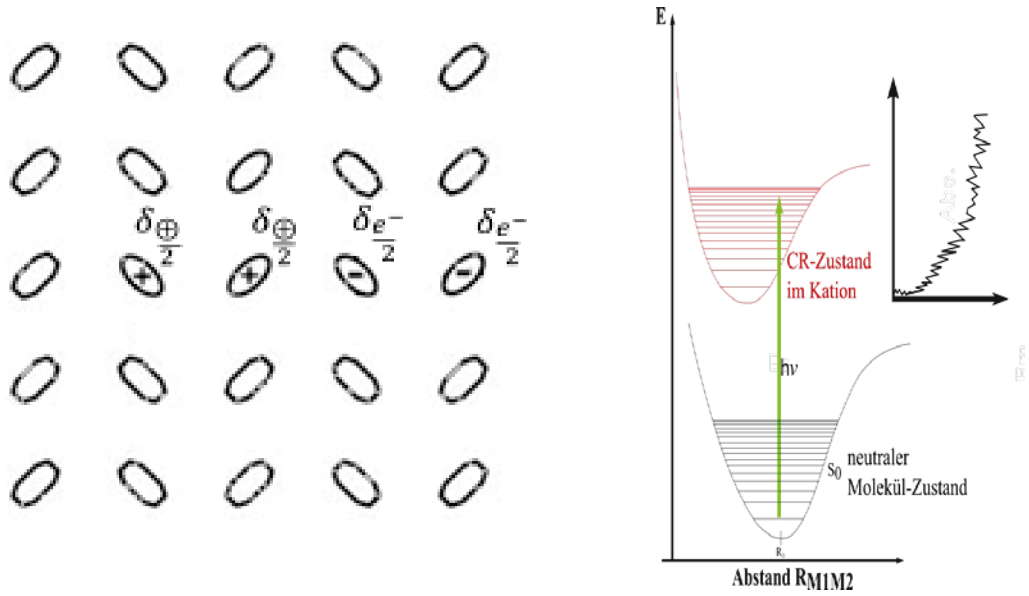


Abbildung 19: Schematische Darstellung der fortschreitenden Delokalisation der positiven und negativen Ladung (links).
Das rechte Bild zeigt schematisch die spektroskopische Auswirkung auf ein Photoelektronenspektrum nach einer erfolgten Photoionisation mit einer anschließenden Ladungsdelokalsierung. Die Folge des *charge-resonance*-Effekts ist ein unscharfes PE-Spektrum. Bei der linken Abbildung sieht man eine nachgeschaltete weitere Ladungsdelokalisation der negativen und positiven Ladung durch den *charge-resonance*-Effekt über zwei oder mehr Moleküle.

---

[61] Ausgehend vom neutralen Zustand zum Kation.
[62] Ausgehend vom anionischen zum neutralen Zustand.
[63] Siehe auch Kapitel 2.6 „Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*)“ S. 34.

Dabei erzwingt die Delokalisierung der Ladung über zwei oder mehr Moleküle eine Abstandsvergrößerung.

Als erste Forscher konnten El-Shall et al. diesen *charge-resonance*-Effekt an Naphthalinderivaten in Lösung [70] und Ohashi et al. an dimeren und trimeren Benzolclustern über das zusätzliche Auftreten einer *charge-resonance*-Bande im Infrarot-Spektrum nachweisen [71]. Des Weiteren konnte der *charge-resonance*-Effekt anhand von dimeren Adenin-Adenin-Kationen in einer DNA nachgewiesen werden. Daher hat er auch eine biologische Relevanz. [72] Im Benzoldimer bspw. lässt sich beim Einbringen einer positiven Ladung eine Änderung der Molekülanordnung von einem T-förmigen zu einem π-Stapel einer Anordnung beobachten. Der Grund hierfür ist, dass nur bei einem idealen Molekül-Molekül-Abstand die Ladung z. B. auf das Nachbarmolekülpärchen transportiert werden kann. In einem geeigneten Temperaturbereich hingegen kann es aus rein statistischen Gründen über die Molekülschwingungen zur Ladungsübertragung kommen. Somit wird deutlich, dass die Leitfähigkeit der Moleküle temperaturabhängig sein muss. In dieser Arbeit wird deshalb die Meinung vertreten, dass der *charge-transfer*-Effekt bei vorhandener Ladung[64] die intermolekulare Leitfähigkeit beeinflusst und durch den *charge-resonance*-Effekt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsbewegung erklärt werden kann. Zusammengefasst bedeutet dies, dass wenige erzeugte freie Ladungsträger im organischen Molekülkristall zur Leitfähigkeit ausreichen. Durch den vom *charge-resonance*-Effekt erzwungenen kleinen Molekül-Molekül-Abstand im Festkörper kann die Ladung durch thermisches Hüpfen bei geeigneter Temperatur weitergegeben werden Dieser Erklärungsansatz führt zu einer neuen Anschauung der Leitfähigkeit in organischen Festkörper. Die Delokalisation der Ladung über zwei oder mehr Moleküle hat zur Folge, dass sich die Zustände in zwei *charge-resonance*-Banden aufspalten und ein Energiegewinn entsteht. Im Benzol-Dimer konnten Ohashi et al. eine Energieabsenkung von 0,5 eV beobachten. [71] Kann sich die zurückbleibende Ladung wie im Festkörper über viele weitere Moleküle delokalisieren, so erfolgt ein weiterer Energiegewinn durch Aufspaltung in ein *charge-resonance*-Band mit n Zuständen. Über wie viele Molekülintereinheiten die Ladung im Festkörper delokalisiert wird, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Die Idee das aus der Gasphase stammende Modell des *charge-resonance*-Effekts auf organische Festkörper zu übertragen, entstammt einer Anschauung, die aus arbeitskreisinternen Diskussionen hervorgegangen ist. Das nächste Spektrum veranschaulicht die Auswirkung des *charge-resonance*-Effektes an einer α-6T-Schicht in dieser Arbeit.

[64] Die Ladung kann z. B. durch Photonen erzeugt werden.

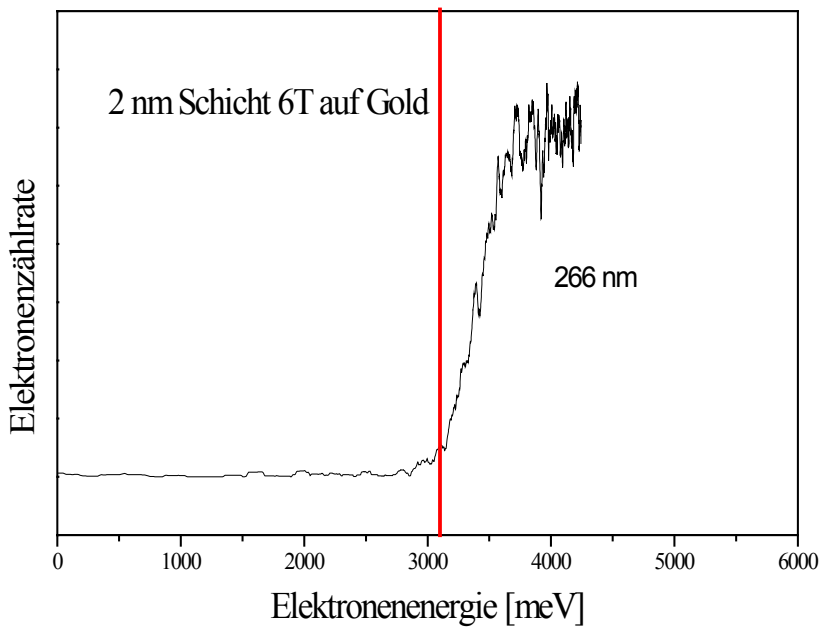


Abbildung 20: Ein-Farben-Ein-Photonen-Spektren einer 10 nm Schicht 6T auf Au(111) angeregt mit der Wellenlänge 266 nm.
Weitere Erklärung siehe Text.

Die Austrittsarbeit der 10 nm Sexithiophenschicht auf Gold beträgt ca. 3,1 eV. Dies ist bemerkenswert, weil durch Messungen in der Gasphase bekannt ist, dass im isolierten α-6T eine Austrittsarbeit von 5,9 eV vorliegt. [73] Das bedeutet, dass zur Stabilisierung der positiven Ladung im Sexithiophen die Delokalisation eine wichtige Rolle spielt. Wie oben erwähnt ist dieser Ladungsstabilisierungseffekt ist wie oben erwähnt an Dimeren sehr gut untersucht worden und als *charge resonance* bekannt. In geordneten Schichten, wie im vorliegenden Fall, scheint dieser Effekt besonders stark zu sein und die positive Ladung kann über eine große Fläche stabilisiert werden. Es ist ersichtlich, dass der *charge-resonance*-Effekt intermolekularer Natur ist. Zudem wird postuliert, dass der CR-Effekt temperaturabhängig ist und eine Leitfähigkeit sowie die Absenkung der Ionisierungsenergie bewirkt. Es stellt sich die Frage, ob noch weitere Effekte von Bedeutung sind. Der Batterieeffekt ist bspw. bis heute ein ungelöstes Problem und wird insbesondere im Bereich der organischen Festkörper wenig beachtet.

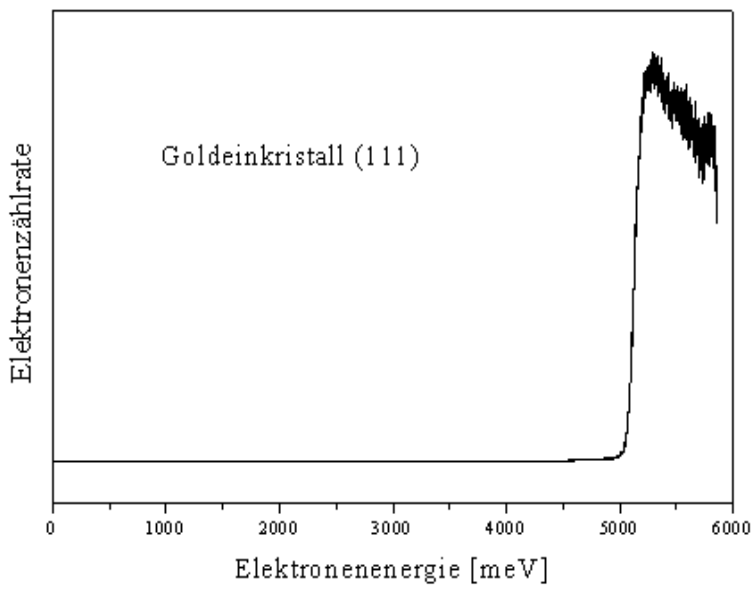


Abbildung 21: Ein-Farben-Ein-Photonen-Spektren von einer reinen Au(111) Oberfläche, welches mit der Wellenlänge 212,7 nm angeregt wurde.
Das Spektrum zeigt die Austrittsarbeit des reinen Goldes mit 5,1 eV. Dieses Goldspektrum wurde aufgenommen um zu zeigen, dass die energetische Auflösung der Anlage korrekt ist und im Vergleich mit der vorhergehenden Abbildung 20, dass die Sexithiophenschicht dick genug gewählt wurde, um kein Gold anzuregen.

Bezogenen auf die in dieser Arbeit durchgeführten Multiphotonenionisationsexperimente kann das Elektron zunächst über einen Multiphotonenschritt mit einem großen Abstand zum zurückbleibenden Loch in den intermolekularen *charge-transfer* Zustand gelangen. Von dort aus, erreicht es z. B. durch ein weiteres UV-Photon das Ionisationskontinuum. Wird das Molekül jedoch nicht ionisiert oder erfolgt keine Ladungstrennung, fällt das Elektron zurück und wird vom positiven Molekülion wieder eingefangen. Im Falle einer Ionisation können durch die zurückbleibende positive Ladung die Moleküle näher zusammenrücken und miteinander wechselwirken. Hierdurch hat ein Elektron oder das Loch die Möglichkeit, sich über ein größeres π-System noch weiter zu delokalisieren. Dieser Effekt führt für das überschüssige Elektron zu einer Absenkung über die Elektronenaffinität des Einzelmoleküls hinaus und es bildet sich lokal eine energetische Mulde. Durch die ständigen Schwingungen im Festkörpergitter rücken immer wieder verschiedene neutrale Moleküle aneinander. Somit kann die Ladung durch die Bildung neuer Energiemulden immer wieder weitergegeben werden. Dieser Vorgang wird als Hüpfprozess (engl. *hopping*) bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit des Hüpfprozesses nimmt vermutlich sowohl mit der Temperatur als auch mit der Anzahl der an der Delokalisation beteiligten Moleküle zu. Werden die Schwingungen im Festkörpergitter durch sehr niedrige Temperaturen verlangsamt oder ausgefroren, wirken die Potentialmulden als Ladungsfallen. Deshalb wurden in dieser Arbeit Messungen auch bei 30 K durchgeführt. Durch diesen Vorgang sollen eventuelle spektroskopische Besonderheiten, wie z. B. die Ver-

längerung der *charge-transfer*-Lebensdauer und damit eine längere Fluoreszenzlebensdauer zu beobachten sein. Dieser Prozess wird im nächsten Abschnitt näher beleuchtet.

Der Einfluss einer Ladung auf lokale Kristallbereiche und deren Wanderung im organischen Festkörper wurde durch den *charge-resonance*-Effekt eingehend beschrieben.

beleuchtet.

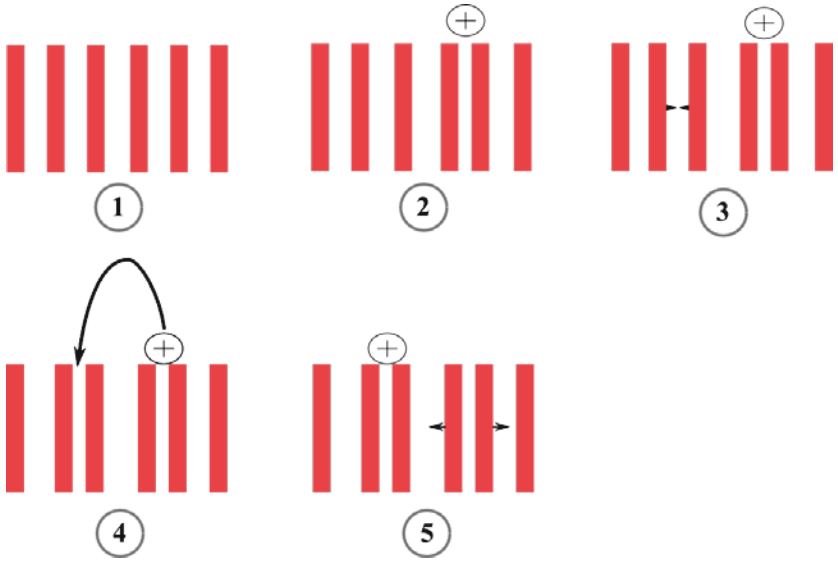


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Hüpfmechanismus im organischen Festkörper
Zur Vereinfachung wird die Prämisse aufgestellt, dass nur die nächsten Nachbarn von der Ladung beeinflusst werden. 1) Neutrales Molekül 2) Eine Ladung verzerrt lokaldurch den CR-Effekt das Molekülgitter 3) Durch lokales thermisches Schwingen entsteht in unmittelbarer Nähe eine zweite energiegünstige Stelle 4) Der CT kann nun stattfinden und wird übertragen. 5) Die Ladung wurde übertragen. Weitere Erklärung siehe Text.

Das erste Bild in Abbildung 22 zeigt ein neutrales System mit einer π-Stapel-Anordnung. Gelangt nun durch Photoionisation (Bild 2) eine Ladung ins Festkörpersystem, rücken die an der Ladungsdelokalisation teilnehmenden Moleküle zusammen und die Kristallgeometrie wird verzerrt. Um die Ladung zwischen den nächsten Nachbarn weiterzutragen muss die Amplitude der intermolekularen Schwingung eine gewisse Stärke (Bild 3) haben. Diese kommt im Festkörpersystem einerseits durch höhere Temperaturen und andererseits durch statistische Effekte zustande. Die Ladung kann nun - wie im vierten Bild gezeigt - weitergegeben werden, da beide Orte für die Ladung energetisch gleichwertig sind. Schwingen zwei Moleküle zueinander bildet sich eine Potentialmulde und die Ladung kann bei geeigneter Geometrie zweier Molekülpaare rüberhüpfen. Der *charge-resonance*-Effekt behindert also das Ladungshüpfen. Bei tiefen Temperaturen kann durch das Ausfrieren von Schwingungen die Ladung gefangen werden. Daher wird das Ausfrieren lokalisierter Ladungsmulden als eine Falle[65] angesehen. Eine immobilisierte Ladung kann auch durch Molekülkristallstörstellen entstehen, welche

[65] In der Literatur auch als X-Fallen bekannt. Siehe hierzu Schmid et al. [74], Pröpstl et al. [75], Pröpstl et al. [76].

z. B. durch Verunreinigen und Gitterdefekte verursacht werden können. Diese beiden Ursachen können das elektronische Potential der Umgebung eines Moleküls verändern und so eine Potentialmulde schaffen und die Ladungen immobilisieren. Traps spielen eine große Rolle für den Ladungstransport und damit für die Leitfähigkeit. „Gefangener Ladungen“ können durch thermisch aktivierte Prozesse wieder freigeben werden. Die Temperaturabhängigkeit des *charge-resonance*-Effektes zeigt sich insbesondere bei tiefen Temperaturen. Das Ausfrieren von Schwingungen immobilisiert die Ladungsfallen. Der *charge resonance*-Effekt führt also zu einer schlechten Leitfähigkeit und als Folge Aufladungseffekten bei den Photoionisationsexperimenten. Vermutlich konnte daher in dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen der durchgeführten P^4-Experimente kein oder nur kurzzeitig ein Signal beobachtet werden.

2.10 Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*)

Die grundlegenden photophysikalischen Mechanismen wurden bereits am Jablonski-Termschema[66] erläutert. Anhand dessen wird ersichtlich, dass strahlungslose Prozesse wie die IC, der intermolekulare charge-transfer und das ISC die Fluoreszenzquantenausbeute abschwächen oder völlig unterdrücken können.

Eine weitere Möglichkeit der Fluoreszenzlöschung ist die Anwesenheit von Löschsubstanzen, den sogenannten *quenchern*. Man unterscheidet dabei zwischen der dynamischen und der statischen Fluoreszenzlöschung. Diese beiden Fluoreszenzlöschmodelle werden nachfolgend beschrieben und deren Einfluss insbesondere für die Messung der Fluoreszenzlebensdauern von Chromophoren hervorgehoben.

Das dynamische *quenching* beruht darauf, dass der *quencher mit dem Fluorophor* zusammenstößt und dessen Energie aufnimmt. Ein praktisches Beispiel, dass auch diese Arbeit betrifft, ist die Anwesenheit von Sauerstoff bei den Fluoreszenzexperimenten. [15, 77]

Formel 8: $$\boldsymbol{F^* + Q \rightarrow F + Q^*}$$

Das Sauerstoffmolekül fungiert hier als *quencher* Q, in dem es mit dem angeregten Fluorophor F kollidiert und ein Teil der Energie übernimmt. Als Fluorophore dienen in dieser Arbeit die verwendeten Festkörperchromophore. Durch einen Energieübertrag oder eine simultane Elektronenaustauschreaktion geht der Fluorophor in den Grundzustand über und der *quencher* bildet unter anderem den hochreaktiven Singulettsauerstoff $^1O_2$. Dieser ist auch für die Zerstörung die der Sonne ausgesetzten fotoanregbaren Chromophorpolymere in organischen Solarzellen verantwortlich. Dabei kann der Singulettsauerstoff, anders als in atomaren Festkör-

[66] Eine ausführliche Erläuterung des Jablonski-Termschemas findet sich auf S. 19 ff.

pern in organischen Festkörpern, frei diffundieren und überall im Molekülkristall angreifen. Deshalb ist es besonders wichtig, die Messung sauerstofffrei, also unter Hochvakuumbedingungen durchzuführen. Durch die Zerstörung der Chromophore mittels Anwesenheit von Singulettsauerstoff kann die Fluoreszenzlebensdauer in den Experimenten herabgesetzt und die Quantenausbeute reduziert werden.

Im Festkörper und auch in Lösung befindet sich der Fluoreszenzlöscher Q durch die Moleküldichte oft in unmittelbarer Nähe zum Fluorophor. Dieses miteinander wechselwirkende *quencher*-Fluorophorpaar wird dabei als deaktivierender Komplex aufgefasst. Im Festkörper sind typische statische *quencher* unter anderem Dotierungen durch Fremdmoleküle, Gitter- und Strukturfehler (z. B. Korngrenzen, Fehlstellen, Stapelfehler). Hierdurch eröffnen sich Stellen niedriger Energie, so dass die Anregung dorthin transferiert und dann an dieser Stelle deaktiviert wird. Folgende intermolekulare Prozesse können zum Fluoreszenzlöschen beitragen:

- Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET)[67]
- Dexter-Energie-Transfer
- Exciplexbildung[68]
- Protonentransfer
- *Charge-transfer*[69]

Anhand dieser Prozesse wird deutlich, dass der Abstand zwischen Fluorophor und Quencher für die Fluoreszenzlöschung entscheidend ist. Lokale Stellen, welche die Fluoreszenz quenchen können, sind in Festkörpern wegen der Exzitonenwanderung besonders effizient. Diese Stellen sind im Festkörper statistisch verteilt.

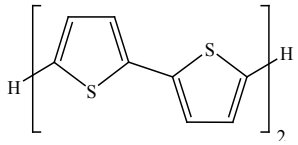
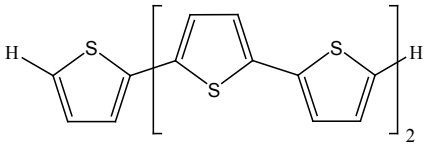
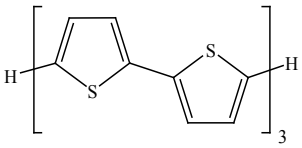
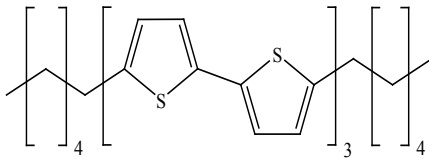
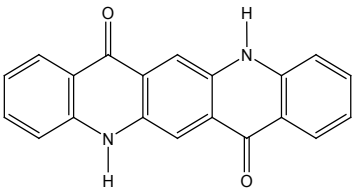
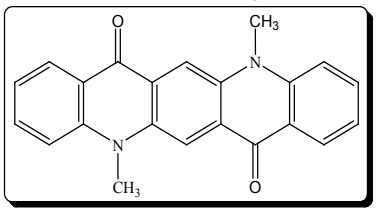
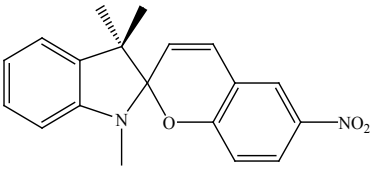
2.11 Die Molekülsysteme

Die im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Chemikalien werden in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt. In Tabelle 2 sind neben der Angabe der Bezugsquellen sowie dem Reinheitsgrad relevante physiko-chemische Daten wie der Schmelzpunkt und die Dichte für das Aufdampfen der organischen Molekülschichten aufgeführt. Die Schmelzpunkte bei Normaldruck dienen als Anhaltspunkt für die Sublimationstemperatur im Hochvakuum. In Tabelle 3 wird ferner ein Überblick über den typischen Verwendungszweck der Chemikalien gegeben.

---

[67] Die ausführliche Erläuterung des Förster-Resonanz-Energietransfers erfolgt auf S. 19 f.
[68] Als Exciplex bezeichnet man ein dimeres Molekülaggregat, von denen eins angeregt ist.
[69] Die ausführliche Erläuterung des Begriffs CT erfolgt auf S. 34 ff.

Tabelle 2: Untersuchte Substanzen

Untersuchte Substanz	Strukturformel	optische Farbge-bung der Schicht	Bezugsquelle/ Reinheitsgrad/ [Cas-Nr-:]	Smp. [°C]	Dichte[70] [g/cm³]
Die Thiophenderivate					
α-4T[71]		zitronen-gelb	TCI Europe [5632-29-1]	210-213 [78, 79]	1,36[78]
α-5T[72]		gelb	TCI Europe [5660-45-7]	253-59 [79, 80]	1,51 [81]
α-6T[73]		orange	TCI Europe 98% [88493-55-4]	298-99 [79, 80]	1,55 [82]
α, ω-DH6T[74]		orange-braun	Sigma-Aldrich [1512731-43-1]	290 [83]	1,2 [84]
Die Chinacridonderivate					
QA[75]		violett	TCI Europe [>99%] [1047-16-1]	400 [85]	1,48 [86]
DMQA[76]		orange	TCI Europe [>96%] [19205-19-7]	286 [87]	1,43-1,45 [88, 89]
Das Photoisomer					
Nitroben-zospiro-pyran[77]		farblos	Sigma-Aldrich [1498-88-0]	177-180 [90-92]	1,31[78]

[70] Alle Angaben beziehen sich auf die Raumtemperatur.
[71] **α-4T** = α-Quarterthiophen.
[72] **α-5T** = α-Quinquethiophen.
[73] **α-6T** = α-Sexithiophen.
[74] **α, ω-DH6T** = 5,5′′′′′-Dihexyl-2,2′:5′,2′′:5′′,2′′′:5′′′,2′′′′:5′′′′,2′′′′′-sexithiophen.
[75] **QA** = 5,12-Dihydroquino [2,3-*b*]acridine-7,14-dione.
[76] **DMQA** = 5,12-Dihydro-5,12-dimethylquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione.
[77] **Nitrobenzospiropyran** = 1′,3′-Dihydro-1′,3′,3′-trimethyl-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopyran-2,2′-(2*H*)-indole].
[78] Berechnet und vorhergesagt durch ACD/Labs [84].

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien

Substanz [Cas-Nr.:]	Hersteller	Reinheitsgrad	Verwendungszweck
Schwefelsäure min. 95% [7664-93-9]	VWR	p.A.	Für die Reinigung der Quarzgläser und Einkristalle
Wasserstoffperoxid 30 % [7722-84-1]	Appli Chem	p.A.	Für die Reinigung der Quarzgläser und Einkristalle
Ethanol [64-17-59]	Merck	UVASOL	Lsgm. für die Reinigung der Quarzgläser und Einkristalle
2-Propanol [67-63-0]	Sigma Aldrich	p.A.	Für die Reinigung der Quarzgläser
Dimethylsulfoxid [2206-27-1]	Merck	UVASOL	Lsgm. für die Spektroskopischen Untersuchungen
Dichlormethan [75-09-2]	Merck	UVASOL	Lsgm. für die Spektroskopischen Untersuchungen
Stickstoff (g)	Air Liquide	5.0	Für die Belüftung der Vakuum-anlagen

2.11.1 Das Nitrospiropyran

Stellvertretend für die Substanzklasse der Photoisomere werden im Rahmen dieser Arbeit das Nitrospiropyran im Sinne des Konzeptes der molekularen Logik untersucht. Die dieser Entscheidung zu Grunde liegende Überlegung ist, dass photoschaltbare Moleküle mit ihren Isomeren mehr elektronische Zustände bieten als ein einfacher organischer Chromophor. Die Photoisomere können dabei mittels verschiedener Anregungswellenlängen geschaltet werden und besitzen auch unterschiedliche Ionisierungsenergien, welche nutzbar sind, um komplexe Anregungsschemata zu realisieren. Im Folgenden wird das Nitrospiropyran näher beleuchtet.[79] Über das photochrome Verhalten von Nitrospiropyran wurde erstmals von Fischer und Hirshberg im Jahre 1952 berichtet. [93] Spiropyranderivate lassen sich durch Licht [94] oder Wärme [95] schalten.[80] Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht dieser Isomeren auf der Seite des farblosen Spiropyran. Wird das Spiropyran mit ultraviolettem Licht im Bereich unter 370 nm geschalten, findet eine Ringöffnung statt und es bildet sich die Merocyaninform. Zur Urprungsform zurückschalten lässt sich das Merocyanin idealerweise mit Wellenlängen ab 570 nm bis hin zum infraroten Wellenlängenbereich.

[79] Die diversen Möglichkeiten des Nitrospiropyrans in Bezug auf molekulare Logik werden in Kapitel 0 aufgezeigt.
[80] Siehe Abbildung 22.

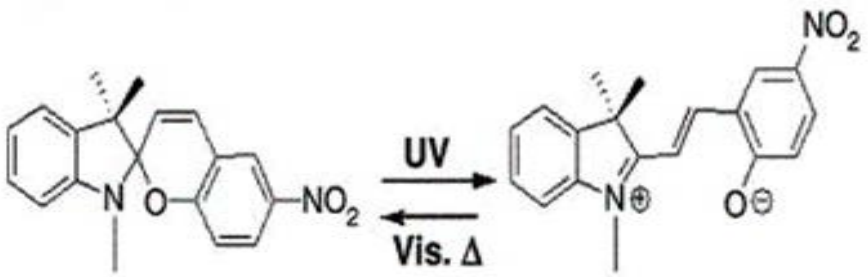


Abbildung 23: Die Photoisomere des Nitrospiropyran.
Weitere Erklärung siehe Text.

Links wird das Nitrospiropyran gezeigt; rechts die Merocyaninform. Eine Besonderheit ist, dass im SP die beiden π-Systeme senkrecht aufeinander stehen und somit unterbrochen sind. Die MC-Form hingegen besitzt ein konjugiertes delokalisiertes planares π-System.

Die Tatsache, dass sich beide Photoisomere in völlig verschiedenen Spektralbereichen schalten lassen, macht diese Substanzklasse interessant für die Speicherung von Daten. Ein erster Versuch, dies mit einer chlorierten Variante des Nitrospiropyrans[81] in einer Polymermatrix durchzuführen, gelang Parthenopoulos et al. 1989. [96] Dabei wurde mit den entsprechenden Laserwellenlängen die Information geschrieben, d. h. zum Merocyanin geschalten, dann mit der Wellenlänge 1064 nm angeregt und damit die Fluoreszenz als Informationssignal ausgelesen.

Problematisch beim Schalten von Photoisomeren ist, dass sie sich meist nur in eine Richtung effektiv in einer annehmbaren Zeitskala schalten lassen. Bei Spiropyranen erfolgt die Schaltung zum Merocyanin sehr effizient. Das photochemische Zurückschalten ist aber ineffizient und erfolgt in der Praxis meist thermisch. Dieser Sachverhalt wird allerdings in Publikationen zu diesem Thema nicht ausreichend problematisiert. Das beschriebene Verhalten wurde bislang bei allen photoisomerierbaren Substanzen beobachtet.

2.11.2 Das Chinacridon

Das Chinacridon (engl. *Quinacridone*; kurz QA) ist ein polyzyklisches Pigment, welches erstmals 1935 von H. Liebermann et al. synthetisiert wurde. [97] Bedeutend wurde QA jedoch erst, als dessen Polymorphie und damit verbundene Farbschattierungen und Langzeitstabilität entdeckt wurden. Vom unsubstituiertem Chinacridon gibt es insgesamt vier verschiedene Isomere, von denen jedoch nur das lineare *trans*-Chinacridon (5,12-Dihydrochino[2,3-*b*]acridin-7,14-dion) von technischer Bedeutung ist. Dies liegt ursächlich daran, dass die anderen Isomere aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbildung eine nur

[81] Dem 5'-Chloro-6-nitro-1 ',3',3',-tri-methyl-spiro-[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline].

schwach gelbe Farbe zeigen und nur eine unzureichende Lichtechtheit aufweisen. [98] Das lineare trans-Chinacridon jedoch zeigt eine rot bis rot-violette Farbe, kam erstmals im Jahre 1958 unter verschiedenen Handelsmarken auf den Markt und ist heute als Pigment Violet 19 bekannt. [99]

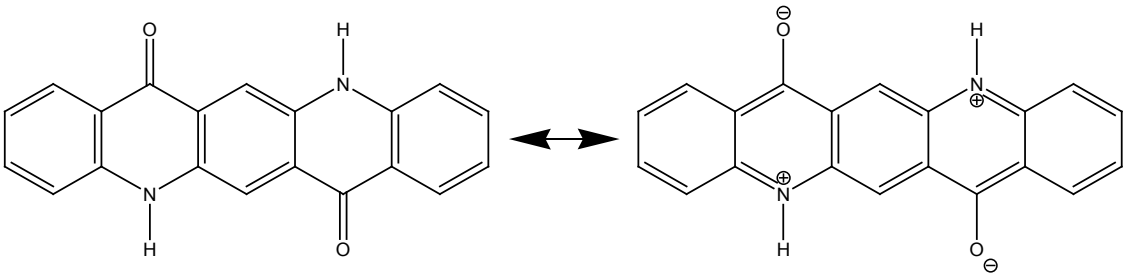


Abbildung 24: Strukturformeln mit Resonanzstruktur des linearen trans-Chinacridon

Das Farbspiel vom rötlichen violett bis rot liegt in der Kristallmodifikation begründet, die sich beispielsweise aus der β- bzw. γ-Kristallmodifikation ergibt. Durch diese Farbschattierungen ist es in der Industrie eines der wichtigsten Farbpigmente. Des Weiteren gibt es noch die zwei Kristallmodifikationen α^{I} und α^{II}. Die verschiedenen Kristallmodifikationen lassen sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen ineinander überführen.

Das in dieser Arbeit verwendete γ-Chinacridon besticht durch seine außergewöhnliche chemische und photochemische Stabilität. [86, 100] Deshalb besitzt es ein weites Anwendungsgebiet z. B. als Druckerfarbe und Farblack. [100] Weiterhin wird es als Emitter in OLEDs [101] verwendet und durch seine Eigenschaft als p-Halbleiter in organischen Solarzellen [102, 103] eingesetzt. Diese Merkmale prädestinieren es für Untersuchungen mittels Laser-Photoelektronenspektroskopie. Das γ-QA besitzt eine mit bis zu 400°C bemerkenswert hohe thermische Stabilität [104], welches eine Aufreinigung mittels Vakuumsublimation ermöglicht. Die beschriebenen Eigenschaften beruhen auf dem delokalisierten π-System als auch auf Aggregatbildungseffekten und einer spezifischen Kristallstruktur, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch betrachtete γ-QA-Kristallmodifikation lässt sich dadurch charakterisieren, dass längs der H-Brückenbindungen die Moleküle gekreuzt zueinander orientiert sind und eine sogenannte Jägerzaunstruktur bilden. Dadurch ist jedes QA-Molekül über H-Brücken mit vier weiteren Molekülen gebunden.[82]

Die Farbgebung der anfangs in diesem Kapitel vorgestellten verschiedenen Kristallmodifikationen ist ein evidenter Hinweis auf exzitonische Effekte. Damit ist offensichtlich, welchen erheblichen Einfluss die Struktur des Festkörpers auf die beobachteten exzitonischen Effekte

[82] Siehe Abbildung 25.

haben kann. D. h., bedingt durch die Relativorientierung der Moleküle im Festkörper und deren Abstand, lassen sich die exzitonischen Effekte über die Bildung von H- und J-Aggregaten im Festkörper erklären. Auch Solvatationseffekte können ursächlich für die unterschiedliche Farbgebung von Festkörpern sein. Dies ist jedoch nicht ohne weiteres aufzuklären

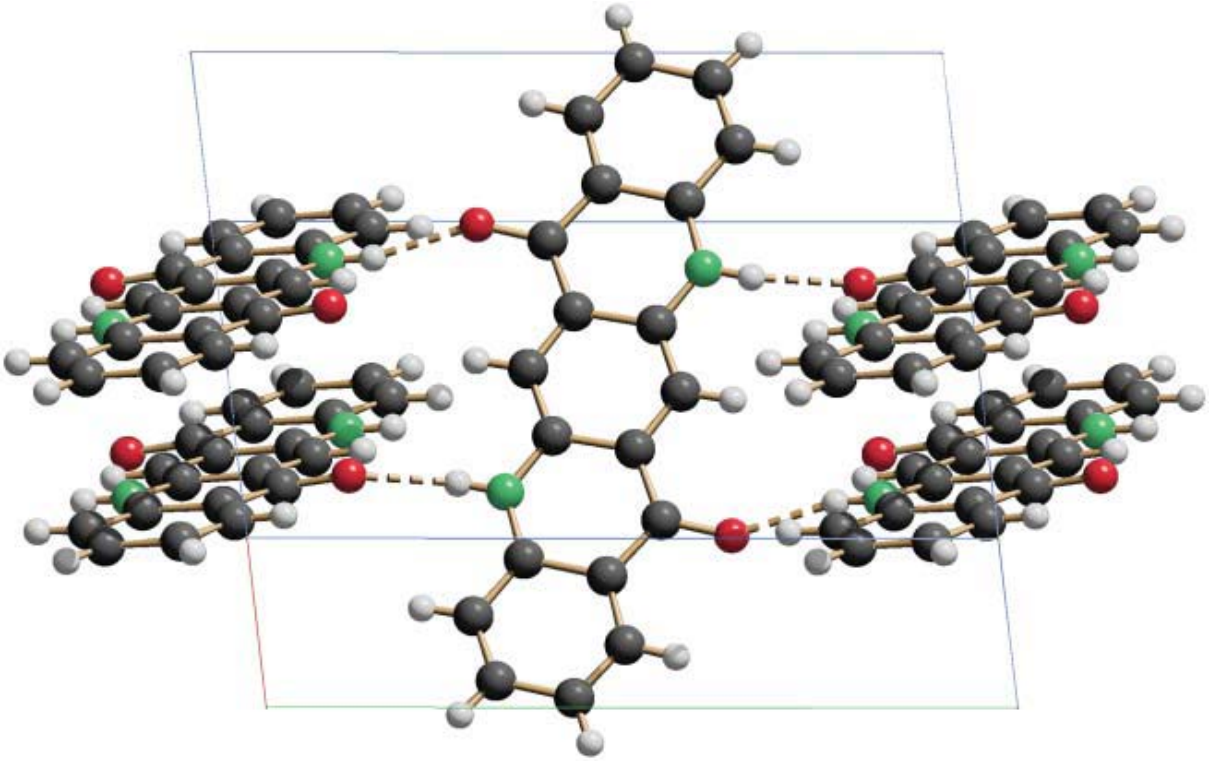


Abbildung 25: Anordnung der γ-Chinacridonmoleküle im Festkörper. [78]
Das γ-Chinacridon in der Mitte ist umgeben von vier Nachbarmolekülen, die über Wasserstoffbrückenbildung miteinander verknüpft sind. Diese vier gebundenen Nachbarmoleküle werden hier unter einem sehr flachen Winkel[83] gezeigt. Die Sauerstoffatome sind als rote Kugel dargestellt, der Stickstoff als grüne und der Wasserstoff als weiße. Weitere Erklärung siehe Text.

Die obige Abbildung zeigt, dass die Chinacridonmoleküle in π-Stapel-Anordnung versetzt zueinander im Kristall vorliegen. Es kommen deshalb sowohl J-Aggregat-Anteile als auch H-Aggregat-Anteile vor. Das Übergangsdipolmoment im ersten angeregten Zustand verläuft dabei entlang der kurzen Achse in Richtung der Heteroatome.

[83] Blickwinkel von vorne gesehen.

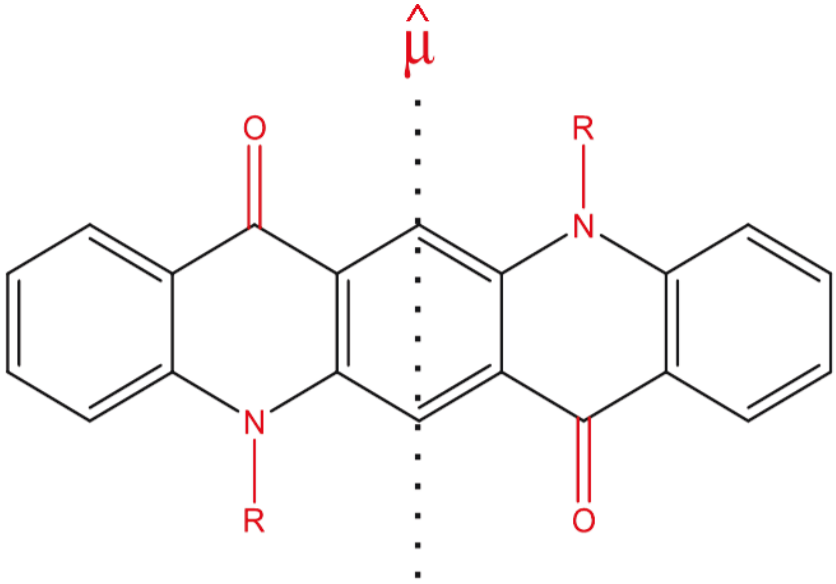


Abbildung 26: Die Lage des Übergangsdipolmomentes $\hat{\mu}$ der Chinacridonderivate im ersten angeregten Singulettzustand
Die obige Abbildung zeigt die Lage des Übergangsdipolmomentes der Chinacridonderivate, welche von Mizuguchi et al. [105] berechnet wurden. Der Rest R am Stickstoff steht dabei entweder im Falle des Chinacridon für ein Wasserstoffatom oder für eine Methylgruppe. Im letzten Fall handelt es sich dann um das *N,N'*-Dimethylchinacridon.

Betrachtet man nun die Wechselwirkung mehrerer γ-Chinacridon-Moleküle im Festkörper, so sieht man die Bindung der Moleküle über die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amin- und Ketogruppe untereinander[84]. Die Bindungsachse zwischen den Molekülen und das Übergangsdipolmoment zeigen also leicht versetzt in die gleiche Richtung. Die Übergangsdipolmomente koppeln untereinander und verstärken sich im unteren Zustand des J-Aggregates, da sie eine vektorielle Größe darstellen. Die Anregung kann sich durch die Aggregatbildung und die damit verbundende Verstärkung der Übergangsdipolmomente über mehrere Moleküle verteilen, was zu zu einer Energieerniedrigung führt. Die Absorptionsbande wird durch diesen Effekt bathochrom verschoben. Berücksichtigt man dazu noch das Absorptionsspektrum inklusive der tiefrot-violetten Farbe des Chinacridonfestkörpers im Vergleich zu dem Lösungsmittelspektrum des Chinacridon in DMSO[85], so wird man die bathochrome Verschiebung der J-Aggregatbildung zuordnen.

Ersetzt man nun die Reste R durch Methylgruppen, erhält man das *N,N'*-Dimethylchinacridon.

[84] Vgl. Abbildung 24 S.62 sowie Paulus et al. [78].
[85] Vgl. Abbildung 68 S.123.

2.11.3 Das *N,N´*-Dimethylchinacridon

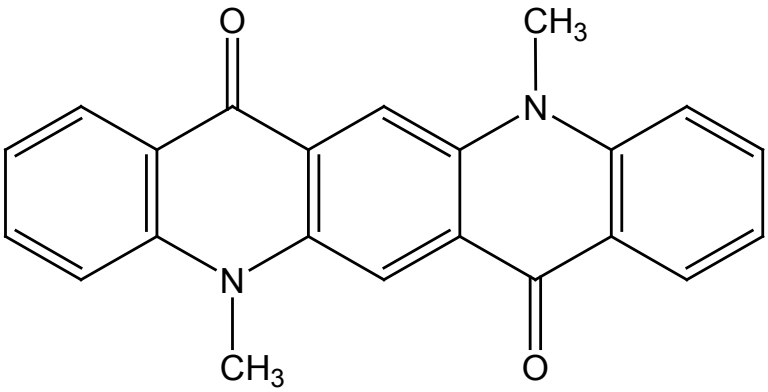


Abbildung 27: Strukturformel von Dimethylquinacridon

Das *N,N´*-Dimethylchinacridon (5,12-Dimethylquin[2,3-b]acridine-7,14-dione; kurz: DMQA) ist die permethylierte Form des 5,12-Dihydrochino[2,3-*b*]acridin-7,14-dions. Die Methylgruppen wirken als Abstandshalter und blockieren die Wasserstoffbrückenbindung. Durch diese Besonderheit erwartet man im Gegensatz zum Chinacridon eine schwächere Wechselwirkung im Festkörper. Die intermolekulare Wechselwirkung sollte daher in erster Linie auf ππ-Wechselwirkungen und van-der-Waals-Bindungen beruhen. Daher ist die Erwartung an einen DMQA-Festkörper, dass der Ordnungsgrad im Molekülkristallgitter geringer ist. Dies wird durch eine niedrige Schmelztemperatur von 286°C im Vergleich zu einem QA-Festkörper 400°C bestätigt.[86] Aufgrund des Abstandshalters und dem Ordnungsgrad wird vermutlich eine Kopplung der Übergangsdipolmomente im DMQA-Festkörper erschwert und es überwiegt womöglich die H-Komponente. Verglichen zum QA finden sich nur sehr wenige Publikationen über das DMQA. Es wird jedoch wie das Chinacridon in organischen Solarzellen [106] als grüner Emitter [107] eingesetzt.

[86] Vgl. Tabelle 2 S. 58.

2.11.4 Die Thiophenderivate

Die α-Oligothiophene wurden erstmals 1940 von Steinkopf et al. synthetisiert und grob absorptions- und emissionsspektroskopisch charakterisiert. Sie gehören zusammen mit dem α,ω-Dihexylsexithiophen (DH6T) in dotierter Form in die Klasse der organischen p-halbleitenden Verbindungen [108-110].

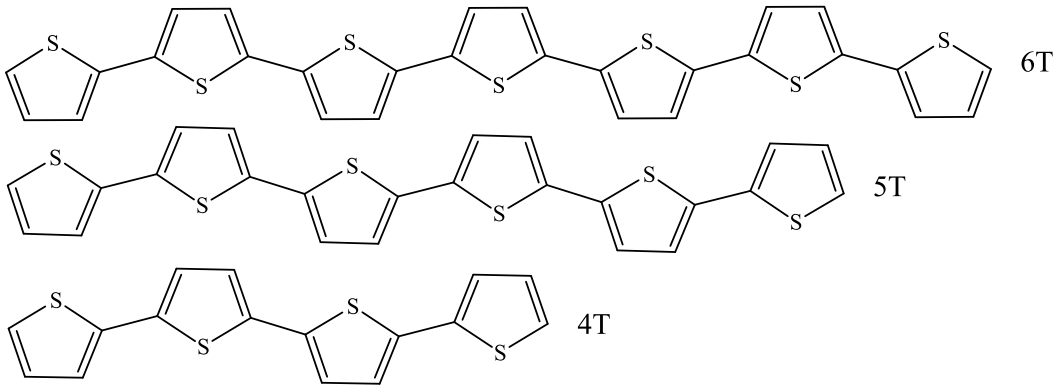


Abbildung 28: Molekülstrukturformeln der all-trans-Oligothiophene: α-Quaterthiophen (4T), α-Quinquethiophen (5T), α-Sexithiophen (6T)

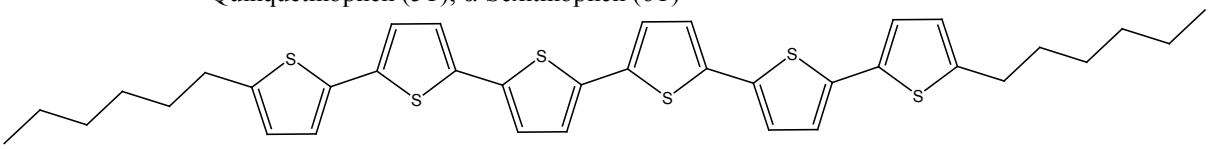


Abbildung 29: Molekülstrukturformeln von DH6T (Dihexylsexithiophen)

Die α-Oligothiophene und das α,ω-Dihexylsexithiophen haben sich aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften und ihrer Stabilität [111] in vielen Anwendungen etabliert. Als Beispiel anzuführen sind organische Transistoren [112-114], organische Solarzellen [115, 116] und organischen Leuchtdioden (OLEDs, engl. „light emitting diodes“) [117] und *molecular wires.* [118] Aufgrund dessen ist diese Substanzklasse in der Literatur gut beschrieben und es existieren zahlreiche Absorptions- und Photolumineszenzspektren in der Gasphase, in Lösungen, in Matrizen, in Kristallen und in Schichten verschiedener Dicken. Auch sind Zusammenfassungen in Form von Übersichtsartikeln oder Handbüchern verfügbar. [119] Trotz dieser vielfachen Anstrengungen sind die photophysikalischen Prozesse in ihren Festkörpern bisher noch nicht voll umfänglich verstanden. Ein weiterer Beweggrund für die Auswahl dieser Molekülklasse besteht darin, dass sie geordnete Schichten und Kristallstrukturen bilden. [120, 121] Weiterhin kommt begünstigend hinzu, dass durch jahrelange Forschung auf dem Gebiet der Thiophenderivate in der Gasphase innerhalb der Arbeitsgruppe des Verfassers ein reicher Wissensfundus vorhanden ist. Diese Kenntnisse beziehen sich zum Beispiel auf die Lage der

angeregten Zustände in den isolierten Monomeren, wie sie in der nachfolgenden Abbildung gezeigt wird.

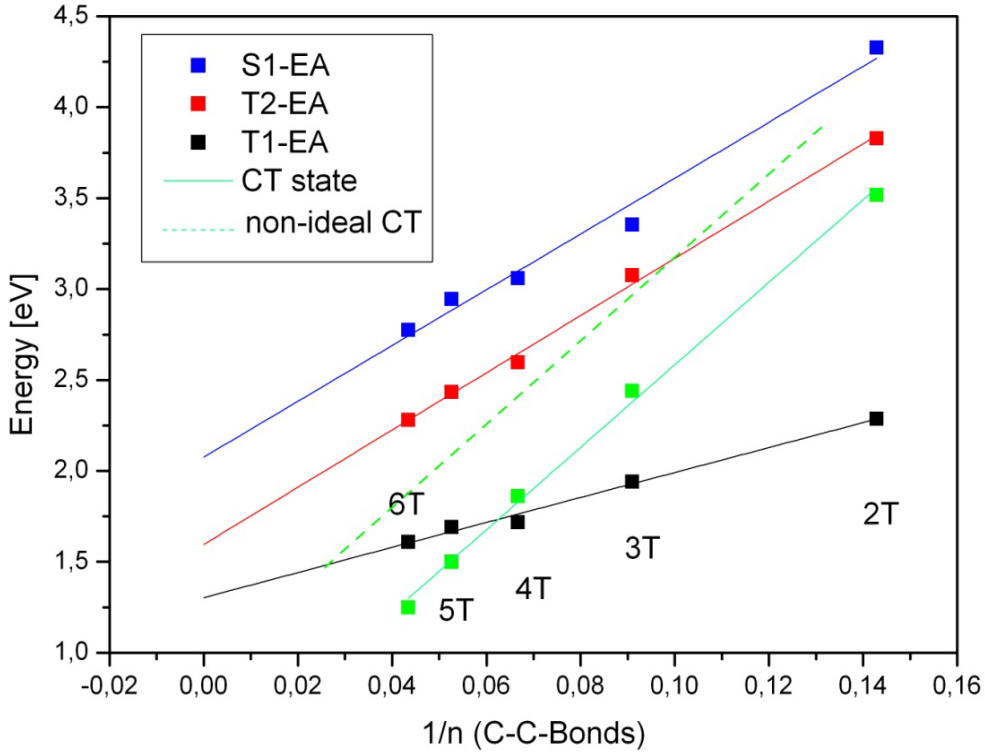


Abbildung 30: Energetische Lage der angeregten Zustände der Thiophenreihe vom Bithiophen bis zum Sexithiophen in der Gasphase, aufgetragen über $\frac{1}{n}$. Die Daten wurden teilweise aus Quelle [122] entnommen.
Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Die Elektronenaffinitäten EA und die Energien der S_1- und Triplettzustände der Thiophenreihe in der Gasphase wurden in der Arbeitsgruppe des Verfassers[87] bestimmt. Die Lage der angeregten Zustände bezieht sich auf den $\mathbf{S_0}$-Grundzustand. Die Ioniserungsenergien sind aus der Literatur bekannt. Somit könnten die Energien der idealen und nicht idealen *charge-transfer-Zustände* mittels Formel 6 berechnet und abgeschätzt werden. Dabei wurde eine planparallele Anordnung der Moleküle für den idealen CT und einmal eine T-Anordnung für den nicht idealen CT angenommen. Unter dem idealen CT versteht man dabei die π-Stapel-Anordnung zweier Moleküle, die in der Gasphase ideal aneinander gelagert sind. Der nicht-ideale Fall wurde ebenfalls abgeschätzt. Dabei stehen die Längsachsen der Moleküle T-förmig zueinander. Der Abstand der Moleküle wurde für den idealen Fall mit 3,2 **Å**; für den nicht idealen Fall ***mit*** 3,5 **Å** pauschal abgeschätzt. Bei der Betrachtung der Anordnung der α-

[87] Siegert et al. [122].

Oligothiophenmoleküle im Festkörper[88] wird deutlich, dass aufgrund der Fischgrät-Anordnung die energetische Lage des *charge-transfers* eher dem des nichtidealen Falles entspricht. Siegert et. al. konnten in Übereinstimmung mit der Theorie zeigen, dass in der Gasphase die Triplettzustände $\mathbf{T_1}$ und $\mathbf{T_2}$ in den α-Oligothiophenen die niedrigsten angeregten Zustände darstellen. [122] Die Triplettzustände sind generell von großem Interesse, weil sie eine lange Lebensdauer besitzen. Deshalb sind sie prädestiniert für potentielle Anwendungen als optisch adressierbare Speicher. Dies ist umso mehr bei den Thiophenderivaten der Fall, weil durch die hohen Interkombinationsraten [123, 124] eine hohe Triplettbesetzung erreicht wird. Diese Tatsache stellte die Hauptmotivation für die Untersuchungen an dieser Molekülklasse dar. Der erste anregbare optische Übergang in der Gasphase ist der S_1.[89] Über diesen können die Triplettzustände der Thiophenderivate aber über das ISC indirekt sehr effizient populiert werden.

Betrachtet man das α-Oligothiophene und das α,ω-Dihexylsexithiophen im Festkörper, so kann möglicherweise durch den direkten Kontakt der Moleküle untereinander ein intermolekularer *charge-transfer*-Zustand gebildet werden. Da mit der Kettenlänge der α-Oligothiophene sowohl die Elektronenaffinität zunimmt, als auch die Ionisierungsenergie abnimmt, kann in einem Dimer das eine Molekül als Elektronendonor und das andere als Elektronenakzeptor fungieren. Die energetische Lage dieses intermolekularen CT-Zustands lässt sich gemäß Formel 6[90] für die Gasphase berechnen. Ein Wert, der für den Festkörper wegen der nicht Berücksichtigung des Stabilisierungsterms eine Abschätzung zu höheren Werten bedeutet. In wird ersichtlich, dass die theoretische Lage des *charge-transfer*-Zustands mit Abbildung 30 der Zunahme der Kettenlänge der α-Oligothiophene absinkt. Es stellt sich somit die Frage, ab welchem Molekül in der α-Oligothiophenreihe der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand unterhalb des S_1,exz.-Zustands liegt oder sogar die Triplettzustände nicht mehr die energetisch niedrigsten Zustände sein werden. Sollte man dies anhand der Zunahme einer rotverschobenen Fluoreszenzintensität nachweisen können. Interessanterweise berichten Lanzani et al. von einem dunklen charge-transfer-Zustand im α, ω-DH6T.

---

88 Dargestellt in Abbildung 32 S 70.
89 Vgl. Abbildung 30 S. 68.
90 Siehe S. 36.

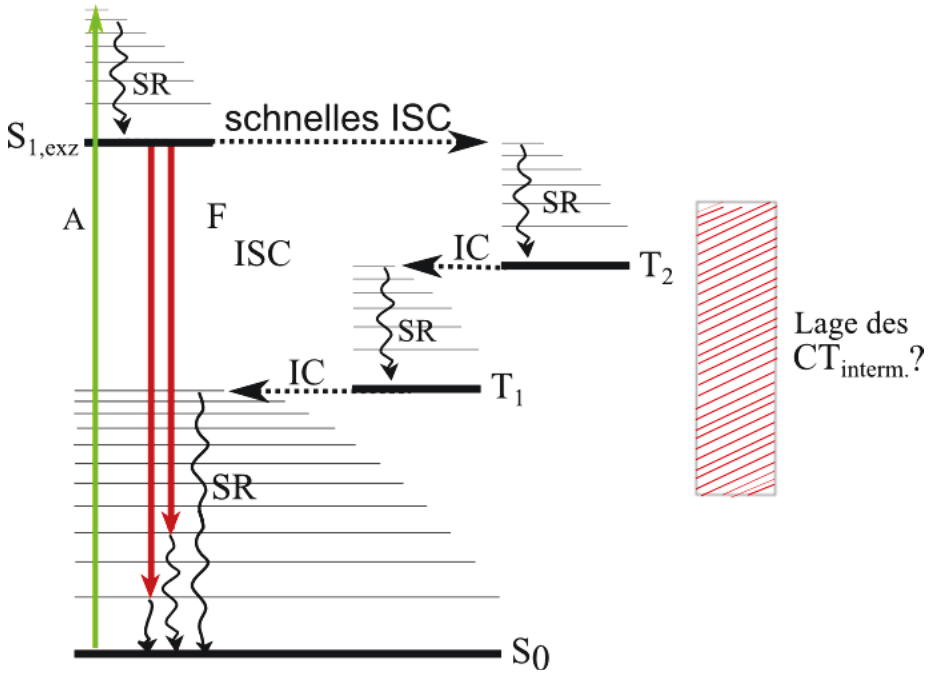


Abbildung 31: Hypothetische Lage der wichtigsten Energiezustände im Thiophenfestkörper Die Lage des *charge-transfer*-Zustandes ist nicht bekannt.
$S_{1,exz}$ = Erster angeregter exzitonischer Zustand, T_x = Triplettzustände, CTinterm. = intermolekularer *charge-transfer*-Zustand, SR = Schwingungsrelaxation, IC = Innere Umwandlung, ISC = Interkombination

Nach der Anregung der Moleküle in die höheren angeregten Schwingungszustände des $S_{1,exz}$ relaxiert die Anregung bis in den Schwingungsgrundzustand. Von dort aus kann nun die Emission in Form von Fluoreszenz in den Singulettgrundzustand erfolgen. Es ist jedoch durch die Gasphasenspektroskopie bekannt, dass α-Oligothiophene eine sehr hohe Interkombinationsrate besitzen, welche jedoch mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. [124, 125] Deshalb können nun konkurrierend zum ersten strahlenden Deaktivierungsprozess folgende Mechanismen ablaufen: Nach erfolgter Interkombination gelangt die Anregung durch strahlungslose Deaktivierungsprozesse in den T_1-Zustand und dann in einen möglichen Triplett des intermolekularen *charge-transfer*-Zustands. Alternativ dazu kann der S_1-Zustand direkt in einen möglichen Singulett-*charge-transfer*-Zustand zerfallen. Berücksichtigt man die Veröffentlichung zum α,ω-DH6T von Lanzani et al., postuliert dieser, dass es sich bei den *charge-transfer*-Zuständen um dunkle Zustände handelt. Ist dies der Fall, wird auch für die unsubstituierten Thiophene keine Fluoreszenz erwartet. Handelt es sich hier jedoch um einen strahlenden Prozess, kann je nach Lage des CT-Zustandes zum Singulettgrundzustand eine CT-Fluoreszenz erfolgen oder eine weitere strahlungslose Deaktivierung durch einen inneren Umwandlungsprozess mit anschließender Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des S_0. Die Lebensdauer des *charge-transfer*-Zustands ist jedoch kürzer als die des T_1-Zustandes. Spektroskopisch sollte dies beobachtbar sein. Zusammenfassend wird festgehalten, dass sich

je nach energetischer Lage des *charge-transfer*-Zustandes die Dynamik im Molekül drastisch ändern kann und dieser deshalb nicht vernachlässigt werden darf.
Eine Veröffentlichung von Da Como et al. legt nahe, dass sowohl Fluoreszenz aus dem $S_{1,exz.}$ als auch aus dem CT-Zustand erfolgen könnte. [126] Ausgangspunkt für diese Annahme in vorliegender Arbeit ist, dass eine biexponentielle Lumineszenzlebensdauer in einer 10 nm Sexithiophenschicht auf Siliziumdioxid mit 100 ps und 400 ps beobachtet wurde. Da Como et al. äußern aber hinsichtlich der schwachen Quantenausbeute[91] deckungsgleich zu Lanzani et al. die Vermutung, dass der schnelle exponentielle Zerfall durch dunkle Zustände, wie bspw. dem charge-transfer dominiert werden könnte. Letztlich wird von Da Como et al. die Ursache des biexponentiellen Zerfalls nicht geklärt. Auch ist in dünnen organischen Schichten eine Vernichtung von Exzitonen am Gold-Substrat denkbar.
Eine weitere Hypothese dieser Arbeit ist, dass sich die α,ω-Dihexylsexithiophen-Moleküle durch die Hexylketten auf Abstand halten und der CT-Zustand deshalb energetisch weit höher als in den α-Oligothiophenderivaten und damit ungünstig liegt. Der *charge-transfer*-Zustand wird deshalb nicht bevölkert und eine CT-Fluoreszenz findet nicht statt. Auch ein von Lanzani et al. [128] postulierter dunkler *charge-transfer*-Zustand spricht für diese Annahme.

Es ist offensichtlich, dass im Festkörper die Molekülanordnung bzw. der Molekülabstand eine entscheidende Rolle für die photophysikalischen Prozesse im Festkörper spielen. Weiterhin wird angenommen, dass die Substratunterlage je nach Stärke der Molekülschicht oder des organischen Kristalls durch den Metall-Molekül-*charge-transfer* Einfluss auf die Photophysik des Moleküls ausübt. Yassar et al. konnten bereits zeigen, dass die optischen Eigenschaften und elektronischen Zustände mit der Organisation des 6T und das α,ω-Dihexylsexithiophen in der Schicht und auf dem Substrat korrelieren. [129] Daher wird im folgenden Teil auf die Strukturen der untersuchten α-Oligothiophene und des α,ω-Dihexylsexithiophen und ihre Anordnung auf Oberflächen und Einkristallsubstraten eingegangen.

[91] Die Quantenausbeute beträgt $\Phi_F = 10^{-4}$ Oelkrug et al. [127].

2.12 Molekülstrukturen und Molekül-Substratwechselwirkung der α-Oligothiophene und des α,ω-Dihexylsexithiophens

Von den Thiophenen 4T bis 6T ist bekannt, dass sie im Kristall in einer Fischgrätenstruktur parallel mit ihrer langen Molekülachse zueinander angeordnet sind. [82, 119] Die Leitfähigkeit organischer „Halbleiter“ hängt dabei von der Kettenlänge [80, 109], der chemischen Reinheit, der Kristallmodifikation und der Anzahl der Fehlstellen ab. [130]
Die nachfolgenden beiden Abbildungen zeigen die Festköperstruktur des α-Oligothiophene in einer Molekülschicht (Abb. 46) und im Molekülkristall (Abb.47).

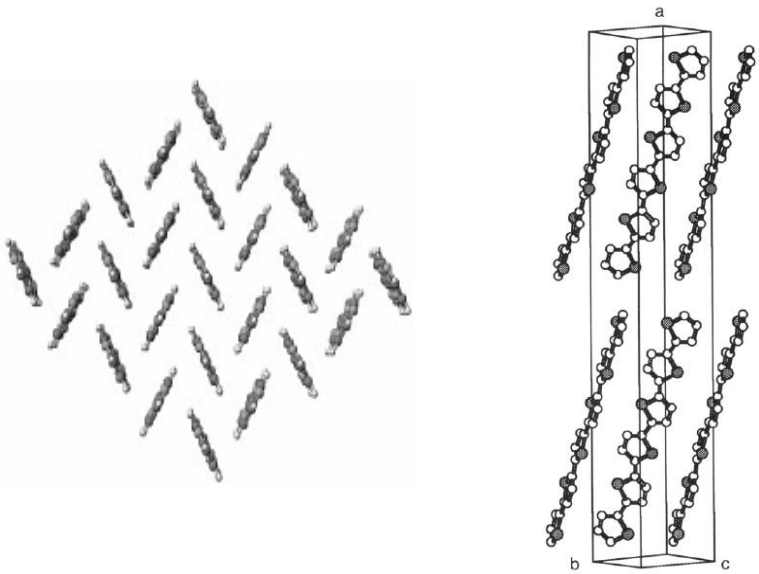


Abbildung 32: Typische räumliche Anordnung der α-Oligothiophene im Fischgrätmuster in einer vakuumsublimierten Schicht [82, 131, 132] am Beispiel des α-Quaterthiophens (links, von der Stirnseite gezeigt).
Das rechte Bild zeigt die dazugehörige Einheitszelle am Beispiel des α-Sexithiophens.

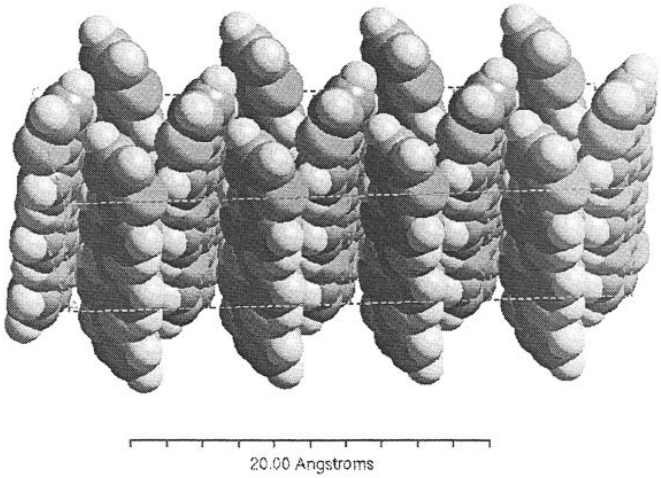


Abbildung 33: Typische Fischgrätenanordnung von α-6T im Kristall als Kalottenmodell dargestellt. [133]
Man sieht deutlich, dass die positiven Wasserstoffatome eines Sexithiophenmoleküls in das negative π-System des Nachbarmoleküls eintauchen. Dies ist elektrostatisch sehr günstig.

Möchte man Rückschlüsse auf die Molekülenergetik in Bezug auf die exzitonische Wechselwirkung ziehen, ist es unerlässlich die Lage des Übergangsdipolmomentes zu berücksichtigen. Das Übergangsdipolmoment der α-Oligothiophene liegt parallel zur langen Molekülachse.[134] Die α-Oligothiophene als auch das α,ω-DH6T bilden durch die parallele Anordnung zueinander eine H-Aggregation. Diese Tatsache ist an α-6T-Multischichtsystemen, an α-6T-Einkristallen [135], an selbstorganisierten 5T-Schichten, an 5T Kristallen [136] und mittels polarisierter Absorptionsspektren an 5T-Nanoaggragten belegt worden. [137, 138] Auch das 4T in dünnen Schicht und Kristallen besitzt dieselbe Molekülanordnung mit dem typischen Fischgrätmuster. [132] [139]

Die molekulare Orientierung von aufgedampften Sexithiophenschichten zur Substratoberfläche hängt stark von der Probenpräparation und Art der Substratunterlage ab. Unter Hochvakuumbedingungen und einer langsamen Depositionsrate lagern sich die Moleküle beispielsweise senkrecht zur metallischen Substratunterlage (einem Cu-Einkristall (111)) an.[92] [140] Auf Glassubstraten hingegen wird aufgrund fehlender Möglichkeit zur *charge-transfer*-Bildung nur von senkrecht stehenden Molekülen zur Substratunterlage ausgegangen. In ultradünnen Schichten wurde jedoch beobachtet, dass mit hohen Aufdampfraten (>10 nm/min) oder bei niedrigen Temperaturen die α-6T-Schichten, die mittels PVD präpariert wurden, dazu neigen, sich mit ihrer langen Molekülachse planparallel zur Gold- und Silbereinkristallflächen anzuordnen. Bei größeren Schichtendicken hingegen ändert sich die Orientierung zu einer senkrecht stehenden Anordnung zur Substratoberfäche. [58, 59, 129, 141] Daher wurde bei der Probenpräparation des α-Sexithiophens auf eine langsame Aufdampfrate ≤ 6 nm/min und einer angewärmten Substratunterlage von 80°C geachtet. Das Anwärmen unterstützt die Organisation geordneter Schichten und wird als Ausheilvorgang (engl. *annealing)* bezeichnet. Größere α-5T-Schichten ordnen sich ebenfalls mit der langen Achse senkrecht stehend zum Substrat an. [119] Das Präparieren organisierter α-4T-Schichten hingegen erweist sich als problematisch, weil es zu Inselstrukturen neigt. [27, 127] Aufgrund des niedrigen Sublimationspunktes ist ein *annealing* nicht möglich. Die beim *annealing* notwendige in diesem konkreten Fall zusätzlich einwirkende Energie bewirkt bereits ein Abdampfen des α-Quaterthiophen vom Glassubtrat.

Das α,ω-Dihexylsexithiophen (DH6T) bildet auf einkristallinen metallischen Subtraten hochgeordnete Strukturen aus. [58] Die erste Schicht ordnen sich aufgrund des sehr günstigen Metall-Molekül-*charge-transfers.* liegend an, alle weiteren darauf stehend. Durch die Aggregat-

[92] Die Auswirkungen von Molekül-Substratwechselwirkungen in Form einer *charge-transfer*-Bildung werden im Kapitel 2.7 „Der *charge-transfer* im Experiment“ S. 40 näher beleuchtet.

bildung der DH6T-Moleküle in stehenden Schichten wird eine Absenkung der Ionisierungsenergie der S_{2p}-Banden im ESCA-Spektrum um 0,65 eV beobachtet. [58]

3 Probenpräparation von Schichten und Kristallen

Zum Gelingen der Messungen an den organischen Festkörpern ist eine Probenpräparation möglichst reinsten Bedingungen unerlässlich. Auf diese Bedingungen wird in den nachfolgenden Unterkapiteln eingegangen. Jede eingebrachte Fremdsubstanz[93] hat Konsequenzen für die Festkörperenergetik und wird daher als unerwünschte Verunreinigung betrachtet. Diese können mit hoher Wahrscheinlichkeit einen negativen Einfluss auf die Ergebnisse der Arbeit nehmen. Beispielsweise in Form von veränderten Zerfallszeiten, welche nichts mit den Eigenschaften des untersuchten homogenen Festkörpers zu tun haben. Plausible Verunreinigung sind synthesebedingt, wenn man z. B. das α-6T untersucht, dessen niedrigere Homologe.
Die Probenpräparation der Schichten erfolgt simultan auf einem Quarzglas- und Gold(111)-Einkristall-Subtrat. Durch diese gleichzeitige Beschichtung kann beim sequenztiellen „Durchschleifen“ durch alle nichtstandardisierten Analytikmethoden eine gleichbleibende Qualität für die jeweilige Substanz gewährleistet werden.

3.1 Schichten durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD physical vapor deposition)

In Anbetracht der Unterhaltskosten ist die physikalische Gasphasenabscheidung im Vergleich zur im nächsten Abschnitt kurz beschrieben Laserdesorption ein relativ energiegünstiges Verfahren. Des Weiteren hat die Methode den Vorteil, dass über eine Temperaturregelung und die Verwendung von Abdeckblenden *(*engl. *shutter)*, die bis zur gewünschten Sublimationstemperatur geschlossen bleiben, eventuelle Verunreinigungen auf dem Quarzglassubstrat durch „fraktionierte“ Sublimation vermieden werden. Bei diesen Verunreinigungen kann es sich beispielsweise um Nebenprodukte wie z. B. ein α-Terthiophenrückstand im α-Sexithiophen trotz dessen 99%iger Reinheit handeln. Auch ist von Fichou et al. bekannt, dass das PVD-Verfahren hinsichtlich der vom Verfasser der Arbeit verwendeten Thiophen- und Chinacridonderivate geordnete Schichten liefert. [119] Es ist möglich, selbst schwer lösliche Substanzen auf allen vakuumtauglichen Probenträgern zu präparieren. Dagegen sind flüchtige Substanzen bei Raumtemperatur mit dieser Methode aufgrund der Präparation im Hochvakuum nicht handhabbar. Das Sublimieren im Hochvakuum ist aus zwei Gründen notwendig. Zum einen um ein Verbrennen der Probe und unerwünschte Reaktionen mit Luftsauerstoff bei sehr hohen Temperaturen zu verhindern. Zu anderen ist es das homogene Aufdampfen, bedingt durch die mittlere freie Weglänge, so dass die sublimierten Moleküle ohne Stöße mit

[93] Vgl. hierzu Kapitel 2.9.2 „Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus“ S. 51 ff.

Fremdmolekülen direkt auf den Probenträger fliegen können. Es ist aber aufgrund der geringen Aufdampfraten wie sie zur Ausbildung geordneter Schichten nötig ist, eine sehr zeitaufwendige Methode.

Eine Alternative zur physikalischen Gasphasenabscheidung stellt die **Laserdesorption** [142-144] im Vakuum dar, bei der mit Hilfe eines fokussierten gepulsten Laserstrahls die Moleküle verdampft werden. Sie ist ähnlich kostenintensiv und zeitaufwendig wie das PVD-Verfahren, jedoch lassen sich mit dem Laser auch Substanzen mit extrem hohen Schmelzpunkten in die Gasphase überführen. Nachteilig bei einer Laserdesorption ist, dass Fremdstoffe nicht selektierbar sind. Außerdem sind meist die thermischen Zerstörschwellen und die Fotostabilität der Substanzen nicht bekannt. Unklar ist auch, ob der Aufbau geordneter Molekülstrukturen mit der Laserdesorption möglich ist.

Eine weitere Möglichkeit der Probenpräparation ist **Präparation aus der Lösung.** Für die Herstellung von Schichten aus Lösungen gibt es zahlreiche Möglichkeiten, die jedoch keine geordneten Schichten für unsubstituierte Oligothiophene liefern [119]. Dazu gehören:

- **Das Spin-Coating**

  Bei diesem Verfahren wird eine gelöste Substanz mit hoher Konzentration auf einen mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Teller aufgeschleudert. Durch das Verdampfen des niedrigviskosen Lösungsmittels entsteht dann ein Film. Dieses Verfahren wird auch für Polymere angewandt[145], ist aber nur für größere Schichten geeignet.

- **Die Langmuir-Blodgett-Technik**

  Die Langmuir-Blodgett-Technik (LBT) ist ein Verfahren, mit dem für viele Moleküle die Erzeugung hochgeordneter Molekülschichten möglich ist. Deshalb ist dieses Verfahren sehr verbreitet. Ursprünglich geht diese Technik auf Irving Langmuir im Jahre 1919 zurück und wurde von Katherine Blodgett 1934/1935 ausführlich beschrieben [146, 147] sowie von Hans Kuhn in den 1960er Jahren weiterentwickelt. Das LB-Verfahren soll im nächsten Abschnitt nur in aller Kürze dargestellt werden. Dem weiter interessierten Leser soll neben den obigen Literaturstellen, die auch die physikalischen Hintergründe beleuchten, ebenfalls die Literaturstellen [148-150] empfohlen werden.

  Klassisch werden amphiphile Moleküle (z. B. Tenside) in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel gelöst. Amphiphil bedeutet, dass das Molekül gegensätzliche Polaritäten in sich vereint und damit einen polaren „Kopf“ und einen unpolaren „Schwanz“ be-

sitzt. Nun werden die gelösten Moleküle in einen Langmuirtrog gegeben, welcher mit Wasser (auch als Subphase bezeichnet) gefüllt ist. Nach einiger Zeit verdampft das Lösungsmittel und die Moleküle sammeln sich aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaft an der Luft-Wasser-Grenze des Langmuirtrogs und wechselwirken mit der Grenzfläche. An dieser Wasser-Luft-Grenze bildet sich ein sogenannter monomolekularer Langmuirfilm, wobei die polaren „Köpfe“ der Moleküle sich im Wasser befinden und die unpolaren Schwänze mit der Luft interagieren. Im nächsten Schritt wird mittels beweglicher Grenzblöcke die Oberfläche verkleinert und der monomolekulare Film an der Grenzfläche komprimiert, um eine geordnete und dichtgepackte Schicht zu erhalten. Nachfolgend wird der zu beschichtende polare Objektträger (z. B. Quarzglas) vertikal durch den Film in den Trog eingetaucht und herausgezogen. Dabei bleiben die polaren „Köpfe“ des Moleküls am Objektträger haften und es bildet sich eine Monolayerschicht. Mit jedem Tauchvorgang wird über Physisorption nur jeweils eine weitere Moleküllage aufgetragen. Leider ist das Verfahren aufgrund der mangelnden amphiphilen Eigenschaften der Chromophore und aufgrund der größeren Dimension der verwendeten Schichtdicken für diese Arbeit nicht geeignet.

- **Die selbstorganisierenden Schichten**

  Bei den sich selbst anordnenden Schichten, die meist durch Lösungsmittelverdampfen hergestellt werden, lassen sich nur Monolagen (sogenannte self-assembled monolayer (SAM)) geordnet herstellen. Dabei wird ausgenutzt, dass eine funktionelle Gruppe am Molekül (z. B. eine Thiolgruppe) auf einem geeigneten Substrat (z. B. Gold) effektiv wechselwirken kann und eine chemische Bindung ausbildet. Zum Verständnis für dieses Beispielpaar wird das HSAB-Konzept (*hard and soft acids and bases*) aus der anorganischen Chemie nach Pearson herangezogen. [151] Die Schwefel-Gold-Bindung wird dabei aufgrund des Ladungsdichteverhältnisses als weicher Säure-Base-Komplex aufgefasst, so dass diese Verbindung sehr stark ist. Diese Methode ist nur für Monolagen geeignet. Weitere Schichten können sich nur als lose Schichten auf der Monolage abscheiden. Auch können sich Rückstände des Lösungsmittels in den Schichten befinden, welche einerseits eine Verunreinigung der Schicht bedeutet und auch im Vakuum ausdampft und deshalb problematisch ist.

Aufgrund der oben genannten Vorteile und der Tatsache, dass dem Institut eine Vakuumbedampfungsanlage zur Verfügung steht, werden die organischen Schichten mit dem Verfahren

der *physical vapor deposition* hergestellt. In den nächsten drei Unterkapiteln wird die verwendete Anlage, deren Optimierung und die Deposition genauer beschrieben.

3.1.1 Die Hochvakuumbedampfungsanlage

In der ursprünglichen Form ist die nachfolgend vorgestellte Hochvakuumbedampfungsanlage werkseitig für die Metallbeschichtung auslegt. Um diese Anlage für die Präparation organischer Schichten zu adaptieren, war es notwendig, neben einer Generalüberholung Optimierungsmaßnahmen durchzuführen. Die Optimierungen werden hier nur kurz vorgestellt und im Verlaufe der nächsten Unterkapitel gegebenenfalls detaillierter ausgeführt. Das waren im Folgenden:

- Verbesserung des Basisdrucks der Anlage (vom Hochvakuum- in den Ultravakuumbereich)
- Neukonstruierung einer Substratprobenhalterung, um Goldeinkristalle und Quarzgläser beschichten zu können.
- Möglichkeit des Heizens der Substratoberfläche inklusive Temperaturkontrolle, um eine wasserfreie Substratoberfläche und ein nachträgliches Ausheilen der Probenoberfläche (engl. *annealing*) zu ermöglichen.
- Ersetzung der käuflich erwerbbaren Metallschiffchen durch eigens konzipierte Keramikschiffchen[94] als Verdampfungsquelle, um ungewollte katalytische Effekte zu unterbinden. Zudem wurde eine Temperaturkontrolle mithilfe eines Pt100 ermöglicht.
- Der Einbau von selbstkonstruierten Abdeckblenden (engl. *shutter*) erlaubt nun eine fraktionierte Sublimation, um Verunreinigungen der Reinsubstanzschichten zu verhindern. Zudem ermöglichen die Abdeckblenden auch Multischichten durch die beiden Verdampferquellen.

Bei der verwendeten Hochvakuumbedampfungsanlage handelt es sich um eine UNIVEX 300 von der Firma Leybold Heraeus. [152] Die Grundtechnik der Anlage wurde erstmals in der Diplomarbeit des Verfassers zusammen mit der Quarzmikrowaage beschrieben. [153] Da jedoch weitere Optimierungen vorgenommen wurden und dieses Bedampfungssystem bei der Probenherstellung eine zentrale Rolle spielt wird sie hier ausführlicher dargestellt. Die Grundeinheit besteht aus einem 19“-Schrank, in dem sich die elektronische Steuerung „Turbotronik 150“ befindet. Darüber werden das Pumpsystem mit einer zweistufigen Öldreh-

[94] Mit einem untergelegtem Edelstahlplättchen als Heizwiderstand.

schiebervakuumpumpe und die Turbomolekularpumpe „Modell Turbovac 150“[95] gesteuert. [154] Des Weiteren besteht die Univex 300 aus der Stromversorgungs- und Steuereinheit AS052, über die sich der thermische Verdampfer regeln lässt. [155] Die **Abbildung 34** zeigt die verwendete UNIVEX 300 des Arbeitskreises.

Abbildung 34: Hochvakuumverdampfungsanalage UNIVEX 300 mit Grundplatte

Seitlich am Schrank ist eine Grundplatte angebracht, die zusammen mit der Glasglocke mit Implosionsschutz die Hochvakuumkammer darstellt. Die Turbomolekularpumpe ist direkt mit der Grundplatte verbunden und erreicht nach zahlreichen Verbesserungen (z. B. der völligen Überarbeitung des Vorvakuumsystems, der Glättung der Dichtflächen und der zusätzlichen Verwendung von Hochvakuumfett auf der Gummidichtung) ein Hochvakuum von derzeit maximal $3{,}3*10^{-7}$ mbar. Als Vakuummeter dient das Gerät Combivac, welches eine lückenlose Messung des Drucks zwischen Atmosphärendruck und Hochvakuumdruck ermöglicht. Dieses Gerät vereinigt zwei Messtechniken: Die Piranimesstechnik für Drücke im Bereich von 1000 mbar bis zu 10^{-2} mbar, und das Penningmessverfahren für Drücke $\leq 10^{-3}$ mbar. Die Piranimesstechnik macht sich zur Druckbestimmung die Wärmeleitfähigkeit von Gasen zu

[95] Die Saugleistung beträgt 145 l/s.

Nutze. Dies funktioniert jedoch nur in einem Druckbereich $>10^{-2}$ mbar. Bei einem Piranimanometer wird die Heizleistung um einen temperaturabhängigen Widerstand konstant bei ca. 100°C gehalten. Das Penningmessprinzip zündet durch das Anlegen einer Hochspannung eine Gasentladung. Bei dieser Gasentladung entsteht ein Ionenstrom der proportional zum Druck ist.

3.1.2 Schichtdickenbestimmung – Die Quarzmikrowaage MTM10

Die Schichtdickenmessung erfolgt durch eine Quarzmikrowaage MTM10 der Firma tectra GmbH. Die Quarzmikrowaage beruht auf der Schwingquarzmethode, die zwei Vorteile hat: Erstens sind die Probenoberfläche und die Messfläche voneinander getrennte Areale auf gleicher Ebene, so dass durch das Messverfahren keine Probenoberfläche zerstört wird. Zweitens erlaubt diese Methode die Messung der Schichtdicke des Adsorbates in Echtzeit. Das Messprinzip beruht auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes während einer Bedampfung. Dabei nimmt die Masse des Quarzkristalls durch das Abscheiden der verdampften Substanz zu. Die Recheneinheit der Quarzmikrowaage MTM10 multipliziert die Frequenz des Quarzes mit den entsprechenden Konstanten. Für eine exakte Schichtendickenbestimmung ist es daher wichtig, die Dichte des aufzudampfenden Materials einzugeben. Zudem muss vor jeder Schichtdickenbestimmung die Bezugsfrequenz durch das Drücken der *„Set-Zero-Taste“* mit dem letzten Stand abgeglichen werden und dieser wird dann als Nullpunkt für die nächste Bedampfung gesetzt. [156, 157]

3.1.3 Deposition organischer Schichten

Die oben genannte Anlage besitzt zwei Verdampfungsquellen und bietet damit auch die Möglichkeit, Multischichten und Dotierungen mit zwei verschieden Substanzen erzeugen zu können. Dies wird unterstützt durch die nachträglich eingebauten und selbstkonstruierten beiden beweglichen Abdeckblenden *(engl. shutter)*. Diese haben zudem noch die Funktion, Verunreinigungen, die unterhalb der eigentlichen Verdampfungstemperatur der Reinsubstanz in die Gasphase übergehen, vom zu bedampfenden Substrat fernzuhalten. Die zu sublimierende Substanz wird verdampft, indem durch ein Edelstahlblech ein Strom von der Größe einiger Ampere geleitet wird. Um den Widerstand des Bleches zu erhöhen und damit die benötigte Heizleistung zu erreichen, sind im Blech Bohrungen vorgenommen worden, die dann als Engstelle fungieren und dort den Ohmschen Widerstand erhöhen. Auf diesem Edelstahlblech befindet sich jeweils eine Edelstahlhalterung für ein neu konstruiertes Keramikschiffchen, in dem die Substanzen verdampfen. Außerdem wurde in diese Edelstahlkonstruktion ein Pt100-

Widerstand eingearbeitet, der eine genaue Temperatureinstellung während des Aufdampfprozesses ermöglicht. Dieser Aufbau hat die üblichen Wolfram- oder Kohleverdampfungsquellen ersetzt und besitzt den Vorteil, dass keine katalytischen Effekte der organischen Probe beim Aufdampfen an Metallen oder sonstige ungewünschte Reaktionen hervorgerufen werden. Vor dem Umbau waren teilweise nach einem Heizzyklus verkohlte Rückstände zu beobachten, die jetzt nicht mehr entstehen. Als weitere Neuerung wurde ein Messingblech als Substratträger installiert. Dieses bietet die Möglichkeit, verschiedene Substrate einzulegen und diese durch Heizwiderstände so zu beheizen, dass eine Wasserfreiheit der Oberfläche des Probenträgers garantiert ist oder ein Ausheilen der Probe (engl. *annealing*) erreicht werden kann. Die Sublimation sollte bei einem Druck besser als $1*10^{-6}$ mbar erfolgen, um die Stoßfreiheit der Teilchen zu gewährleisten. Bei diesem Druck liegt eine mittlere freie Weglänge von ca. 500 cm vor. Hierdurch ist die Herstellung von ideal geordneten Oberflächen durch gezieltes Aufdampfen des Materials im Ultrahochvakuum möglich. Weitere Verbesserungen folgen in der Zukunft. Nachfolgend werden zwei mit dem PVD-Verfahren präparierte Proben gezeigt.

Abbildung 35: 500 nm Schichten von QA (links) und DMQA (rechts) auf Quarzglas[96]
Erklärung siehe Text.

Die Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit bei einem Basisdruck von $3 * 10^{-7}$mbar und einer Aufdampfrate von ca. 3 nm/min gefertigt. Das Bild entstand in Zusammenhang mit einer vom Verfasser betreuten Bachelorarbeit. [158]

[96] Die Erklärung zur Unterschiedlichkeit in der Farbgebung findet sich anhand von Abbildung 69 S. 124 f.

3.2 Herstellung von organischen Kristallen

Aufgrund der in Kapitel 0 für die Experimente schon beschriebenen idealen Eigenschaften des γ-Chinacridon und dessen modernen Anwendungsbereichen, wird nach den ersten Erfolg versprechenden Messungen der Lebensdauern elektronisch angeregter Zustände von QA-Schichten, ein γ-Chinacridon-Kristall gezüchtet. Die Motivation entsteht aus der Problematik, dass die in den durch Vakuumsublimation aufgedampften Schichten, mangels apparatetechnischer Möglichkeiten nicht ausreichend charakterisiert werden können. Die beobachteten optischen Effekte können dann nicht eindeutig einer bestimmten Festkörperstruktur zugeordnet werden. Die Affinität zur Substratunterlage kann z. B. in den ersten Moleküllagen eine andere Schichtstruktur hervorrufen, die anders ist als in den darüber liegenden Molekülschichten. Abstrakt gesehen ist die Art der Wechselwirkung zur Oberfläche oder zwischen den Molekülen abhängig von den vorliegenden Bindungsarten und -stärken. Bietet das zu betrachtende Molekül funktionelle Gruppen für starke intermolekulare Bindungen (z. B. für Wasserstoffbrückenbindungen) an, so kann die Substratunterlage für die Struktur der aufgedampften Schichten erheblich an Bedeutung verlieren. Sind andererseits nur schwache intermolekulare Bindungskräfte vorhanden, gewinnt die Substratunterlage erheblich an Bedeutung. Die in dieser Arbeit verwendeten Goldeinkristalle bieten beispielsweise Ladungstransfermöglichkeiten zum jeweiligen Chromophor an, während die Quarzglassubstrate mit Siliziumdoxid als Bindungspartner nur auf sauerstoffaffine Moleküle (z. B. eine Aminofunktion) einen Effekt ausüben können. Wie schon Duhm et al.[58] exemplarisch für das Dihexylsexithiophen zeigen konnte, lagert sich die erste Molekülschicht liegend auf dem (111) Silbereinkristall aufgrund; die darauf folgenden Molekülschichten stehend. Die Ursache für die erste liegende Schicht, wird in dieser Dissertation einer Metall-Molekül-*charge-transfer*-Wechselwirkung zugesprochen. Eine definierte Schichtstruktur ist deshalb nur durch einen QA-Kristall gewährleistet.

3.2.1 Herstellung eines γ-Chinacridon-Kristalls

Die Chinacridonkristalle werden auf den Arbeiten von Chung und Scott basierend [86] jedoch unter verbesserten Bedingungen, gezüchtet. In einem Quarzglasrohr mit einem Rohrdurchmesser von 32 mm und einer Rohrlänge vor dem Abschmelzen von 600 mm werden 2 g γ-Chinacridon der Firma Tokio Chemical Industry eingefüllt. Anschließend wird bei einem Druck besser als $1*10^{-3}$ mbar das Sublimationsrohr abgeschmolzen. Die nun versiegelte Ampulle wird waagerecht in einen Ofen Carbolite CFM 62 MM der Firma Barloworld Scientific eingebracht. Für einen idealen Temperaturgradienten werden nicht beide Rohrenden mit

einem Isolierstopfen verschlossen, sondern das zweite Ende großzügig mit superfeiner Glaswolle der Firma Assistent ausgestopft. Anschließend wird die Probe schnell auf die in Vorversuchen ermittelte Sublimationstemperatur von 360 °C gebracht und für 30 Tage gehalten. Das Versuchsende wird durch langsames Abkühlen über 24 Stunden eingeleitet.

Abbildung 36: Ofen Carbolite CFM 62 MM (nur für den vertikalen Einsatz geeignet) der Firma Barloworld Scientific mit Temperaturregler Eurotherm 2416 CG in dem die organischen Molekülkristalle gezüchtet wurden.

Das Temperaturprogramm wird über den integrierten Temperaturregler Eurotherm 2416 CG geregelt, welches zeitlich definierte Programmabfolgen mit acht Programmsegmenten (Temperatur halten, sowie Temperaturanstieg und -abstieg) zulässt. Dieses Programm lässt sich in immer wiederkehrenden Zyklen in einem Temperaturbereich von 30 und 1400 °C mit einer Genauigkeit bis zu 1 °C steuern.

Innerhalb des Züchtungszeitraumes bilden sich je nach Lichteinfall- und Intensität blutrote oder kupferfarbene Kristalle im mittleren Bereich des Rohres an der Glaswand aus. Die Ausbeute an QA-Kristallen betrug ca. 250 mg, wobei nur die Größeren berücksichtigt wurden. Die kleineren Kristalle eigneten sich auf Grund ihrer geringen Größe nicht für die Untersuchung mittels Laser-PES.

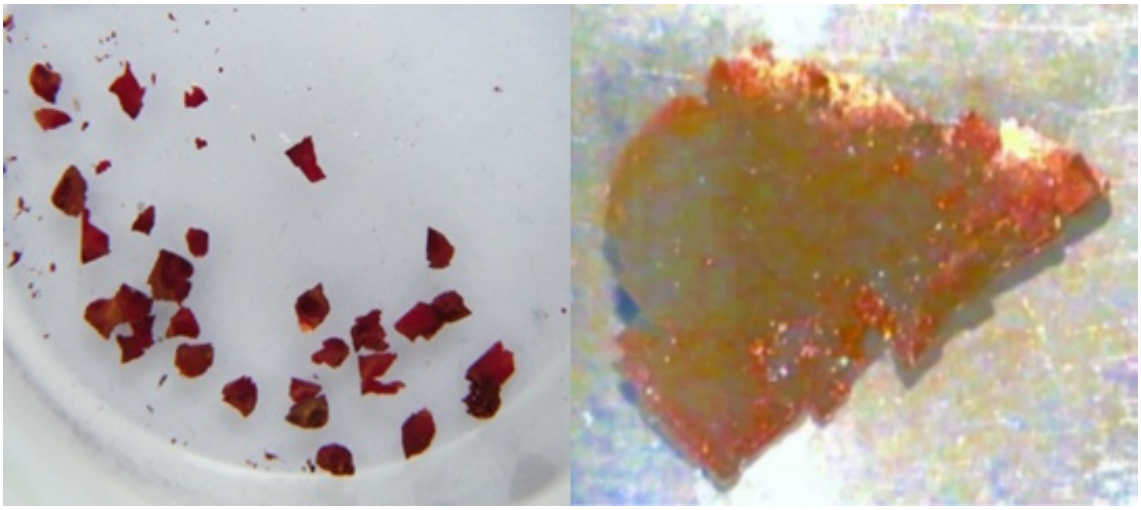


Abbildung 37: Ergebnis der Chinacridonkristallzucht
Erklärung siehe Text.

Im linken Bild [158] sieht man einen Ausschnitt der Gesamtausbeute der in dieser Arbeit gezüchteten Chinacridonkristalle. Das rechte Bild [159] zeigt einen der größten Kristalle mit den Maßen 3,3 x 5,1 x $\frac{1}{10}$ mm, betrachtet unter dem Lichtmikroskop. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse ergab, dass bei der Kristallzucht keine perfekten γ-Chinacridonkristallen entstanden sind. Es konnte aber mittels dieser Streuexperimente die Einheitszelle reproduziert werden, so dass mehrheitlich γ-Chinacridon mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für Defektstellen vorliegt.

3.2.2 Versuch der Herstellung eines *N,N´*-Dimethylchinacridon-Kristalls

Die Züchtung erfolgt ähnlich der Chinacridonzüchtung (siehe oben). Die Sublimationstemperatur von 210 °C wurde in einem Vorversuch mittels Heizpilz, Kolben, Kühlfinger und einem Thermometer ermittelt. Dabei schied sich am oberen Kolbenrand und am Kühlfinger der aufsteigende Dampf in Form eines Feststoffes nieder.

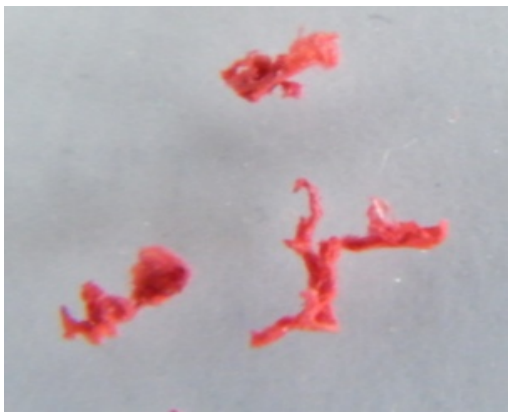


Abbildung 38: Ergebnis der versuchten Züchtung eines Dimethylchinacridonkristalls.
Erklärung siehe Text.

Diese vom Verfasser dieser Arbeit gezüchteten Assoziate wurden bildlich erstmals innerhalb einer Bachelorarbeit gezeigt [158]. Die entstandenen Assoziate sind ca. 3-5 mm groß, sehr weich und daher nicht handhabbar. Dass keine Kristalle vorlagen, wurde durch die Überprüfung mittels Mikroskop bestätigt.

3.2.3 Herstellung von α-Sexithiophenkristallen

Die Kristallzucht erfolgt nach demselben Schema wie die γ-Chinacridonzucht (Verweis). Als Anhaltspunkt für ideale Sublimationstemperatur wird die Veröffentlichung von Horowitz et al. herangezogen. [82] Dort wird von einer Verdampfungstemperatur zwischen 220-240° C bei wenigen Millibar berichtet.

Die Kristallzucht wurde bei 220°C und einem Druck besser 10^{-3} mbar initiiert. Innerhalb von vier Wochen wurde nach mehreren Sichtkontrollen die Temperatur auf bis zu 290 °C gesteigert. Nach insgesamt zwei Monaten Versuchsdauer erhielt man eine sehr gute Ausbeute eines Kristallgemisches aus α-Sexithiophenplättchen und –nadeln.

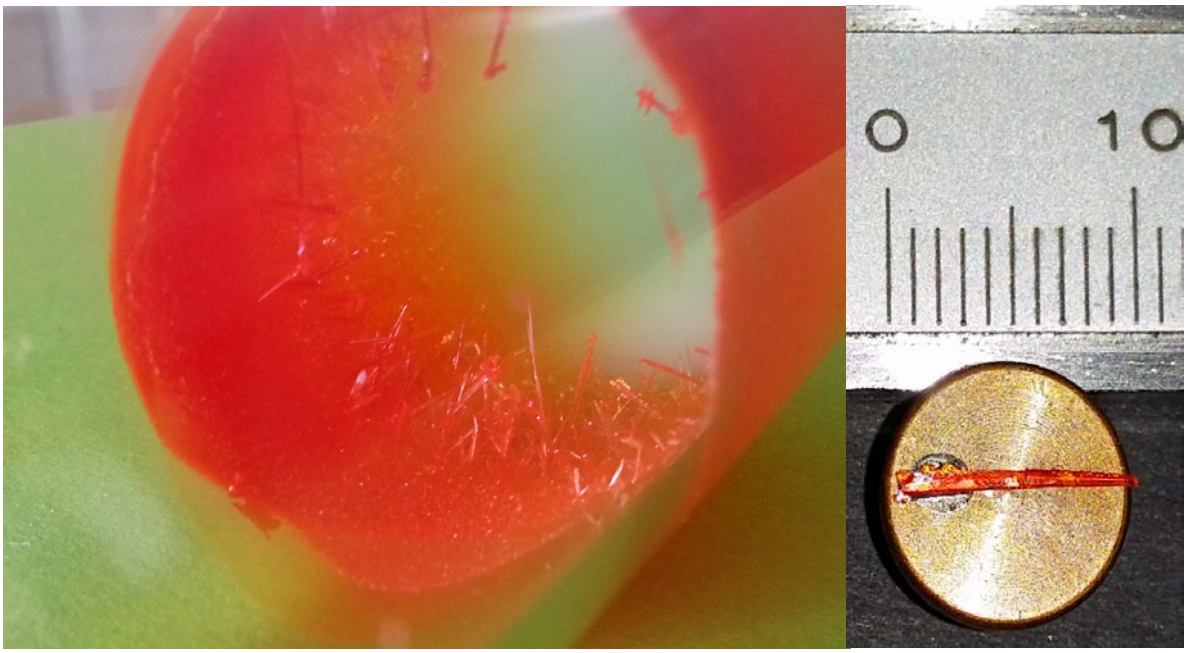


Abbildung 39: Das Ergebnis der Kristallzucht der plättchenförmigen und nadelförmigen Sexithiophen-Kristalle im Sublimationsrohr (links).
Im rechten Bild wird exemplarisch ein nadelförmiger Kristall (mit den Maßen 1 cm x 350 µm) gezeigt. Auch hier ergab eine Röntgenkristallstrukturanalyse, dass es sich um polykristalline Kristalle handelt.

4 Experimenteller Aufbau und Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden diverse, im nachfolgenden Unterkapitel kurz vorgestellte Konzepte zum Nachweis elektronischer Zustände in homogenen Festkörpern an Chinacridon-[97] und Thiophenderivaten[98] angewendet. In den daran anschließenden Unterkapiteln wird im Hinblick auf die einzelnen Konzepte alternierend auf den jeweiligen experimentellen Aufbau und die Versuchsbedingungen eingegangen sowie die Ergebnisse der entsprechenden Methode ausführlich präsentiert und diskutiert. Die Vorgehensweise, Aufbau und Ergebnisse der angewendeten Konzepte in einem Kapitel abzuhandeln, dient der Vermeidung einer zu starken Zergliederung der Arbeit. Bei der Beschreibung der experimentellen Aufbauten wird ein Überblick über die Spezifikationen, Anwendungsmöglichkeiten der verwendeten Geräte und der spektroskopischen Aufbauten gegeben. Dabei wird auf die speziellen Merkmale, sowie explizit auf die Eigenleistungen in Form von Umbauten der bestehenden Geräte und der Neubauten eingegangen. Weiterhin wird auf die ähnlichen Beschreibungen bei den Abbildungen der Messungen hingewiesen. Dies ist unvermeidlich, weil bspw. die Zerfallszeiten qualitativ ähnlich zugeordnet werden und sich die ermittelten Zeiten im Wesentlichen nur quantitativ ändern.

4.1 Konzepte zum Nachweis elektronischer Zustände in homogenen Festkörpern

Unter dem Gesichtspunkt der organischen Elektronik sind aus physiko-chemischer Sicht insbesondere die elektronischen Zustände von organischen Molekülfestkörpern von Interesse. Zur qualitativen und quantitativen zeitlichen Charakterisierung ist die Bestimmung der Lebensdauer von strahlenden und dunklen Zuständen naheliegend. Für diesen Zweck bieten sich u. a. die zeitverzögerte Ionisation von Photoelektronen und die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an. Eine wichtige Strategie ist es, möglichst viele Methoden auf dieselbe Probe anzuwenden, um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten. Deshalb werden die Untersuchungen unter Hochvakuumbedingungen und möglichst geringen Laserleistungen durchgeführt. Hierdurch soll bei den nachfolgend vorgestellten Konzepten eine Photozerstörung der Probe vermieden werden. Durch die Anregung mittels hochenergetischer Strahlung kann andernfalls ein photochemischer Prozess (z. B. Polymerisierung) in Gang gesetzt werden, der das Ursprungsmolekül irreversibel zerstört. Diese Photozerstörungsreaktionen werden vor-

[97] Siehe hierzu Kapitel 2.11.2 „Das Chinacridon“ S. 60 und Kapitel 2.11.3 „*N,N′*-Dimethylchinacridon (5,12-Dimethylquin[2,3-b]acridine-7,14-dione)“ S. 64.

[98] Vgl. Kapitel 2.11.4 „Die Thiophenderivate“ S. 65.

wiegend durch molekularen Sauerstoff ausgelöste Oxidationsreaktionen in Zusammenhang mit elektronisch angeregten Zuständen verursacht. [160, 161] Um die mechanistischen Hintergründe besser aufklären zu können, werden diese Methoden auch als Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Hierfür muss eine Wasserfreiheit innerhalb der Vakuumapparatur und die Funktionsfähigkeit des Messsystems gewährleistet werden. Diese vorher beschriebenen Umstände stellen hohe Anforderungen an die verschieden Versuchsaufbauten dar. Beispielsweise wird der optische Aufbau verkompliziert. Durch die Fenster und Bleche, an und in den Vakuumapparaturen, entstehen zusätzliche lichtbrechende Flächen, welche Streuung und Reflektionen verursachen. Es können im Zuge dessen Störsignale oder Sättigungseffekte am Detektor ausgelöst werden. Damit wird auch die Positionierung der Probe und der optischen Elemente erschwert.

Folgende Konzepte werden in dieser Arbeit angewendet:

1. **Analyse der Orientierung der Moleküle zur Substratunterlage und Ermittlung des Ordnungszustands durch polarisierte UV-Vis-Absorptionsspektroskopie**[99]

2. **Wellenlängenaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzmessungen**
   Die wellenlängenaufgelöste Absorptionsspektroskopie verfolgt das Ziel, die Anregungswellenlänge für die *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektren (P^4PE) festzulegen. Die wellenlängenaufgelöste Fluoreszenz ist zweckdienlich zur Charakterisierung des Emissionsbereiches der Fluoreszenzphotonen für das Experiment der zeitaufgelösten Fluoreszenz. Zudem sollen durch temperaturabhängige Absorptions- und Fluoreszenzmessungen Änderungen der Festkörperenergetik sichtbar gemacht, die jeweiligen Ergebnisse für die verschiedenen Moleküle verglichen und dementsprechend Rückschlüsse auf die Molekülenergetik gezogen werden. Die Messungen finden zwecks Sauerstoff- und Wasserfreiheit unter Hochvakuumbedingungen statt.

3. **Die zeitaufgelöste *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie ($\mathbf{P^4PE}$)**[100]
   In diesem Multiphotonenexperiment werden durch die zeitverzögerten Laser herausgelösten Elektronen mittels eines Photoelektronenspektrometers mit magnetischer Flasche unter Hochvakuumbedingungen analysiert.

[99] Siehe Kapitel 4.2 S. 87 ff.
[100] Siehe Kapitel 4.8 S. 127 ff.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Anregungsprinzip der P^4PE-Spektroskopie.

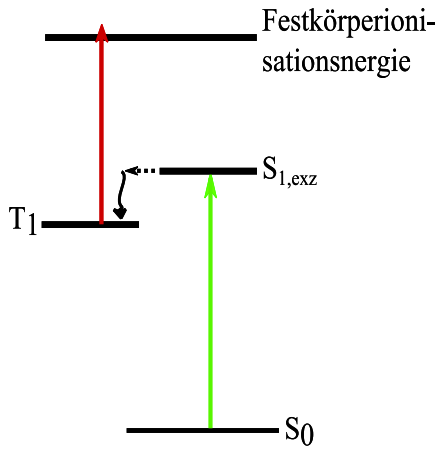


Abbildung 40: Vereinfachtes Anregungsschema für die P^4PE-Spektroskopiean an organischen Chromophorfestkörpern.
Mittels eines „grünen" Photons (Laser 1) wird zunächst ein Elektron in den ersten angeregten exzitonischen Zustand $S_{1,exz.}$ angeregt. Von dort aus relaxiert das Elektron in den ersten angeregten Triplettzustand T_1. Im nächsten Schritt wird durch einen zweiten Laser das Elektron aus dem Festkörper herausgelöst. Man beachte, dass hier selektiv ein Beispiel gewählt wurde, in dem das betreffende Molekül im Festkörper eine hohe Interkombinationsrate und hochliegende Triplettzustände besitzt.

Bei dieser Methode werden nach der Multiphotonenanregung die frei werdenden Elektronen mithilfe eines hohen elektrischen Feldes zum Detektor hin beschleunigt und anschließend detektiert. Dieses Experiment zielt darauf ab, die direkte Wechselwirkung zwischen verschiedenen Laserpulsen und Messungen der Zeitcharakteristik der Photoelektronenemission festzustellen. Diese Bestimmung ist zwingend notwendig, da die Photonenenergie und die Elektronenenergie nicht direkt korreliert sind. Dies ist vermutlich den Energierelaxationen in den Molekülen sowie den Energieverlust-Kollisionen der Elektronen auf dem Weg zur Probenoberfläche geschuldet. Dieses zeitaufgelöste Experiment erlaubt zudem die emittierten Elektronen mittels gemessener Lebensdauerabklingkurven langlebigen molekularen elektronischen Zuständen zuzuordnen. Durch die Limitierung der Zeitauflösung der Laser innerhalb der Arbeitsgruppe von etwa 2,1 ns sind die Experimente auf dicke Schichten mit 50-200 nm und langlebige elektronische molekulare Zustände im unteren Nanosekunden- bis in µs-Bereich fokussiert. Letztere können beispielsweise sein:

- Elektronische dipolverbotene S_1-Zustände
- Triplettzustände
- Isomere photoschaltbare Moleküle

4. **Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie**

   Die Grundlage dieser Methode ist die Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer für verschiedene Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Messungen bilden ein Pendant zur P^4-Spektroskopie um ein zusätzliches Verständnis für schnellere Prozesse elektronischer Zustände zu erhalten, welche Licht emittieren. Mithilfe geeigneter Filter sollte es gelingen unterscheiden zu können, aus welchem elektronischen Zustand z. B. die Fluoreszenzphotonen emittiert werden. Entsprechende elektronische Zustände können S_1,exz.

5. **Laseranregungs-Photoemissionselektronenmikroskopie (Laser-PEEM)**

   Diese Methode ähnelt zunächst dem P^4-Experiment aus Punkt 3. Zusätzlich werden hier magnetische Linsen nach dem Prinzip der magnetischen Flasche als auch ein ortsauflösender Detektor verwendet, um nanometrische Strukturen in Kombination mit Photoelektronen definiert sichtbar machen und untersuchen zu können. Die jeweilige Nanostruktur kann mit Unterstützung eines XYZ-Verstellers abgerastert werden.

4.2 UV-Vis-Spektroskopie mit linear polarisiertem Licht

Die UV-Vis-Spektroskopie mit linear polarisiertem Licht ist eine strukturaufklärende wellenlängenaufgelöste Methode, um die Orientierung und den Ordnungszustand der Moleküle auf einer Substratunterlage zu untersuchen.[101] Dies wird erreicht indem man einen linear polarisierten Lichtstrahl mit der Probe wechselwirken lässt. Sind die Polarisationsrichtung des Lichtes und das Übergangsdipolmoment des angeregten Zustandes eines geordneten Festkörpers konsistent, so wechselwirken diese miteinander. Das Licht wird dann absorbiert und als abgeschwächte Intensität vom Spektrometer aufgezeichnet. Um die exakte Ausrichtung der Moleküle und damit die damit verbundenen Dipolmomente zu bestimmen, wird das Quarzglassubstrat zusätzlich im Winkel zum einfallenden Licht variiert. Die nachfolgende Abbildung soll das Funktionsprinzip der polarisierten UV-Vis-Spektroskopie an organischen Schichten veranschaulichen.

[101] Eine Polarisationsabhängigkeit von dünnen Anthracenkristallen konnte von Ferguson et al. [162] nachgewiesen werden.

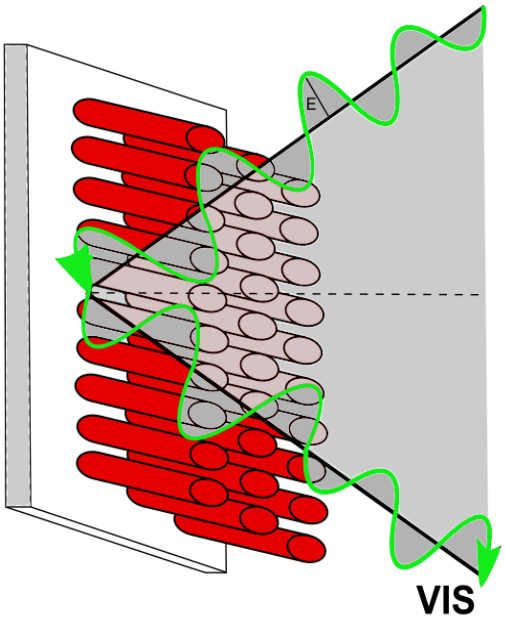


Abbildung 41: Skizziertes Funktionsprinzip der polarisierten UV-Vis-Spektroskopie
Gezeigt werden hier auf dem Glassubstrat stehende Moleküle, wobei diese als rote Stäbchen dargestellt sind. Das mit der Probe bei der Absorptionsmessung wechselwirkende einfallende linear polarisierte und an der Glassubtratoberfläche reflektierte Licht spannt eine (hier grau dargestellte) Ebene auf. Bezogen auf diese Ebene kann der $\vec{\mathbf{E}}$-Feldvektor des Lichtes entweder parallel oder senkrecht gedreht sein. Konkret wird in dieser Abbildung eine parallele Polarisation des Lichts gezeigt. Weitere Erklärung siehe Text in diesem Kapitel.

Die Moleküle besitzen für jeden elektronischen Zustand jeweils ein Übergangsdipolmoment $\hat{\mu}$. Für stäbchenförmige Moleküle (z. B. das α, ω-Dihexylsexithiophen) liegt das Übergangsdipolmoment $\hat{\mu}$ für den ersten angeregten Singulettzustand meist in Richtung der langen Molekülachse (vergleiche Abbildung 43). Trifft nun parallel linear polarisiertes Licht auf die Probe, ist die Wechselwirkung mit dem Moleküls dann ideal, wenn gilt:

Formel 9:

$$\hat{\mu} \parallel \vec{E}_{Laser} = Abs_{max.}$$

Es ist dann eine maximale Absorption zu beobachten. Im zweiten Extrembeispiel ist das einfallende Licht senkrecht zum Übergangsdipolmoment des ersten angeregten Zustandes des Moleküls mit

Formel 10:

$$\boldsymbol{\hat{\mu}} \perp \vec{\boldsymbol{E}}_{Laser} = \boldsymbol{Abs_{min.}}$$

orientiert. Durch die fehlende Wechselwirkung ist die Absorption sehr schwach.

Natürlich gibt es zwischen diesen Extremen auch Zwischenwerte, welche für die Strukturaufklärung jedoch von untergeordneter Bedeutung sind. Ein weiterer Parameter zur Strukturaufklärung mittels UV-Vis-Spektroskopie mithilfe von linear polarisiertem Licht ist das Variieren des Probenwinkels zum einfallenden Lichtstrahl. Liegen die orientierten Moleküle in einem definierten Winkel (≠ 90°) zur Substratoberfläche vor, kann durch das Kippen der Probe der Idealzustand gemäß Formel 5.1.1 herbeigeführt werden und in Form einer Erhöhung der Absorption festgestellt werden.. Durch diesen Parameter kann ein weiterer Aufschluss der Orientierung der Moleküle zur Substratoberfläche erhalten werden. Ist keine Intensitätsänderung über die Winkelvariation zu beobachten, so ist von keiner bevorzugten Orientierung der Moleküle auszugehen. Um diese Methode nutzen zu können, ist das Wissen über die Lage der Dipolübergangsmomente der angeregten Zustände im Molekül von essentieller Bedeutung. Liegen der erste und der zweite angeregte Singulettzustand energetisch nahe zusammen ist keine Strukturauflösung mit dieser Spektroskopiemethode möglich, da die Übergangsdipolmomente dieser beiden elektronischen Zustände senkrecht zueinander liegen. Es kommt daher in jeder Polarisationsrichtung zu einer Wechselwirkung und es sind keine signifikanten Intensitätsänderungen zu beobachten. Dadurch ist in orientierten Schichten keine Aussage möglich. Die Übergangsdipolmomente und die energetischen Lagen der angeregten Zustände der verwendeten Moleküle in dieser Arbeit sind aus der Literatur und aus der eigenen institutseigenen Forschung[102] bekannt. Beispielsweise ist der S_1-Zustand des α-Sexithiophens weitgehend isoliert und dessen Übergangsdipolmoment liegt in Richtung der langen Molekülachse. Die beschriebene Analysetechnik ist somit eine qualifizierte Methode zur Strukturaufklärung von organischen Molekülen auf Substratoberflächen.

4.3 Ergebnisse der polarisierten UV/Vis-Spektroskopie

Die Intention für die nachfolgenden polarisierten Absorptionsmessungen ist eine mögliche Orientierungen der Moleküle und damit einen Ordnungsgrad, exemplarisch für einige präparierte organische Schichten in dieser Arbeit nachzuweisen. Die Methode und der theoretische Hintergrund sind im vorhergehenden Kapitel 4.2 beschrieben. Die Molekulare Voraussetzung für das Gelingen dieser Messung ist eine klar definierte Richtung des Übergangsdipolmomentes des ersten angeregten Singulettzustandes.

Die Messungen fanden an einem Zweistrahlgerät und damit als Differenzmessung statt. Zusätzlich wurden auch Leermessungen mithilfe von reinen Quarzgläsern ebenfalls als Differenzmessung durchgeführt. Diese beinhalten gerätespezifische Fehler des Photospektrometers

[102] Vgl. Kapitel 5 „Die Molekülsysteme“ S. 68.

als auch materialspezifische Fehler der verwendeten Quarzgläser. Ebenfalls wurden durch diese Differenzmessungen Unterschiede zwischen parallelem und senkrechtem Lichteinfall eliminiert. Die Spektren der Leermessungen wurden anschließend von den Molekülabsorptionsspektren subtrahiert. Bei der Interpretation der nachfolgenden Spektren über die Intensitätsverluste, muss ebenfalls der Einfallswinkel zur Probe berücksichtigt werden. Dabei ergibt sich für eine Probenorientierung unter 45° zum einfallenden Lichtstrahl, bedingt durch die größere Weglänge des einfallenden Lichtstrahls durch das aufgedampfte Material, ein Intensitätsverlust mit dem Faktor $\sqrt{2}$ im Vergleich zur Probenorientierung unter 0°. Dies muss bei der Betrachtung der Spektren berücksichtigt werden. Ein weiterer beachtenswerter Aspekt ist, dass sich bei einer Orientierung der Probe zum einfallenden Lichtstrahl unter 0° eine Superposition von Verlust und Reflektion ergibt. Das bedeutet, dass ein Teil des einfallenden und des reflektierten Strahls zusammenfallen und somit keine Ebene definiert ist.[103] Es ist also in dieser Probenanordnung keine Aussage über eine parallele oder senkrechte Orientierung der Moleküle möglich. Nachfolgend sollen nun die aufgenommen Spektren betrachtet und interpretiert werden.

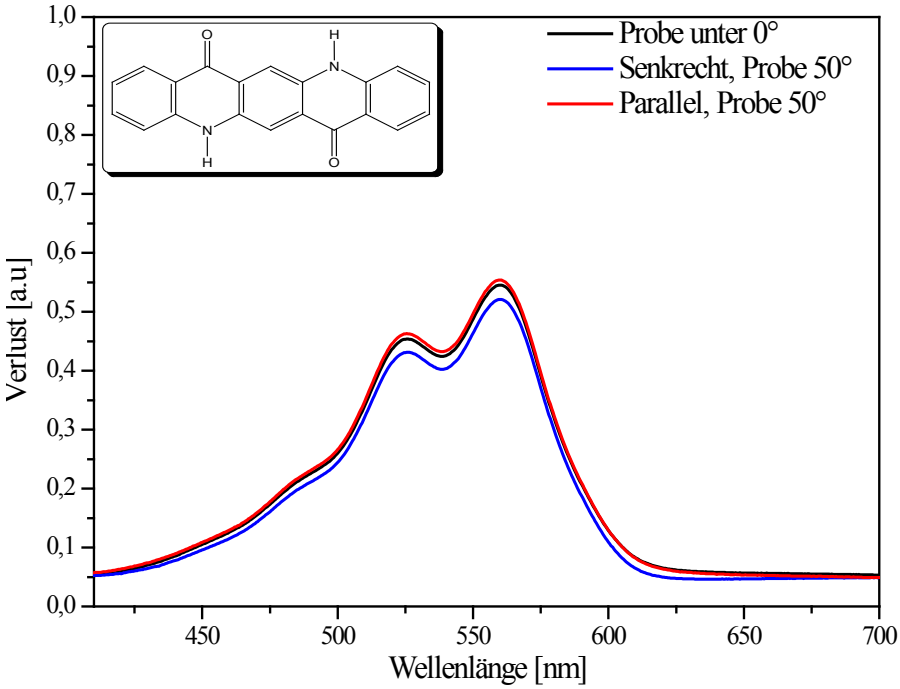


Abbildung 42: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 75 nm γ-Chinacridonschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zu einer Ebene aufgespannt.
Zusätzlich werden auch die verschiedenen Winkel des Quarzglassubstrates zum einfallenden Licht variiert. Weitere Erklärung siehe Text.

[103] Vgl. Abbildung 41 S. 121.

Wie diesem Spektren zu entnehmen ist, lässt sich keine Vorzugsrichtung der Moleküle auf dem Glassubstrat nachweisen. Über den Ordnungszustand der Probe lässt sich daher keine Aussage treffen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die drei Kurven trotz der längeren Weglänge der Probe unter einem gekippten Winkel einen ähnlichen Intensitätsverlust aufweisen.

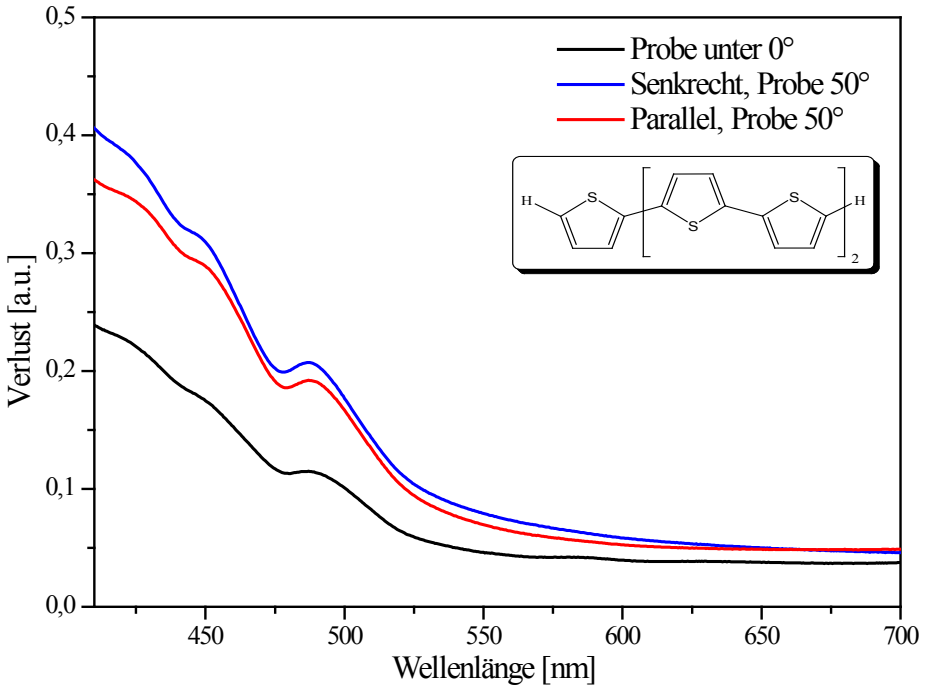


Abbildung 43: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 130 nm α-Quinquethiophenschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zur Ebene aufgespannt.
Weitere Erklärung siehe Text.

Zusätzlich werden auch die verschiedenen Winkel des Quarzglassubstrates zum einfallenden Licht variiert. Unter Berücksichtigung des $\sqrt{2}$-Faktors für die Probenanordnung unter 50° ist diesem Spektrum zu entnehmen, dass über die Vorzugsrichtung der Moleküle auf dem Quarzglassubtrat keine Aussage getroffen werden kann. Durch Horowitz et. al ist mittels IR-Spektroskopie am α-5T bekannt [82], dass sich das Übergangsdipolmoment des S_0-S_1 Überganges parallel zur langen Achse des Moleküls befindet.

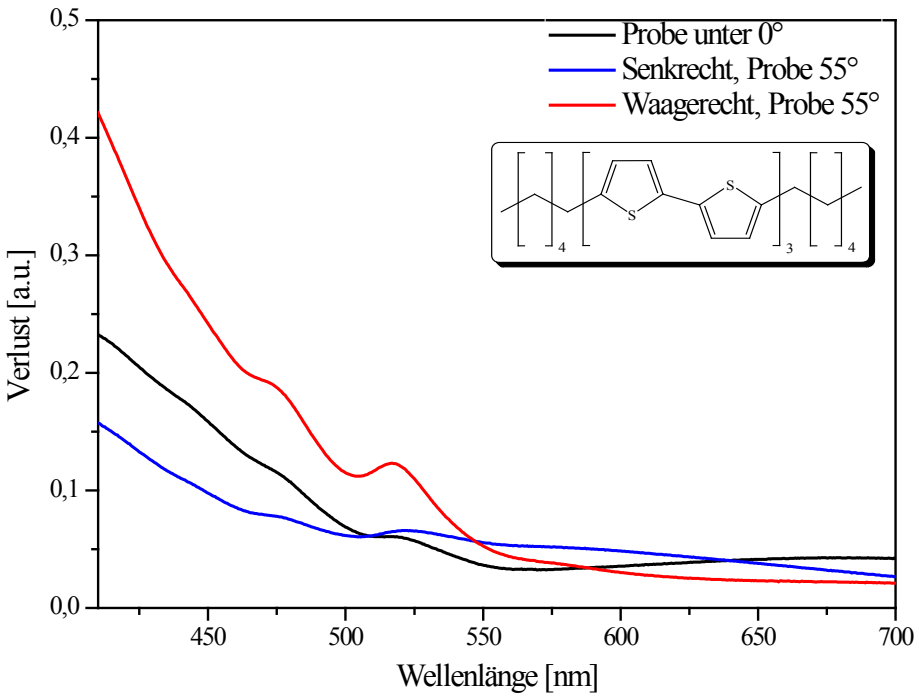


Abbildung 44: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 200 nm α-ω-Dihexyl-sexithiophenschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zur Ebene aufgespannt.
Zusätzlich werden auch die verschiedenen Winkel des Quarzglassubstrates zum einfallenden Licht variiert. Weitere Erklärung siehe Text.

Durch Horowitz et. al ist bekannt [82], dass im α-6T das Übergangsdipolmoment des S_0-S_1 Überganges entlang der langen Molekülachse ausgerichtet ist. Durch den Vergleich der Absorptionskurven ist diesem Spektrum zu entnehmen, dass die Moleküle diagonal stehend auf dem Quarzglassubtrat angeordnet. Dies wird insbesondere durch das gegeneinander abwägen der Absorptionen der Proben unter 55° deutlich. Auffällig in diesem Spektrum ist die Bande bei 518 nm, welche im UV/Vis-Spektrum in Abbildung 62[104] nicht zu finden ist. Es stellt sich hier die Frage nach einem möglichen c*harge-transfer*-Zustand.

Zusammengefasst kann für das α,ω-DH6T die Aussage getroffen werden, dass diese Molekülschichten mehrheitlich schräg stehend auf das Glassubstrat vorliegen. Für das α-5T und das Chinacridon hingegen können keine Aussagen über den Ordnungsgrad getroffen werden. Ein möglicher Grund dafür könnte bspw. sein, dass die energetischen Lagen des S_1- und des S_2-Zustands sich sehr dicht beieinander befinden und deren Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen.[105] Dann ist eine Differenzierung der Molekülorientierungen in der Schicht nicht mehr möglich und die polarisierte Absorptionsspektroskopie gelangt bei solchen Molekülen an ihre Grenzen.

---

[104] S. 142.

[105] Das bedeutet, der eine Zustand hat eine Polarisation in Längsrichtung und der andere in Querrichtung des Moleküls.

4.4 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie dient dem Zweck, die optischen Übergänge der Chromophore im Festkörper und in charakterisieren zu können. Dabei werden Valenzelektronen durch die Absorption von Licht $h \cdot \nu$ geeigneter Wellenlänge aus dem Grundzustand S_0 in angeregte elektronische Zustände angerregt. Die absorbierte Wellenlänge des Lichtes entspricht dem jeweiligen Energieunterschied der beteiligten elektronischen Niveaus. Da es sich bei der Absorptionsspektroskopie um eine Standardmethode handelt, soll an dieser Stelle dem Leser für ausführlichere theoretische Grundlagen die Literaturstellen [66, 163] empfohlen werden.

Mithilfe dieser Untersuchungsmethode sollen zwei Ziele verfolgt werden. Zunächst sollen die optimalen Anregungswellenlängen für die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen und die *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie (P^4PE) ermittelt werden. Zudem soll mit dieser Methode, über die Form, Lage und Anzahl der Banden, Rückschlüsse über die jeweilige vorliegende Molekülenergetik gezogen werden. Dies geschieht durch den direkten Vergleich der Absorptionsspektren derselben Moleküle sowohl im Lösungsmittel als auch im Festkörper oder dem Vergleich zu anderen Moleküle innerhalb einer Substanzklasse.

Nachstehend wird nun die Durchführung der angewandten Methode kurz skizziert. Die Charakterisierung der optischen Übergänge erfolgt am Zweistrahlspektralphotometer der Firma Varian (Modell Cary 300) und einer Xenon-Lampe als Anregungsquelle. Mit diesem Gerät werden sowohl Chromophore in Lösung als auch Festköperproben untersucht. Der zu betrachtende Spektralbereich für die **Chromophore in Lösung** erstreckt sich von 300 - 800 nm. Die Untersuchungen erfolgen bei Raumtemperatur in Quarzmikroküvetten mit einer Dicke von einem Zentimeter. Zu diesem Zweck werden ausschließlich Lösungsmittel mit spektroskopischem Reinheitsgrad verwendet, welche gleichzeitig auch als Referenz dienten.

Die **Festköper** wurden entweder als Schicht[106] oder als organischer Kristall auf Quarzgläsern präpariert. Der betrachtete Spektralbereich erstreckte sich nach eingehenden Voruntersuchungen von 350 – 800 nm, wobei die Quarzgläser senkrecht zum einfallenden Strahl positioniert wurden. Für die Referenzmessung wurde ein zweites Quarzglas zunächst aus derselben Charge herangezogen. Von diesen ausgewerteten Absorptionsspektren wurde zudem eine vorher durchgeführte Leermessung subtrahiert. Zu diesem Zweck positionierte man jeweils ein reines Quarzglas in den Proben- und in den Referenzstrahl, um systematische Gerätefehler

[106] Siehe Kapitel Probenpräparation von Schichten und Kristallen.

kompensieren zu können. Diese Maßnahme war notwendig, weil durch die geringen Schichtdicken und Lösungskonzentrationen der Gerätefehler enorm ins Gewicht fiel. Die Leermessungen wurden auch für die Quarzküvetten vollzogen. Mit diesem Protokoll erhielt man ein reines Probenspektrum, bei dem die Absorption gegen die Wellenlänge aufgetragen ist.

4.5 Wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im Festkörper

Unter Fluoreszenz wird im Festkörper - nach vorheriger thermischer Relaxation - der strahlende Übergang durch spontane Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des niedrigsten angeregten Singulettzustandes in den Singulettgrundzustand S_0 bezeichnet. Der niedrigste angeregte Zustand kann entweder der unterste exzitonische S_1-Zustand oder ein intermolekularer *charge-transfer*-Zustand sein. Dies hängt insbesondere vom Molekül und seiner Festkörperenergetik ab.[107] Um aufklären zu können, ob und aus welchem dieser Zustände Fluoreszenz beobachtet werden kann, bietet sich die wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie ergänzend zur zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie an. Sollte der *charge-transfer*-Zustand den energetisch niedrigsten angeregten Zustand im Festkörper sein, wird erwartet, dass dieser stark bathochrom gegenüber einer zu erwartenden Fluoreszenzbande aus dem $S_{1,exz.}$-Zustand verschoben ist. Aus diesem Umstand resultiert eine Abweichung von der *mirror image rule* und die Absorptions- und Fluoreszenzspektren verhalten sich nicht mehr spiegelsymmetrisch.

Die wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie stellt eine für die Festkörperphysik sehr sensible Methode dar, wobei durch Reabsorptions- und Streulichteffekte im Festkörper die Nachweisempfindlichkeit und die Quantenausbeute einschränken.[108] Deshalb ist eine quantitative Angabe der Quantenausbeute sehr schwierig und wurde hier nicht gemacht. Charakteristische Aussagen sind daher nur über die Struktur und Lage der Banden realisierbar. Darüber hinaus soll mit dieser Methode auch untersucht werden, ob eine Temperaturabhängigkeit der Photophysik im Festkörper besteht. Es wird deshalb erwartet, dass mit der Abnahme der Temperatur die Schwingungen langsam ausgefroren werden und die sogenannten heißen Banden wegfallen. Die Spektren sollten hierdurch besser aufgelöst sein und eine Feinstruktur der observierten Fluoreszenzbanden ausbilden. Zudem erwartet man langsamere nicht strahlende Raten und mehr Fluoreszenz.

---

[107] Vgl. Kapitel 2.6 „ Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. charge-transfer)“ S. 34.

[108] Über den Reabsorptionseffekt an Anthracen-und Tetracenkristallen berichteten Gliński et al. [164] im Jahre 1980.

Nachfolgend gezeigt sind der Versuchsaufbau- und die Versuchsdurchführung der angewandten Methode:

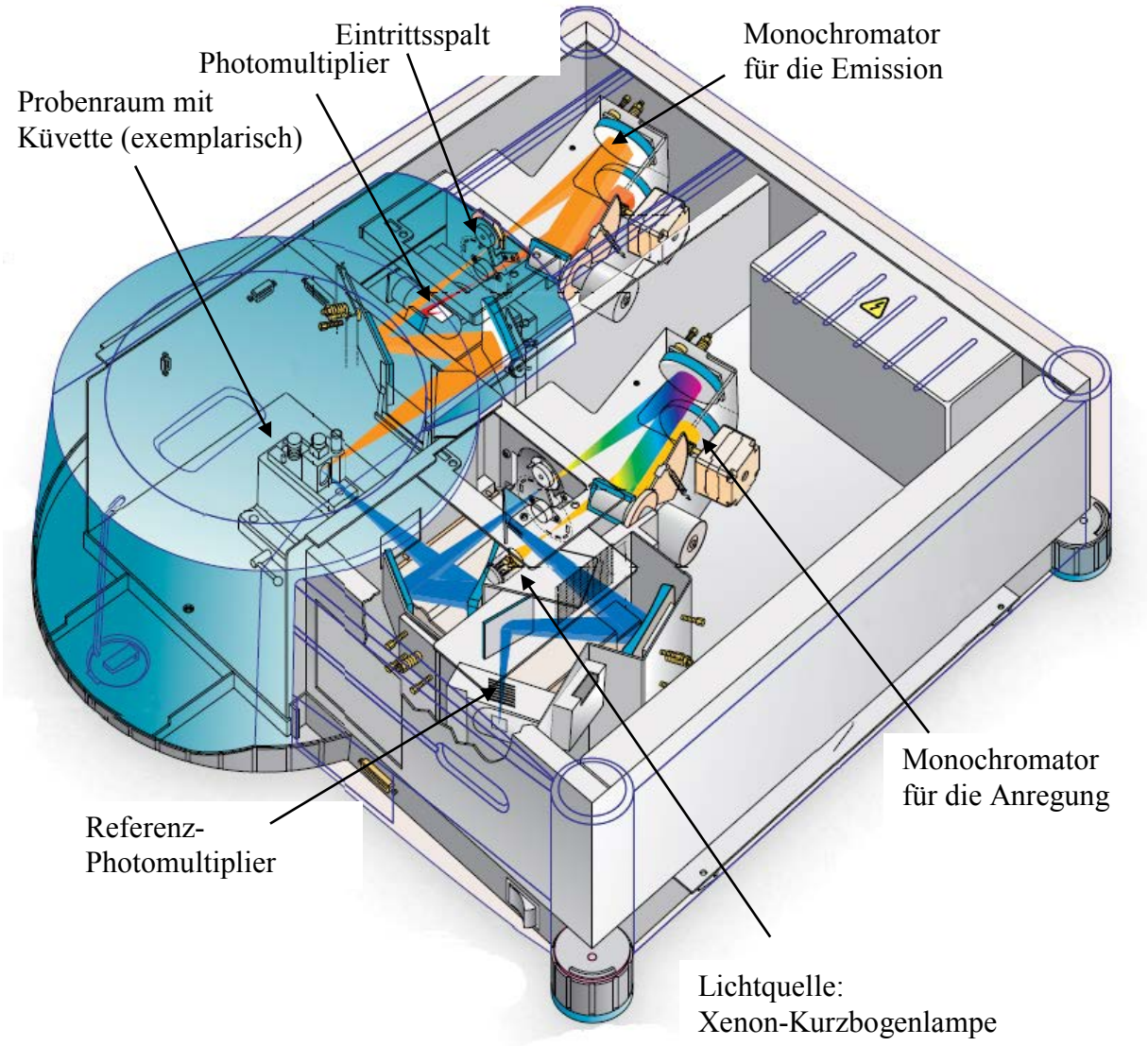


Abbildung 45: Das kommerzielle Fluoreszenz-Spektrometer Varian Cary-Eclipse [165]

Das Cary Eclipse ist ein Fluoreszenzspektrometer aus dem Hause Varian. Es bietet die Möglichkeit, neben der Fluoreszenz auch Phosphorenz und Bio- bzw. Chemie-Lumineszenz wellenlängenaufgelöst vom ultravioletten Spektralbereich bis in den nahen Infrarotbereich empfindlichen Photomultiplier messen zu können. Diese sehr gute Empfindlichkeit und das gute Signal-zu-Rausch-Verhältnis über den gesamten Spektralbereich des Gerätes ist durch eine Kombination von einer starken Xenon-Kurzbogenlampe mit Schwarzschild-Optik, Gittern mit optimalen Intensitätswinkeln sowie vergüteten Optiken möglich. Die Schwarzschild-Optik bietet die wichtige Möglichkeit, anders als bei den Fluoreszenzlebensdauermessungen mit der anderen selbstaufgebauten Fluoreszenzapparatur selbst bei geöffnetem Gerät und Raumlicht Messungen ohne Störungen durchführen zu können. [165]

Die Proben werden in einem selbstkonzipierten Vakuumrezipienten mit integriertem Kaltkopf untersucht, um Fluoreszenzlöschungseffekte mittels Singulettsauerstoff unterbinden und Tieftemperaturmessungen durchführen zu können. Der Vakuumrezipient kann auf einer Schiene in die Apparatur hinein- und herausgefahren werden. Die Probenanordnung beträgt in etwa 45° zum einfallenden Strahl. Der Probenwinkel wird so optimiert, dass zum einen möglichst wenig Streulicht der Anregungswellenlänge auf den Detektor trifft und zum anderen das Emissionssignal maximal ist. Der Basisdruck im Vakuumrezipienten beträgt in etwa 10^{-6} mbar. Die Proben werden bei Raumtemperatur und bei 30 K spektroskopiert.
Die Detektionsempfindlichkeit kann infolge der Variation der Anregungsfläche mittels Strahlgrößenänderung und durch die Erhöhung der Detektorempfindlichkeit verändert werden. Eine Erhöhung der Detektionsempfindlichkeit führt jedoch zu einer Beeinträchtigung der Auflösungsqualität.

4.6 Wellenlängenaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren der untersuchten Substanzen im Lösungsmittel

Aufgrund der Tatsache das Informationen über die Lagen der elektronischen Zustände aus der Gasphasenspektroskopie für die Chinacridonderivate nicht zur Verfügung stehen, sollen die wellenlängenaufgelösten Absorptions- und Fluorszenzspektren dazu beitragen Anhaltspunkte für die fehlenden Daten zu bekommen und Verschiebungen im Festkörper zu analysieren. Auch eventuelle spektroskopische Besonderheiten der Thiophenderivate in DCM werden im Vergleich zu den Thiophenfestkörpern diskutiert. Neben der Lage ist auch die Form und Substruktur der Absorption- und Emissionsbanden von Interesse. Vergleicht man Absorptionsspektren von Lösungen mit Festkörperspektren oder denen aus der Gasphase so ist eine Verbreiterung[109] der Schwingungsstruktur bis hin zum Verfließen zu einer Bande zu beobachten. Bekannte Ursachen für die Spektrenverbreiterung sind:

- Durch die Anregung in verschiedene Schwingungszustände eines elektronischen Niveaus (Frank-Condon-Faktoren) und deren Überlagerung
- Die sogenannte Stoßverbreiterung durch Stöße der Chromophore mit den Lösungsmittelmolekülen, die eine Lebensdauerverkürzung verursachen
- Zeitlich fluktuierender Wasserstoffbrückenbindungen in protischen Lösungsmitteln
- Durch die Wechselwirkung permanenter und induzierter Dipole mit polaren fluktuierenden Lösungsmittelmolekülen

[109] Vgl. Abbildung 2 „ Schwingungsstrukturen der n → n*-Absorption von 1,2,4,5-Tetrazin[7] mit *hot bands*“ S. 17.

Weiterhin typisch für Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Substanz ist, dass sich Absorptions- und Emissionsspektren wie Bild- und Spiegelbild verhalten und damit der sogenannten *mirror-image-rule* folgen. Das nachfolgende Schema veranschaulicht die Entstehung der Spiegelbildsymmetrie für die Absorptions- und Emissionsspektren einer Substanz.

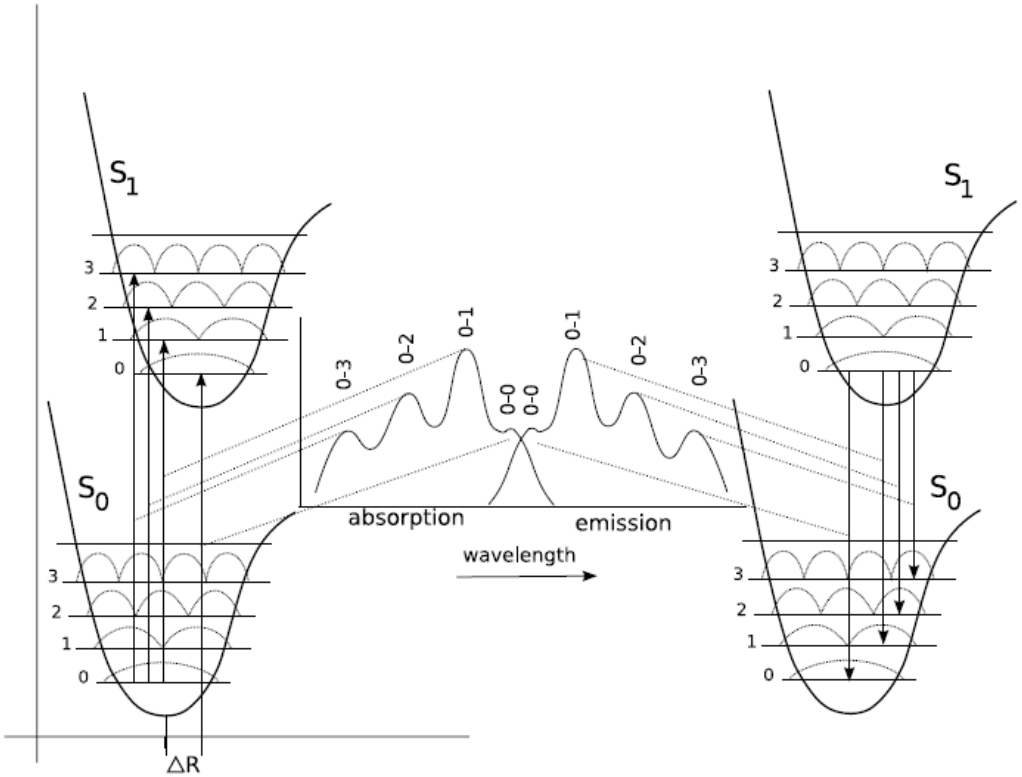


Abbildung 46: Dieses Schema zeigt die möglichen Übergänge für unterschiedliche Schwingungsniveaus im jeweiligen Absorptions- und Emissionsspektrum.[110]
Die Ausgangssituation ist, dass der erste angeregte Zustand gegenüber dem Grundzustand verschoben ist. Beachte, dass dieses Schema nur die $\mathbf{S_0 \rightarrow S_1}$ Übergänge und umgekehrt zeigt. Höhere liegende angeregte Zustände werden der Einfachheit halber hier nicht dargestellt. Weitere Erklä

Wie diesem Schema zu entnehmen ist, ist die emittierte Strahlung bathochrom gegenüber der absorbierten Strahlung verschoben. Dieses zu beobachtende Ergebnis resultiert aus dem Sachverhalt, dass nach Anregung in die höheren Schwingungszustände des S_1-Zustands zunächst eine Schwingungsrelaxation bis in den Schwingungsgrundzustand des S_1 erfolgt. Dieser Prozess führt zu einem Energieverlust gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge. Nach Kasha´s Regel erfolgt anschließend eine spontane Emission aus dem Grundzustand des S_1 in die Schwingungszustände des S_0 Grundzustands.

Abweichungen von der *mirror-image-rule* sind zu beobachten, wenn folgende Situationen auftreten:

[110] Entnommen aus Pope et al. [166].

- Es liegt ein tiefer liegender *charge-transfer*-Zustand vor (z.B. bei einer Komplexbildung im Lösungsmittel)
- Es gibt starke Solvatationsdynamikeffekte (Wechselwirkung Molekül ↔ Lsgm.)[111]
- Reabsorptionseffekte (z. B. durch das Lösungsmittel oder den Kristall)
- Falls eine Aggregation der gelösten Substanz vorliegt, können J- und H-Aggregateffekte auftreten. Liegt eine H-Aggregation vor und wird in die höchste Bande angeregt, erfolgt danach bspw. eine Relaxation in den tieferen Zustand. Aus diesem kann dann eine bathochrom verschobene Fluoreszenz beobachtet werden.

4.6.1 Lösungsmittelspektren der Thiophenderivate in Dichlormethan (DCM)

Die Absorptionsspektren der Thiophenderivate in Lösung wurden aufgrund ihrer generell sehr geringen Löslichkeit, die mit der Kettenlänge abnimmt [168], als gesättigte Lösungen angesetzt und der Überschuss abfiltriert. Man kennt folglich die Konzentration nicht, jedoch sind die relativen Übergangsmomente und Fluoreszenzquantenausbeuten bekannt. [168] In DCM zeigen die Thiophenderivate generell zwei Absorptionsmaxima, wobei in den Abbildungen nur das Absorptionsmaximum des sichtbaren Bereiches in den Absorptionsspektren gezeigt wird. Lediglich die Lage und Form der ersten Absorption- und der Fluoreszenzbanden ist für spätere Diskussionen von Interesse. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich können den $\pi \rightarrow \pi^*$-Banden des gesamten delokalisierten π-Systems des jeweiligen Chromophors zugeordnet werden, während die Bande im ultravioletten Wellenlängenbereich um 250 nm dem $n \rightarrow \pi^*$ Übergang des Schwefelheteroatoms zugeordnet werden kann. Wie erwartet nimmt mit der Größe des delokalisierten π-Systems die bathochrome Verschiebung zu. Während die Bande des Schwefels sich nur geringfügig ändert. Daher wird diese hier nicht weiter ausgewertet, weil sie für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente bzw. deren Ergebnisse nicht relevant ist. Die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der gelösten Thiophenderivate ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Absorptionen des Grundzustands und die Emission aus dem S_1 verhalten sich in guter Näherung wie Bild und Spiegelbild und folgen damit der *mirror image rule*. Das liegt daran, dass die α-nT-Moleküle und das α, ω-Dihexylsexithiophen unpolar sind. Aufgrund der Tatsache, dass das Lösungsmittel DCM ebenfalls unpolar ist, sind in den nachfolgenden Lösungsmittelspektren relativ schmale Banden zu beobachten.

[111] Bspw. bathochrome Verschiebungen durch Wasserstoffbrücken wie im Indol-Wasser-Clustern. Vgl. Schiedt [167]

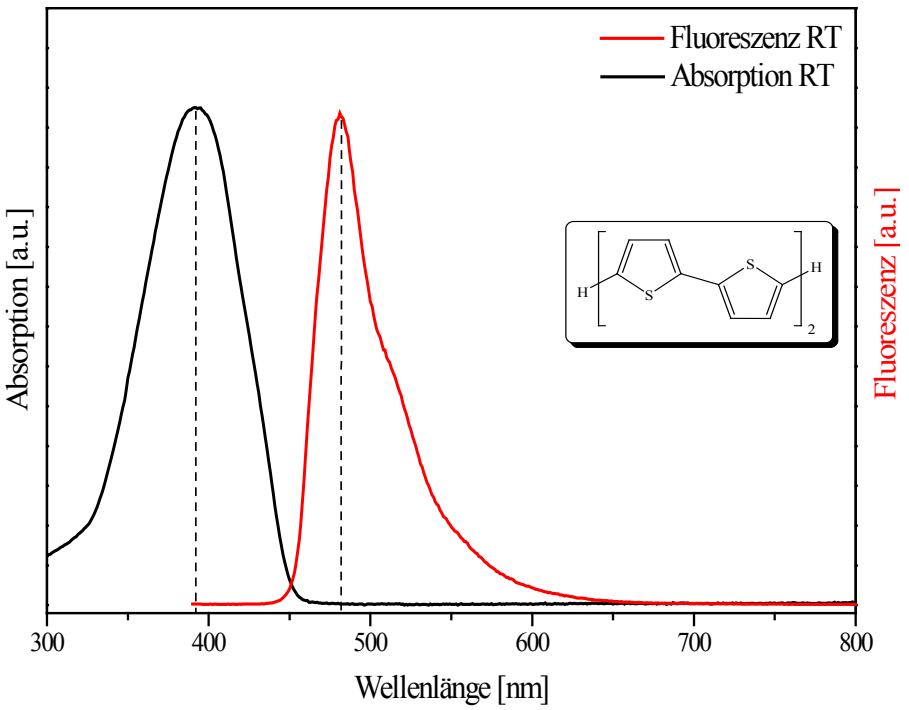


Abbildung 47: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **α-4T in Dichlormethan** (DCM) bei Raumtemperatur RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 390 nm.

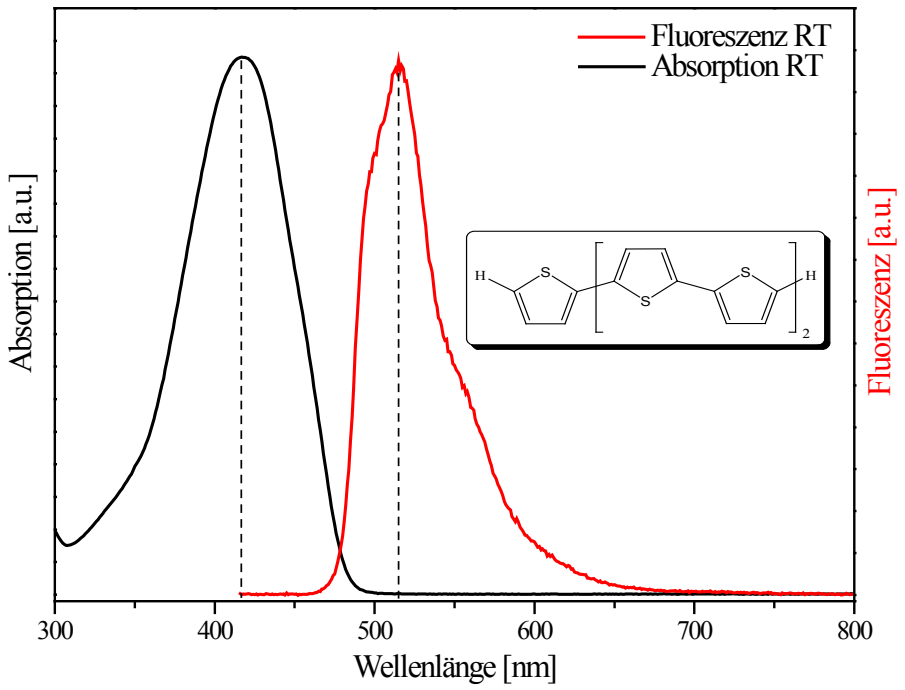


Abbildung 48: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **α-5T in DCM** bei RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 416 nm.

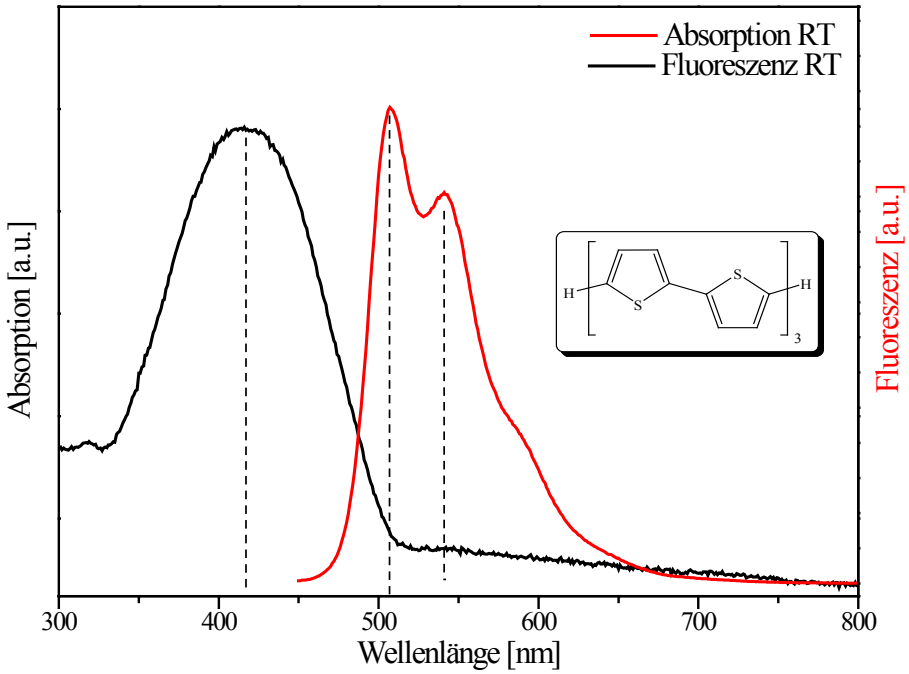


Abbildung 49: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **α-6T in DCM** bei RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 432 nm. Erklärung siehe Text.

In diesem Spektrum sind m Vergleich zu den anderen Absorptionspektren zwei Besonderheiten zu beobachten. Erstens ist die Absorptionsbande eindeutig breiter als in den anderen Spektren der Thiophenderivate. Zweitens ist ein lang auslaufender Absorptionsfuß in einem Wellenlängenbereich zwischen 500 nm bis 600 nm erkennbar. Es stellt sich die Frage ob in der Lösung Multimere vorliegen.

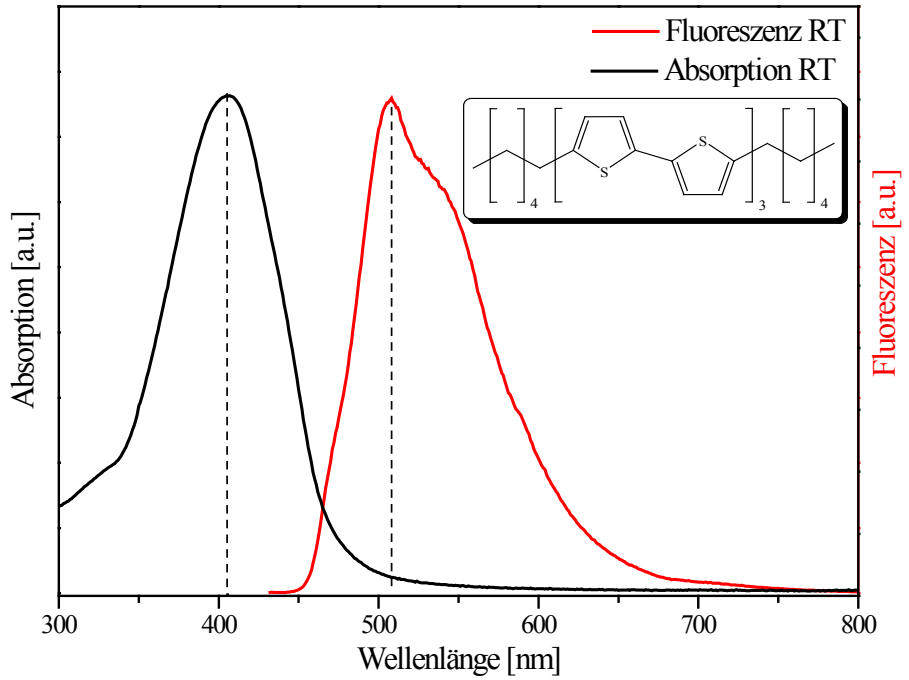


Abbildung 50: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **α,ω-DH6T in DCM** bei RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 432 nm.

Tabelle 4: Maximalwerte der Absorptions – und Emissionsspektren der Thiophenderivate im DCM

Substanz	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [nm]	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [eV]	Emiss. λmax [nm]	Emiss. λmax [eV]
α-4T	392	3,16	481	2,58
α-5T	416	2,98	514	2,41
α-6T	417	2,97	507 (541)	2,45 (2,29)
α, ω-DH6T	405	3,06	508	2,44

Wie nicht anders zu erwarten, werden mit der Zunahme der Kettenlänge der α-Oligothiophene und der damit verbundenen Vergrößerung des delokalisierten π-Systems die dazugehörigen Absorptionsspektren bathochrom verschoben. Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit der Literatur. [112] Führt man gedanklich die Kettenlänge und die damit verbundene Lage der Absorptionsbanden fort, so erkennt man eine systematische bathochrome Verschiebung. Auch scheint der mit der Kettenlänge der Thiophenderivate über den Delokalisationseffekt verbundene Energiegewinn einem festen Wert entgegen zu konvergieren. Die Lage des Absorptionsmaximums des α, ω-DH6T reiht sich zwischen dem des α-4T und des α-5T ein. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Hexylseitenketten sterisch die Wechselwirkung zu den Lösungsmittelmolekülen verhindert. Besonders beachtenswert sind die fast identischen Lagen der Fluoreszenzbanden des α-6T und des α, ω-DH6T. Diese reihen sich bemerkenswerterweise zwischen dem α-4T und dem α-5T ein und kann an dieser Stelle nicht erklärt werden.. Die fast identischen Lagen der Fluoreszenzbanden des α-6T und des α, ω-DH6T resultieren vermutlich aus dem ähnlichen strukturellen Molekülaufbau, der sich lediglich durch die Hexylseitenketten unterscheidet. Diese sollten kaum Einfluss auf die Molekülenergetik nehmen.

[112] Dies ist aus Absorptionsmessungen an α-Oligothiophenderivaten in Dioxan bekannt. Vgl. hierzu die Veröffentlichung der Forschungsgruppe um Rentsch [169].

4.6.2 Lösungsmittelspektren der Chinacridonderivate in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dichlormethan (DCM)

In diesem Kapitel werden die absorptionsspektroskopischen Ergebnisse der Chinacridonderivate im Lösungsmittel vorgestellt. Das Chinacridon und das Dimethylchinacridon sind nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Schwefelsäure löslich. Durch den Vergleich der Lagen der Absorptionsbanden der nachfolgenden Absorptionsspektren im polaren Lösungsmittel DMSO und im weniger polaren dadurch nicht idealen Lösungsmittel DCM für die Chinacridonderivate, sollen Rückschlüsse auf das Vorliegen von eher Einzelmoleküleigenschaften oder die Folgen einer Agglomeratbildung im jeweils gewählten Lösungsmittel gezogen werden. Im späteren Verlauf dieser Arbeit werden die Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen mit den Festkörperspektren im Kapitel 4.7.2.[113] verglichen und diskutiert.

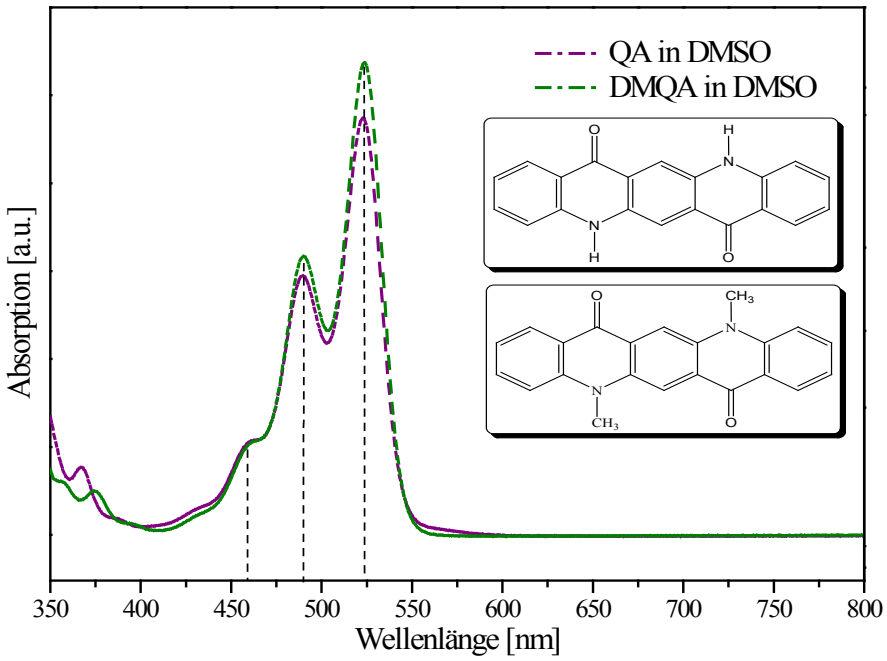


Abbildung 51: Vergleich zweier Absorptionspektren von **QA** und **DMQA** jeweils als **DMSO-Lösung** ($9{,}8 * 10^{-5}$mol/l) bei RT.

Die Hauptabsorptionsmaxima von Chinacridon und *N.N′*-Dimethylchinacridon (vergleiche Tabelle 6) gelöst in DMSO sind den Erwartungen entsprechend beinahe identisch. Diese Erwartung basiert auf der Annahme, dass die Methylfunktion nur einen sehr geringfügigen Einfluss auf die Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang hat. In polaren Lösungsmitteln (z. B. Dimethylsulfoxid (DMSO)), die geeignet sind starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubil-

[113] Siehe S.118 ff.

den, sind bei geringen Chinacridonkonzentrationen vermutlich nur Monomere vorhanden. Zudem werden aufgrund der Methylgruppen an der Aminofunktion dem Dimethylchinacridon generell eher Einzelmoleküleigenschaften zugesprochen, weil eine Aggregatbildung erheblich erschwert wird. D. h. die exzitonische Resonanzwechselwirkung gibt es mangels fehlender Aggregation nicht. Deshalb wird die Ähnlichkeit im Chinacridon- und Dimethylchinacridon-monomer sichtbar, was man auch anhand der vergleichbaren Schwingungsstruktur und der Absorptionskante im sichtbaren Bereich sieht. Der Effekt der Methylgruppen auf die S_0-S_1-Differenz ist also minimal.

Tabelle 5: Maximalwerte der Absorptionsspektren der Chinacridonderivate im DMSO

Substanz	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [nm]	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [eV]
QA	523	2,37
	489,5	2,478
	459	2,70
DMQA	523,5	2,368
	490	2,53
	459,5	2,698

Wie oben beschrieben sind die Lagen der Banden des QA und DMQA in einer DMSO-Lösung nur geringfügige anders. Deshalb kann hier im Vergleich zu den Lösungen der Chinacridonderivate in DCM[114] der Schluss gezogen werden, dass in DMSO fast ausschließlich vereinzelte Moleküle im Lösemittel vorliegen. D. h. für QA kann je nach Wahl des Lösemittels eine Aggregatbildung gefördert werden. Dies ist dann durch einen Farbumschlag (im Spektrum oder durch einen optischen Vergleich der Proben) ähnlich dem im Festkörper ersichtlich.[115]

[114] Vgl. Tabelle 5: Maximalwerte der Absorptions- und Emissionsspektren der Chinacridonderivate im DCM S. 106.
[115] Vgl. hierzu Abbildung 53 S.104 und Abbildung 37: Ergebnis der Chinacridonkristallzucht S. 95.

Abbildung 52: Optischer Vergleich zweier Lösungen von Chinaridon QA (links) und DMQA (rechts) in DMSO mit einer Konzentration jeweils von $9{,}8 * 10^{-5}$mol/l bei RT.

D. h. liegen die Moleküle in den Proben vereinzelt vor, so sind beide Proben gleichfarbig. Betrachtet man jedoch eine Lösung von Chinacridon in Dichlormethan (DCM) dann sieht man eine deutliche bathochrome Verschiebung der QA-Lösung zu den Lösungen der Chinacridonderivate in DMSO.

Abbildung 53: Optischer Vergleich zweier Lösungen von Chinaridon QA (links) und DMQA (rechts) in Dichlormethan (DCM) mit einer Konzentration jeweils von $9{,}8 * 10^{-5}$ mol/L.
Das Chinacridon in Lösung liegt als Nanoaggregat vor.

Man könnte annehmen, das sich in diesem Fall um einen klassischen Solvatationseffekt handelt und Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel für diese bathochrome Verschiebung verantwortlich sind. Dem ist aber nicht so. Ursächlich für den beobachteten Effekt ist, dass DCM nicht polar genug ist, um mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Chinacridonmolekülen zu konkurrieren. Dies führt zu einer Festköperbildung im nanometrischen Maßstab im Lösungsmittel – einer sogenannten Agglomeratbildung. Es kommt hier-

durch wieder die exzitonische Kopplung im ersten angeregten Singulett-Zustand zum Tragen. Dies sieht man auch sehr deutlich im optischen Vergleich[116] und im Vergleich der Absorptionspektren der 500 nm dicken Chinacridonschicht mit den Lösungsmittelabsorptionsspektren von Chinacridon in DMSO[117]. Daher kann man vermuten, dass die Aggregatbildung durch das polare Lösungsmittel DMSO im Chinacridon mehrheitlich ausgeschlossen werden kann und es gibt keine exzitonische Kopplung die eine Verschiebung verursachen könnte. Im *N,N'*-Dimethylchinacridon hingegen ist eine Wasserstoffbrückenbindung durch die Blockierung der Aminfunktion mittels Permethylierung ausgeschlossen. Exzitonische Effekte und Aggregatbildung fehlen also.

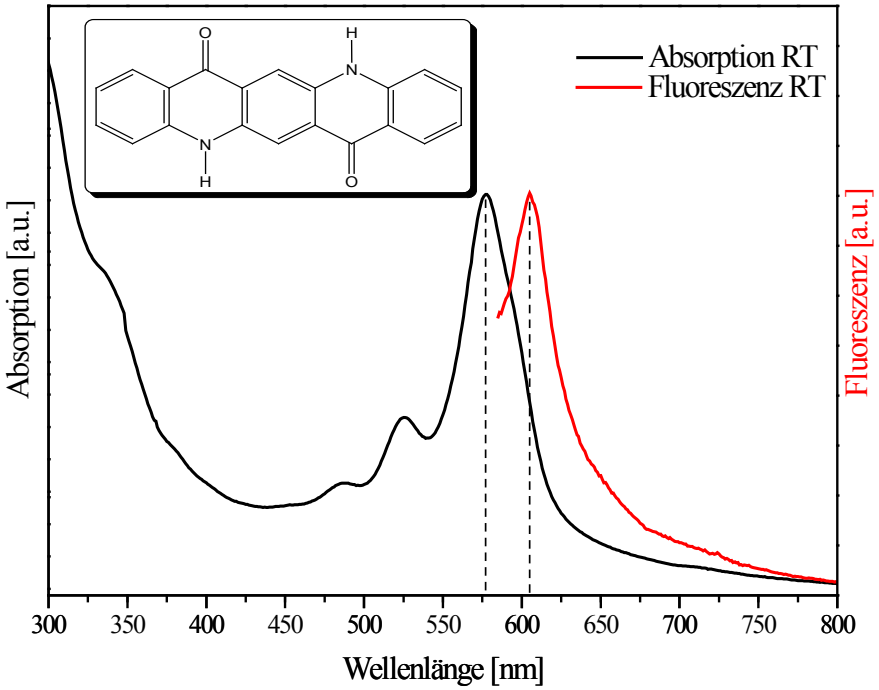


Abbildung 54: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von QA in DCM bei RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 525 nm. Erklärung siehe Text.

Besonders beachtenswert ist der kleine Wellenlängenunterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum und der dadurch bedingte starke Überlapp der Banden, insbesondere im Vergleich zu den im nächsten Kapitel 4.7 folgenden Festkörperspektren.

[116] Vgl. Abbildung 53.
[117] Vgl. Abbildung 69.

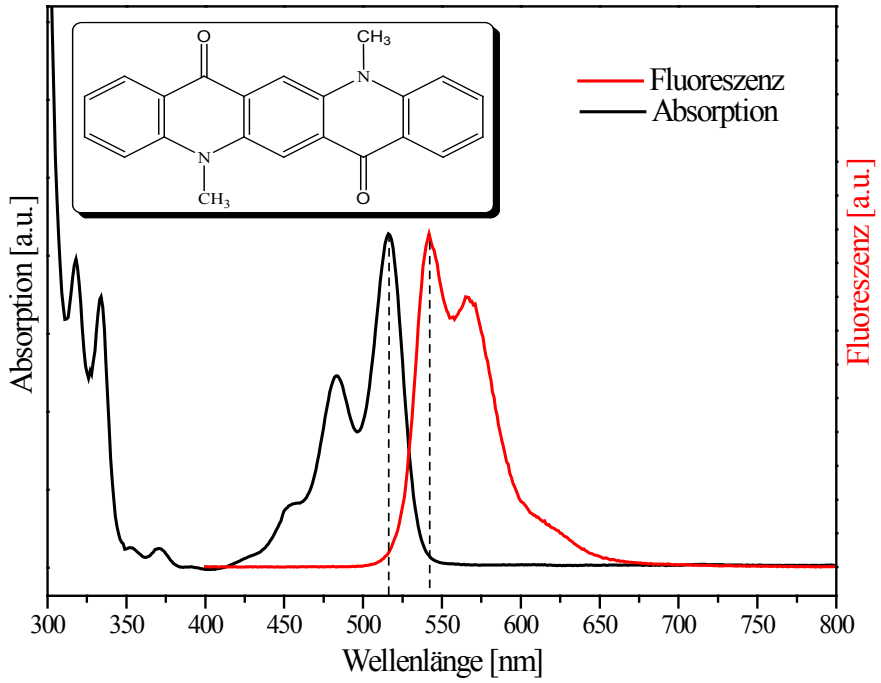


Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von DMQA in DCM bei RT.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 294 nm. Erklärung siehe Text.

Im Vergleich zum Synspektrum des QA ist der Überlapp der Banden weniger stark und weisen zudem in guter Näherung eine starke Spiegelbildsymmetrie auf.

Tabelle 6: Maximalwerte der Absorptions – und Emissionsspektren der Chinacridonderivate im DCM

Substanz	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [nm]	Abs. $\lambda_{max(vis)}$ [eV]	Emiss. λmax [nm]	Emiss. λmax [eV]
QA	577	2,15	605	2,05
	525	2,36		
	486	2,55		
DMQA	517	2,40	542	2,29
	484	2,56	566	2,19
	454	2,73	615	2,02

Durch den Vergleich der Werte in Tabelle 2 und damit den zueinander verschobenen Lagen der Absorptionsbanden des QA und des DMQA, kann der Schluss gezogen werden, dass das QA in Dichlormethan nicht als Einzelmolekül vorliegt. Die Tatsache wird auch durch die nur geringfügig zueinander verschobenen Absorptionsbanden des QA und DMQA in einer DMSO-Lösung unterstützt.[118] Die Methylfunktionen des DMQA an den 2,9-Positionen sollten nur eine minimale Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden bewirken. Anhand der Farbe des agglomerisierten QA im DCM-Lösungsmittel kann davon ausgegangen

[118] Vgl. hierzu Abbildung 66 S. 102.

werden, dass es zu einer J-Aggregatbildung kommt, ähnlich wie im Festkörper. Es erfolgt eine energetische Absenkung und eine spektrale Verschiebung im Vergleich mit dem mit Lösungsmittelmolekülen solvatisierten DMQA. Anhand der Abbildung 56 kann dies auch optisch nachvollzogen werden. Ein Punkt der zunächst näher liegt und diskutiert werden muss, ist die Solvatochromie. Auch hier empfiehlt sich der Vergleich der Lagen der Absorptionsmaxima von Chinacridon und Dimethylchinacridon jeweils in DCM und DMSO[118.] Durch diesen Vergleich kann der Solvatochromieeffekt ausgeschlossen werden.

Abbildung 56: Optischer Vergleich der bei Raumtemperatur in Dichlormethan (DCM) gelösten Proben bei Tageslicht.
Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Diese Abbildung soll durch die Farbgebung die energetische Verschiebung der Absorptionsbanden mit der Kettenlänge bei den Thiophenderivaten sichtbar machen. Damit verschiebt sich die Farbe der α-Oligothiophenlösungen von schwach grün über gelb-grün gelblichen bis in den orangenen Wellenlängenbereich. Die Farbe des α-4T lässt sich aber auf die starke Fluoreszenz zurückführen. Auch die oben gemachten Annahmen des Vergleichs der Chinacridonderivate lassen sich durch dieses Foto bestätigen. Weiterhin lässt sich zeigen, dass alle Proben bis auf das Chinacridon gelöst in DCM fluoreszieren. Besonders stechen das DMQA und das 5T durch ihre starke Fluoreszenz hervor.

4.7 Wellenlängenaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Festkörper unter Variation der Temperatur

Im nachfolgenden sollen die absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse der untersuchten Substanzen im Festkörper vorgestellt und diskutiert werden. Untersucht werden soll:

- Die Absorptionswellenlänge in Abhängigkeit der Struktur und der direkte Vergleich mit den Lösemittelspektren im vorherigen Kapitel.
- Die Ermittlung der Emissionswellenlänge unter Berücksichtigung der Verschiebung des Emissionsbanden in Lösung
- Vergleich der Fluoreszenzintensität zwischen Lösungsmittel und Festkörper
- Sowie der Lebensdauervergleich im späteren Verlauf der Arbeit in Abhängigkeit der Struktur

Es sei an dieser Stelle zum besseren Verständnis und zur richtigen Interpretation der beobachteten Effekte auf die in den Kapiteln 2.3 bis 2.7 ausgeführten theoretischen Hintergründe verwiesen. Aus dem absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Datenmaterial können Verschiebungen, Aufspaltungen und auch intermolekulare Lebensdauerverkürzungseffekte für die Fluoreszenz entnommen werden Die Intensität der Fluoreszenz ist stark abhängig von der S_1-Lebensdauer. Eine lange S_1-Lebensdauer bedeutet, dass konkurrierende strahlungslose Deaktivierungsprozesse schwach sind und als Folge ist die Fluoreszenzemission intensiv. Die Lebensdauer des S_1–Zustandes wurde mithilfe eines eigens aufgebauten Fluoreszenzlebensdauerexperiment[119] bestimmt. Die zugehörigen Messergebnisse werden im Kapitel 4.10 vorgestellt. Verglichen mit den vorherigen Lösemittelspektren dominieren im Festkörper andere Effekte die Form der Spektren. Die Messungen der Fluoreszenz an organischen Schichten und Kristallen gestaltete sich aufgrund der typischen äußerst schwachen Fluoreszenzquantenausbeute als große Herausforderung. Die Fluoreszenzquantenausbeuten im Festkörper liegen in der Regel im Promillebereich und fallen damit – verglichen mit den Quantenausbeuten im Lösungsmittel - um mindestens zwei Zehnpotenzen geringer aus. Dies konnten Oelkrug et al. [127] beispielsweise an den α-Oligothiophenen zeigen. Die geringere Quantenausbeute im Festkörper hat komplexe Ursachen ist aber unter anderem auch dem Reabsorptionseffekt im Festkörper geschuldet.[120] Vor diesem Hintergrund ist ein schlechtes Signal-zu Rausch-Verhältnis bei einzelnen Spektren verständlich. Insbesondere gilt das für die Fluoreszenzlebensdauermessungen am organischen Festkörper. Auf die Angabe von Quantenausbeuten

[119] Siehe hierzu die Fluoreszenzlebensdauermessungen im Lösungsmittel und im Festköper ab S.149.
[120] Vgl. die Diskussion an den Fluoreszenzspektren in den nachfolgenden Unterkapiteln.

wird aufgrund des Reabsorptionseffektes verzichtet. Es können nur qualitative und relative Aussagen z. B. bei Temperaturänderungen getroffen werden. Die schichtdickenbedingte Reabsorption ist keine molekulare Eigenschaftes, sondern ist durch technische Randbedingungen gegeben. Diese sind der Winkel zwischen einfallenden und ausfallenden Licht und nachgewiesene
störende Lichtkegel. Betrachtet man die Absorptionsspektren von organischen Schichten und Kristallen, muss ob die Schichtdicken zu groß sind und damit keine Gültigkeit für das Lambert-Beer´sche Gesetz vorliegt. Die Absorptionskurven verlieren als Folge ihre Schwingungsstruktur wodurch zusätzliche Informationen verloren gehen. Dies ist in den nachfolgenden Absorptionsspektren nur für die mehrere mikrometerdicken Kristalle zu beobachten. Weiterhin ist zu beachten, dass die Fluoreszenz unter einer rechtwinkeligen Messanordnung vermessen wurde, und die Absorption unter null Grad zum einfallenden Licht. Damit sind die Absorption- und Fluoreszenzspektren möglicherweise prinzipiell nicht quantitativ direkt vergleichbar, da das Übergangsdipolmoment der Probenmoleküle in geordneten Strukturen möglicherweise unterschiedlich zum einfallenden Licht ausgerichtet ist. Die Messung der Absorption wurde unter einem Winkel von 0° vorgenommen, die der Fluoreszenz diagonal unter einem Winkel von ungefähr 45°.

4.7.1 Thiophenderivate

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Thiophenderivate im Festkörper wurden, wenn nicht anders erwähnt, an einer 500 nm dicken Schicht auf Quarzglas aufgenommen. Die Absorbanzen der Schichten befinden sich trotz dieser großen Schichtdicken nicht in der Sättigung. Diese Tatsache ist für die Interpretationen von Absorptionsspektren anhand von Bandenstrukturen und deren relativen Bandenintensität zueinander von großer Bedeutung. Die Absorption und die Fluoreszenz wurden unter verschiedenen Winkeln zum einfallenden Strahl spektroskopiert. Aus diesem Grund und durch die Aufnahme in unterschiedlichen Spektralphotometern ist ein direkter Vergleich zwischen Absorptionsintensität und Fluoreszenzintensität nicht möglich.

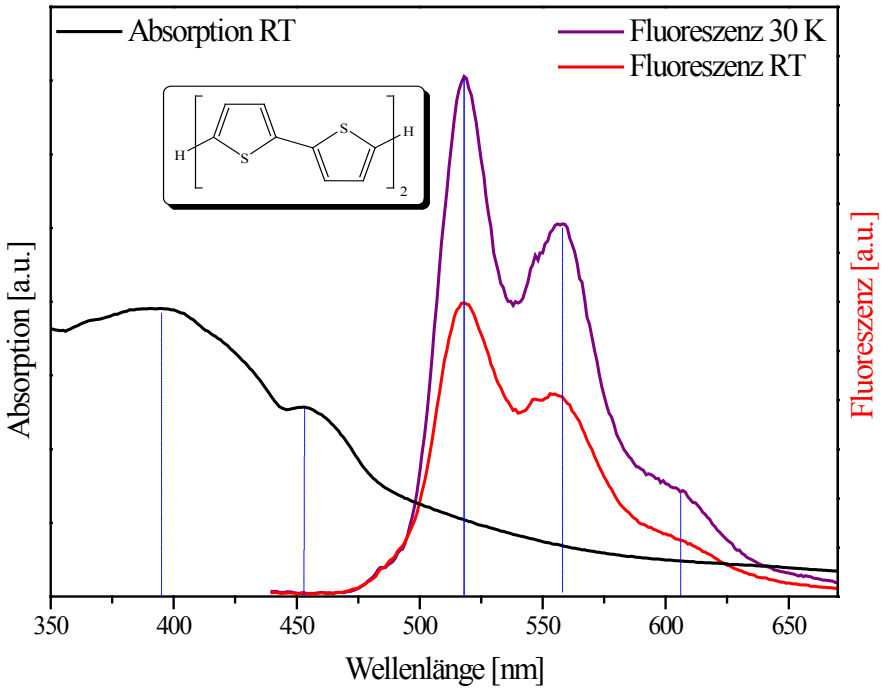


Abbildung 57: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer **500 nm α-4T Schicht**. Erklärung siehe Text.

Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rot) und bei 30 K (violett). Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 400 nm. Auffällig ist hier das lange Auslaufen der Absorptionsbande und die deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität durch das Abkühlen der Probe bis auf 30 K Kaltkopftemperatur.

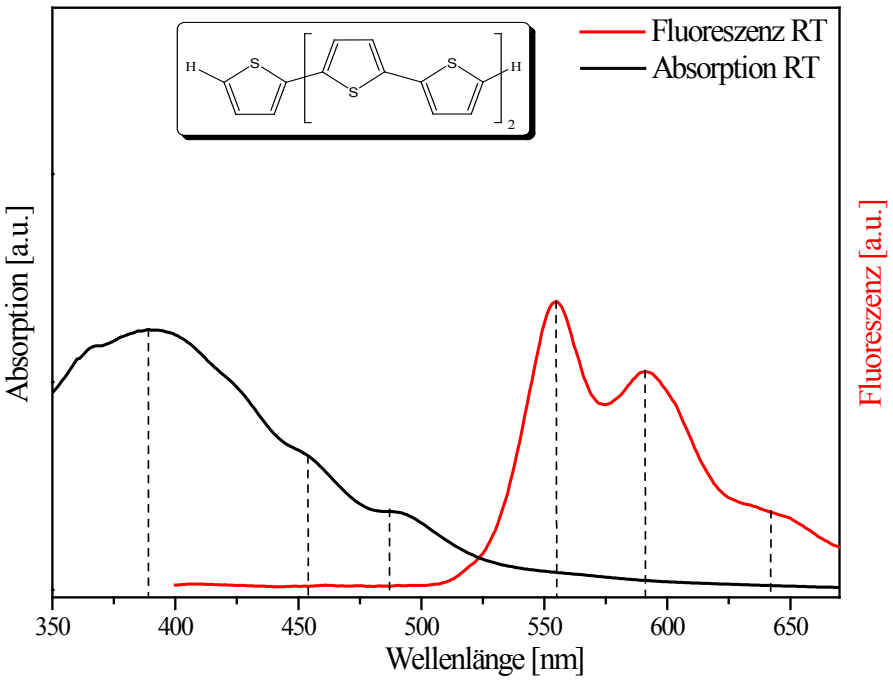


Abbildung 58: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer **500 nm α-5T Schicht**.
Weitere Erklärung siehe Text.

Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) und das Fluoreszenzspektrum (rot) wurden bei Raumtemperatur unter Standardatmosphäre und bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 355 nm. Eine Vermessung der Probe in der selbstkonstruierten Vakuumapparatur war aufgrund der geringen Fluoreszenzausbeute unmöglich.

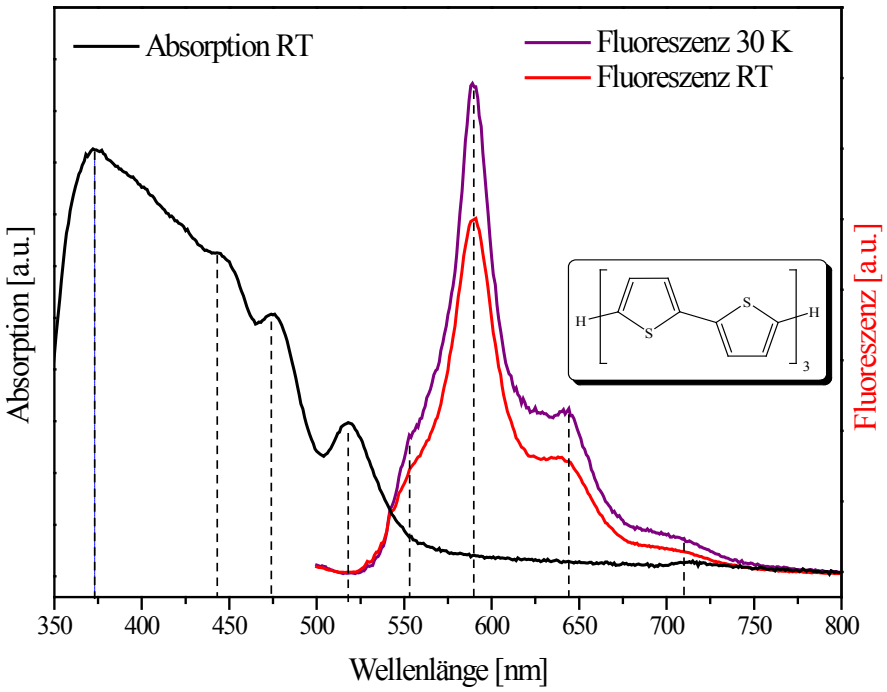


Abbildung 59: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer **500 nm** dicken **α-6T Schicht.** Weiter Erklärung siehe Text.

Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rot) und bei 30 K (violett). Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 480 nm. Es ist eine Zunahme der Fluoreszenzintensität mit der Abnahme der Temperatur zu beobachten. Durch das Ausfrieren der Schwingungen ist hier interessanterweise keine Verschiebung der Fluoreszenzbanden zu höheren Energien - wie bei den nachfolgend gezeigten Spektren der kristallinen α-6T Festkörper - beobachtbar.

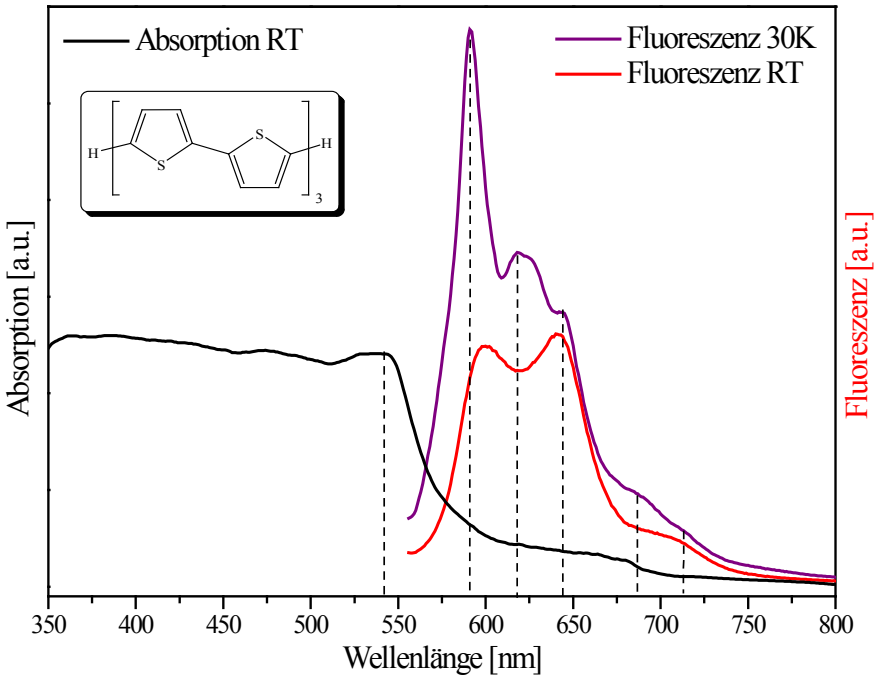


Abbildung 60: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines **nadelförmigen α-6T Kristalls**. Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rot) und bei 30 K (violett). Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Die Absorption des nadelförmigen Kristalls liegt aufgrund seiner Schichtdicke mit 350 µm in der Sättigung. Dies ist ein Artefakt entstehend aus dem Produkt der großen Schichtdicke und des hohen Übergangsmomentes und/oder der hohen Dichte im Molekülkristall. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 532 nm. Bei den Fluoreszenzspektren der α-6T-Nadel ist beachtenswert, dass sich die Feinstruktur der Banden und auch deren Intensitätsverhältnisse bei sehr niedrigen Temperaturen deutlich ändern. Durch das Ausfrieren intramolekularer und zunehmend auch der intermolekularen Schwingungen, ergibt sich, dass strahlungslose Konkurrenzkanäle ausgefroren werden. Beachtenswert ist auch, dass das Fluoreszenzspektrum bei 30 K einen hochenergetischen Anteil aufweist, der bei dem Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur stark abgeschwächt ist bzw. fehlt. Vermutlich wird bei Raumtemperatur bevorzugt der hochenergetische Teil des Fluoreszenzlichtes des Raumtemperaturspektrums reabsorbiert. Man beachte dazu den lang auslaufenden Fuß der Absorption im Bereich zwischen ab 550 nm bis 575 nm. Dass es sich bei diesen schwachen Absorptionsbanden um *charge-transfer*-Zustände handelt könnte, widerspräche den Ergebnissen der Forschungsgruppen um Schön [170] und Horowitz [171]. Sie lokalisierten den *charge-transfer*-Zustand im α-6T Einkristall bei 456 nm (2,78 eV). Eine alternative Erklärung wäre die Anregung von Schwingungen bei RT, so dass „*hot bands*"-Übergänge möglich sind.

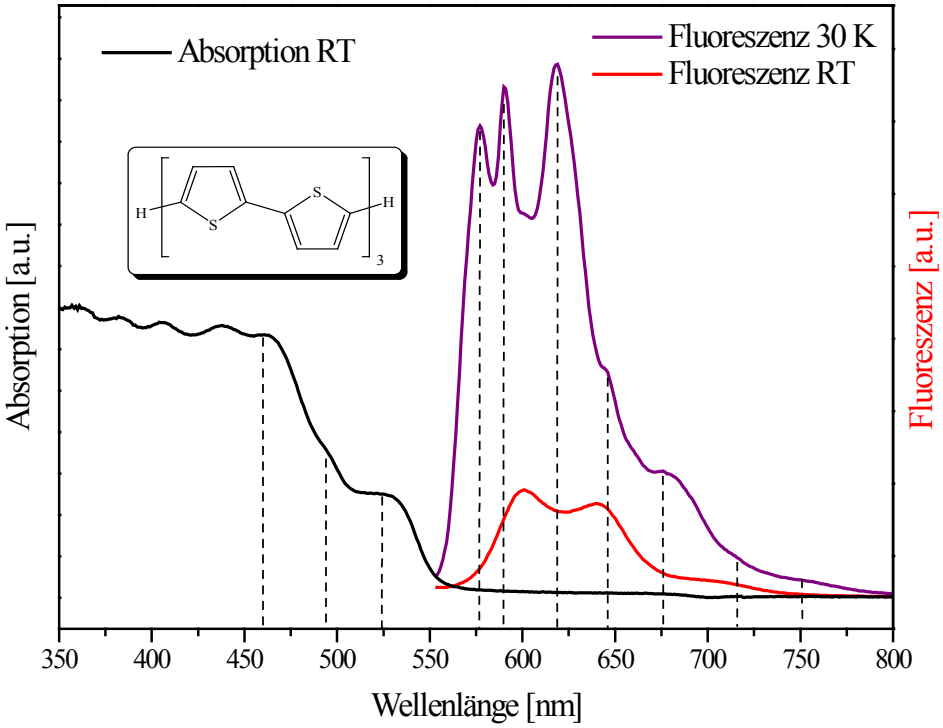


Abbildung 61: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines **plättchenförmigen α-6T Kristalls**. Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rote Linie) und bei 30 K (violette Linie). Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Die Absorption des plättchenförmigen Kristalls liegt auch hier aufgrund seiner Schichtdicke mit etwa 17 µm in der Sättigung. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 532 nm. Bei diesen Fluoreszenzspektren des plättchenförmigen Kristalls ist beachtenswert, dass sich die Feinstruktur der Banden bei sehr niedrigen Temperaturen deutlich ändert und die Intensität der Fluoreszenzbanden drastisch zunimmt. Dieses Phänomen lässt darauf schließen, dass es bedeutende Änderungen in der Moleküldynamik gibt. Durch das Ausfrieren der intermolekularen Schwingungen verlieren offensichtlich strahlungslose Kanäle, welche mit der Fluoreszenz konkurrieren, an Bedeutung. Auch hier ist bei sehr niedrigen Temperaturen eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden zu höheren Energien ersichtlich. Dies wird wiederum durch das Wegfallen von „*hot bands*“ begründet. Beachtenswert ist das erste Emissionsmaximum bei 577 nm bei 30 K, das bei der Fluoreszenzkurve bei Raumtemperatur fehlt. Diesen Effekt kann man der Reabsorption des Festkörpers zusprechen, so dass die Quantenausbeute der Fluoreszenz bei RT durch die Reabsorption zusätzlich vermindert wird. Werden die heißen Banden ausgefroren, so wird die Reabsorption kleiner, und man erhält eine Zunahme des Signals.

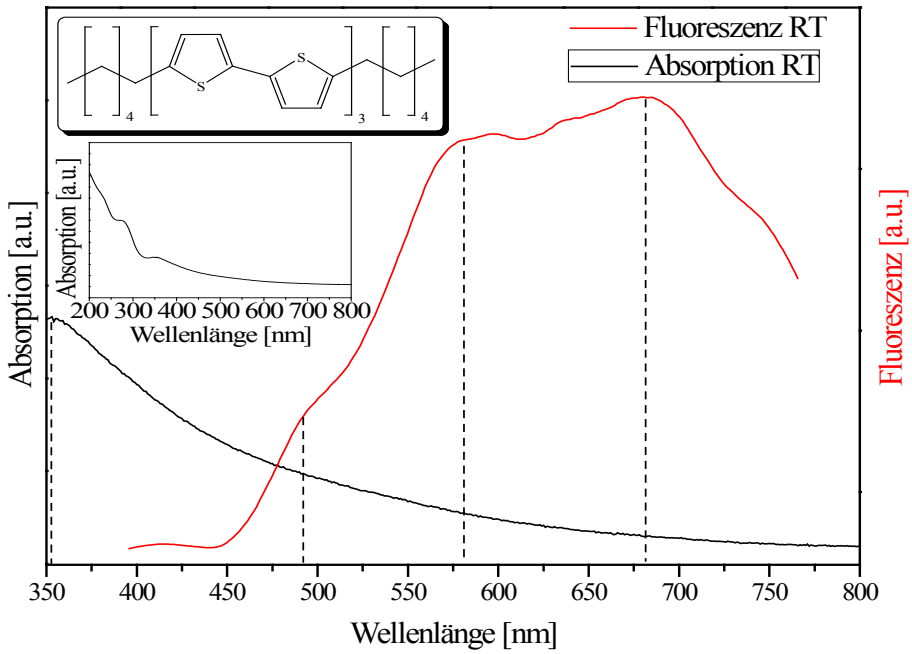


Abbildung 62: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer **500 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht**. Weitere Erklärung siehe Text.

Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) und das Fluoreszenzspektrum (rot) der α, ω-Dihexylsexithiophenschicht wurden bei Raumtemperatur unter Standardatmosphäre aufgenommen. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 369 nm. Eine Vermessung der Probe in der selbstkonstruierten Vakuumapparatur war aufgrund der geringen Fluoreszenzausbeute nicht möglich. Die Hauptabsorptionsbereich liegt im ultravioletten Spektralbereich. Zur Erhaltung der Vergleichbarkeit der Thiophenderivatspektren wird dieser Bereich gesondert in einem verkleinerten Diagramm in Abb. 62 mit dargestellt.

Betrachtet man das obige Absorptionspektrum, so ist im Vergleich zum α-Sexithiophen-Festkörperabsorptionsspektrum[121] beachtenswert, dass keine Banden im sichtbaren Spektralbereich zu beobachten sind, sondern lediglich ein sehr lang und flach auslaufender Fuß bis hin zum langwelligen roten Bereich. Zieht man zudem die Lösungsmittelspektren des α,ω-DH6T und des α-6T in DCM als Vergleich hinzu[122], so wird deutlich (geht man von Einzelmolekülеigenschaften im Lsgm. aus), dass die Hexylgruppen als Abstandshalter im α,ω-DH6T einen bedeutenden Einfluss auf die Festkörperstruktur haben. Daher lässt sich zusammenfassend festhalten, dass die Hexylgruppen einen Vereinzelungseffekt in Richtung der Längsachse zum nächsten Molekül bewirken und damit den J-Effekt bei der Exzitonenkopplung

[121] Vgl. Abbildung 61 auf S.114.
[122] Vgl. Abbildung 49 und 50 auf S.100.

schwächen und damit die H-Aggregation stärker zum Tragen kommt, welches die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zur α-6T-Schicht erklärt. Die Breite der Fluoreszenzbanden und das Fehlen einer Feinstruktur lassen auf einen geringen Ordnungsgrad der nanometrischen Schicht schließen. Der fehlende J-Aggregateffekt ist auch verantwortlich für die schwache Fluoreszenz: Der unterste J-Zustand in der J-Exzitonenbande ist übergangsverboten und kann nicht fluoreszieren.

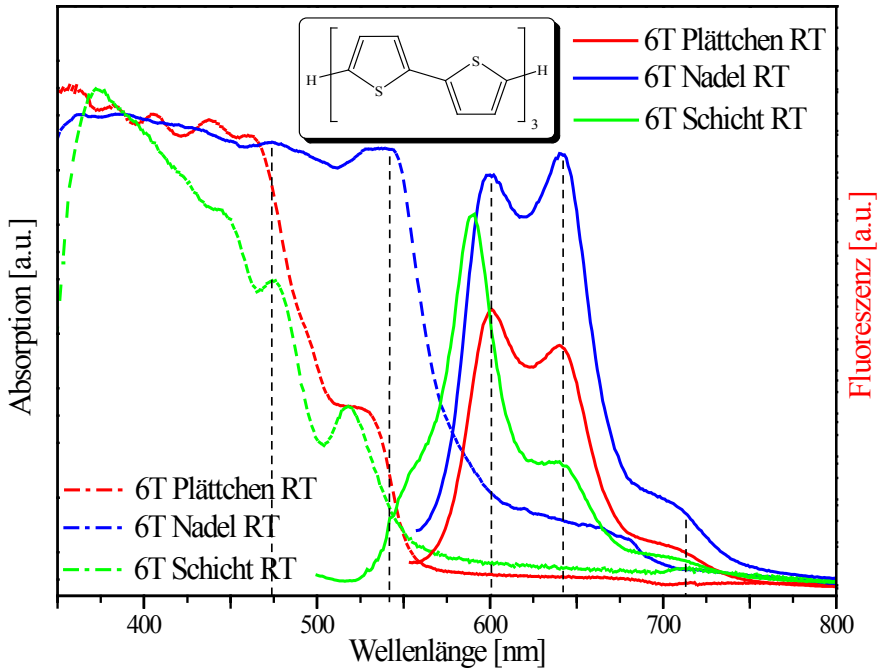


Abbildung 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum verschiedener **α-6T Festkörperstrukturen** bei Raumtemperatur.
Verglichen werden hier miteinander die beiden Kristalle in Nadel- und Plättchenform die eine Schichtdicke von 350 µm und 17 µm aufweisen, sowie eine 500 nm Schicht jeweils auf Quarzglas.

Der Vergleich der Spektren der verschiedenen Festkörperstrukturen zeigt teils erhebliche Unterschiede. Im Absorptionsbereich ähneln sich die 500 nm Schicht und der plättchenförmige Kristall deutlich. Dagegen ist die Absorption des nadelförmigen Kristalls im Vergleich zu den beiden anderen Festkörpern aufgrund ihrer größeren Schichtdicken in der Sättigung, so dass sich das Spektrum scheinbar sehr viel weiter im langwelligen Bereich befindet. In den Fluoreszenzspektren fällt hingegen auf, dass die Intensität der zweiten Emissionsbande der α-6T Schicht bei 644 nm im Verhältnis zur ersten Emissionsbande deutlich kleiner ausfällt, als dies bei den kristallinen α-Sexithiophenfestkörpern der Fall ist. Dies lässt vermuten, dass Unterschiede im Ordnungsgrad und in der Struktur zwischen den Festkörpern der Schicht und den Kristallen bestehen. Beim plättchenförmigen Kristall findet am wenigsten Reabsorption statt, weil möglicherweise dessen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum am wenigsten Überlapp

aufweisen und schärfer voneinander abgegrenzt sind. Es gibt auch keinen auslaufenden Fuß im Absorptionsspektrum.

Durch die unterschiedlichen Schichtdicken ist es schwierig, den Bereich, der für die Reabsorption verantwortlich ist, gegeneinander zu wichten.

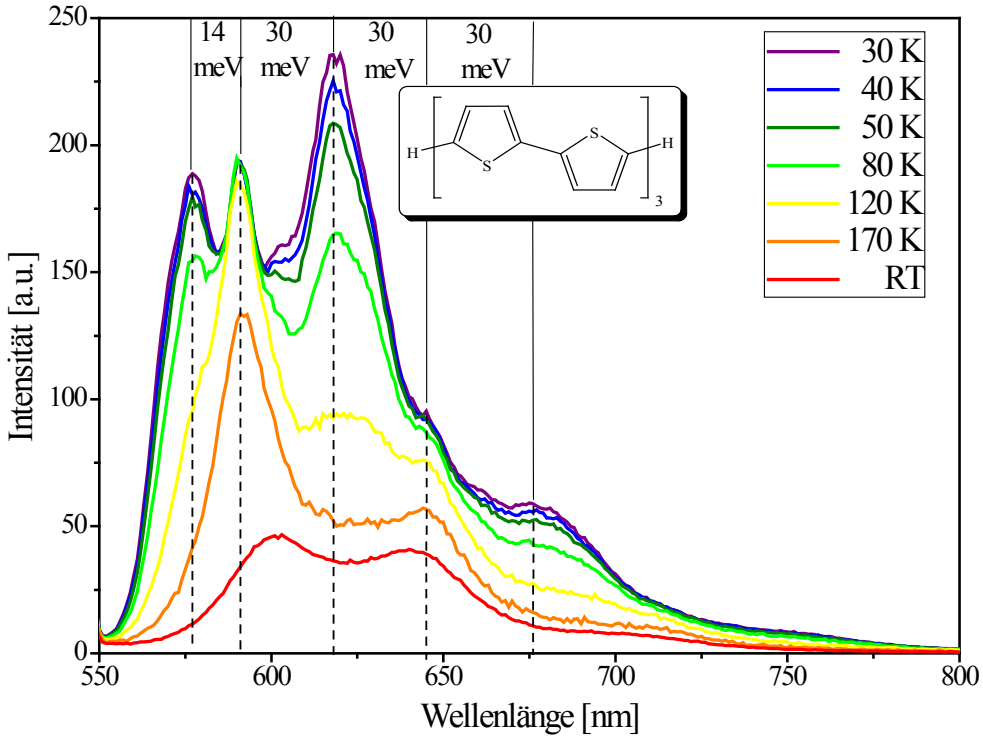


Abbildung 64: Fluoreszenz des 6T Plättchens in Abhängigkeit von der Temperatur.
Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 532 nm. Die Energieangaben oben im Spektrum zeigen die energetischen Abstände zwischen den Fluoreszenzbanden an. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Generell lässt sich festhalten, dass mit dem Absenken der Temperatur die Bandenstruktur der Fluoreszenz einer deutlichen Verfeinerung unterliegt, die Bandenintensität zunimmt und auch die Bandenposition sich tendenziell zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Die Verfeinerung der Bandenstruktur beruht auf der Tatsache, dass die Schwingungen mit der Abnahme der Temperatur langsam ausgefroren werden, die heißen Banden wegfallen und die Spektren dadurch besser aufgelöst sind. Die Änderung der Fluoreszenzintensitäten und die hypsochrome Verschiebung der Banden lassen sich ebenfalls auf das Ausfrieren der Schwingungen und dem dann geringeren Reabsorptionseffekt zurückführen. Es lässt sich festhalten, dass die Reabsorption mit sinkender Temperatur offensichtlich abnimmt. Das Zunehmen der Fluoreszenzintensität mit sinkender Temperatur zeigt zudem, dass auf konkurrierende intermolekulare strahlungslose Relaxationskanäle auch ausgefroren werden. Mit sinkender Temperatur

gewinnen nun die intramolekularen Prozesse an Bedeutung. Offensichtlich können sich durch die Verlangsamung der intermolekularen Schwingungen die Moleküle untereinander weniger stoßen. Als letzter Aspekt fällt der geringe Abstand zwischen dem ersten Bandenpaar zu den anderen Bandenpaaren auf. Eine mögliche Erklärung stellt auch hier wieder der Reabsorptionseffekt dar.

Tabelle 7: Energetische Lage der elektronischen Übergänge von Absorption und Fluoreszenz der Thiophenderivate im Festkörper. Die energetischen Lagen der elektronischen Übergänge sind nach der Bandenintensität für die jeweilige Probe sortiert.

Substanz	Absorption [nm] / [eV]	Fluoreszenz RT [nm] / [eV]	Fluoreszenz 25 K [nm] / [eV]
4T	395 / 3,14	518 / 2,39	518 / 2,39
	453 / 2,74	547 / 2,27	547 / 2,27
		555 / 2,34	558 / 2,22
		606 / 2,04	606 / 2,04
5T	389 / 3,19	555 / 2,23	
	454 / 2,73	591 / 2,10	
	487 / 2,55	642 / 1,93	
6T	373 / 3,32	588 / 2,11	553 / 2,42
	443 / 2,86	640 / 1,94	588 / 2,11
	474 / 2,61	553 / 2,40	644 / 1,93
	518 / 2,39	710 / 1,75	710 / 1,75
6T N	474 / 2,62	640 / 1,94	591 / 2,10
	542 / 2,29	600 / 2,07	618 / 2,01
		709 / 1,75	625 / 1,98
			644 / 1,93
			687 / 1,80
			713 / 1,74
6T P	460/ 2,70	600 / 2,07	619 / 2,00
	494/ 2,51	640 / 1,94	590 / 2,10
	524/ 2,37		577 / 2,15
			646 / 1,92
			676 / 1,83
			716 / 1,73
			751 / 1,65
DH6T	275 / 4,51	653 / 1,90	
	353 / 3,51	591 / 2,09	
		537 / 2,31	

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Schichten mit der Zunahme der α-Oligothiopheneinheiten eine systematische bathochrome Ver-

schiebung zeigen. Heiße Banden wie in Gasphasenspektren sind nicht direkt zu beobachten, weil in Aggregaten die Absorptionsbanden deutlich verbreitert sind und in den Absorptionsspektren keine definierten Schwingungsübergänge vorliegen. Dies liegt offensichtlich an der Bildung eines exzitonischen S_1-Bandes. Die Schwingungsübergänge überlagern sich mit der elektronischen Bandenstruktur. Diese Heißen Banden lassen sich nur durch einen zusätzlich hypsochrom verschobenen Anteil in den Fluoreszenzspektren bei tiefen Temperaturen beobachten. Generell ist zu beobachten, dass die Intensität der Fluoreszenzbanden mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt und sich unabhängig davon die Bandenstrukturen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Weiterhin war es aus unbekannten Gründen nicht möglich die Fluoreszenzspektren des α-5T und des α,ω-Dihexylsexithiophens in der Versuchsapparatur bei 30 K Kaltkopftemperatur unter Sauerstoffausschluss aufzunehmen. Mit großer Wahrscheinlichkeit war die Fluoreszenzquantenausbeute der Schichten zu gering. Die Spektren wurden deshalb unter Standardatmosphäre mit der aufgedampften Probe auf einem Quarzglas aufgenommen.
Weiterhin ist in den Spektren der α-6T-Kristalle im Vergleich zur α-6T-Schicht[123] eine bathochrome verschobene Fluoreszenz zu beobachten. Ursächlich dafür ist ein Reabsorptionseffekt in den Kristallen. Die Stärke des Reabsorptionseffektes ist vermutlich der Dicke der relativ großen Kristalle geschuldet. Dieser verfälscht deshalb das Messergebnis. Das Auftreten von relativ scharfen Fluoreszenzbanden (wie bspw. in Abbildung 61)[124] liegt vermutlich an der Fluoreszenz, welche aus nur einem exzitonischen Zustand erfolgt.

4.7.2 Absorptions- und Emissionsspektren der Chinacridonderivate

Auch die temperaturabhängigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Chinacridonderivate im Festkörper sind, sofern nicht anders erwähnt, an aufgedampften 500 nm dicken Schichten auf Quarzglas aufgenommen worden. Wiederum ist generell zu beobachten, dass die Intensität der Fluoreszenzbanden von 300 K zu 30 K Kaltkopftemperatur deutlich zu nimmt. Die weiteren beobachteten Effekte werden anhand der nachfolgenden Spektren erklärt.

[123] Vgl. Abbildung 63 S. 115.
[124] Siehe hierzu S. 113

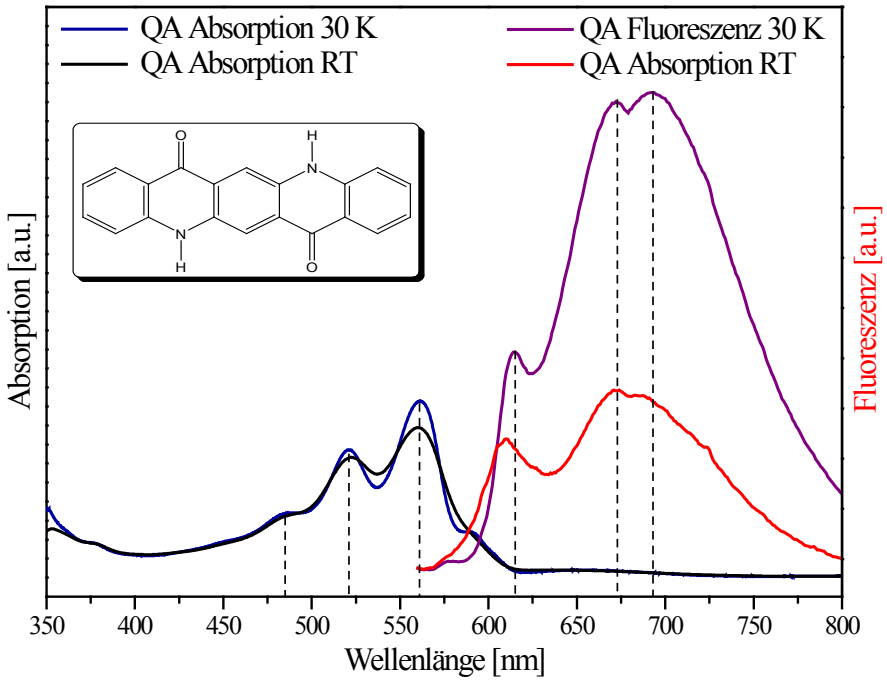


Abbildung 65: Temperaturabhängige Absorptions- und Fluoreszenzspektren von einer **500 nm QA-Schicht** bei Raumtemperatur (schwarz und rot) und bei 30 K (blau und violett).
Die Skalen der Absorption und der Fluoreszenz sind zueinander willkürlich. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 526 nm. Weitere Erklärung siehe Text.

Vergleicht man zunächst die Fluoreszenzbanden der Chinacridonschicht, so ist eine erhebliche Intensitätsveränderung mit dem Absenken der Temperatur auf 30 K und eine minimale Verfeinerung der Bandenstruktur zu erkennen. Auch die Form der Fluoreszenzkurve bei 30 K im Vergleich zu der Fluoreszenzkurve bei RT ist beachtenswert. Dieses Phänomen lässt sich durch das Ausfrieren von Schwingungen und damit von Konkurrenzenergiekanälen wie z. B. dem *charge-transfer*-Zustand erklären. Die Fluoreszenzkurve bei 30K zeigt zudem eine modulierte Abweichung von der *mirror-image-rule* in dem das Maximum sich bathochrom verglichen zum Raumtemperaturspektrum verschiebt. Nach der Regel von Kasha erfolgt die Relaxation der Anregungsenergie zum tiefsten angeregten Zustand, aus welchem dann anschließend Fluoreszenz erfolgt. Es muss also einen Singulettzustand unter dem S_1 geben. Hier stellt sich auch die Frage nach exzitonischen Effekten? Die Bande um 708,5 nm kann laut Rossi et al. dem charge-transfer-Zustand zugeordnet werden. [172] Die erste Fluoreszenzbande wird bei der Forschungsgruppe um Rossi bei 604, 8 nm lokalisiert. Sie wird allerdings einer Verunreinigung zugeschrieben. [172] In dieser Arbeit wird diese Bande dem $\mathbf{S_{1,exz.}}$ zugeordnet. Gezielte Messungen mittels laserangeregter Fluoreszenzlebensdauermessungen sollen diese Arbeitshypothese unterstützen.[125] Wie zu erwarten gibt es bei den Absorptionsspektren nur eine

[125] Siehe Kapitel 4.10 Laserangeregte Flureszenzlebensdauermessungen S.143 ff.

minimale Intensitätsänderung der Banden. Durch das Ausfrieren der Probe bei 30 K erhält die Absorptionskurve nur eine minimal feinere Schwingungsstruktur.

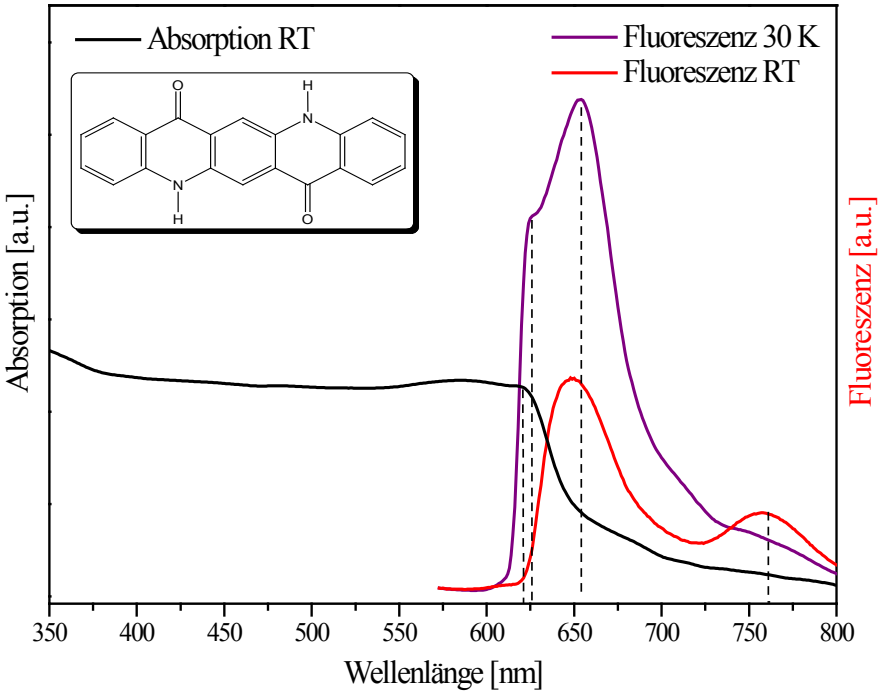


Abbildung 66: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines **QA-Kristalls.**
Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rote Linie) und bei 30 K (violette Linie) aufgezeichnet. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 540 nm. Weitere Erklärungen siehe Text.

Die Absorption des plättchenförmigen Kristalls liegt aufgrund seiner Schichtdicke mit 100 µm in der Sättigung, und, besitzt folglich keine Feinstrukturen. Jedoch lässt sich eine grobe Spiegelsymmetrie zu dem Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur erkennen. Außer der Intensitätsveränderung der Fluoreszenzbanden und der verbesserten Feinstruktur bei 30 K ist bei tiefer Temperatur generell eine Verbreiterung der Bande zu erkennen. Im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum der Schicht fällt auf, dass im Kristall die Absorptionsbande viel schmaler ist. Bei Raumtemperatur ist in Abbildung 66 im langwelligen Bereich die Bande bei 757 nm stärker ausgeprägt. Dies wird in dieser Arbeit als Fluoreszenz aus dem *charge-transfer*-Zustand interpretiert. Sie fehlt bei tiefer Temperatur. In der Schicht sticht diese Bande sehr stark hervor. Das bedeutet, dass in der Schicht die CT-Emission mehr Anteil mehr Anteil hat als im Kristall. Bei niedrigen Temperaturen wird im Kristall das Zusammenrutschen der Moleküle verhindert und damit der CT weitgehend unterdrückt. Die hohe Intensität der CT-Fluoreszenzbande in der Schicht wird vermutlich, durch eine Exzitonenwanderung zu Orten, welche für den charge-transfer eine günstige Geometrie besitzen unterstützt. Es gibt möglich-

erweise nur wenige Störstellen, die den *charge-transfer* begünstigen. Diese sind aber für eine starke *charge-transfer*-Emission verantwortlich. Im QA-Kristall gibt es vermutlich eine höhere Barriere zum CT-Zustand, so dass dieser Kanal ausgefroren werden kann. Beachtenswert ist auch der starke Überlapp des Absorptions- mit den Fluoreszenzspektren, welcher ein Artefakt der Sättigung darstellt.

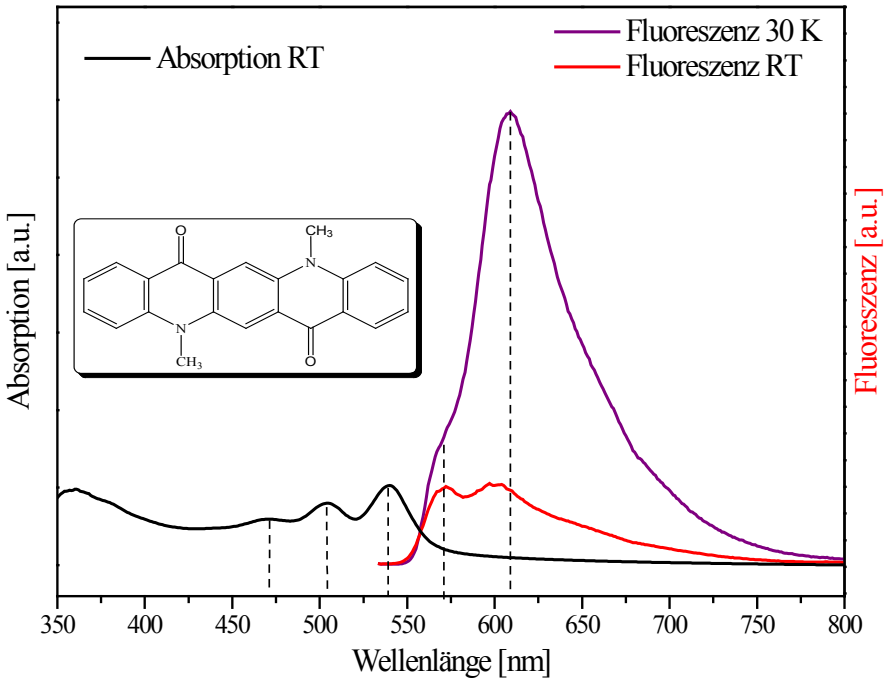


Abbildung 67: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer **500 nm DMQA-Schicht.** Das Absorptionsspektrum (schwarze Linie) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur (rot) und bei 30 K (violett). Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz erfolgte durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 503 nm. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abbildung 64 kann eine extreme Zunahme der Fluoreszenzintensität gerade bei der zweiten Fluoreszenzbande bei 30 K gezeigt werden. Weiterhin wird durch den Vergleich mit Abbildung 70 erkennbar, dass die Absorptionsbanden der DMQA-Schicht hypsochrom gegenüber der QA-Festköper verschoben ist. Dieser Effekt wird durch die Methylierung erklärt, die eine Wasserstoffbrückenbildung verhindert. Damit ist der Molekül-Molekül-Abstand im DMQA-Festkörper vergrößert. Die kleinere Y-Achsen-Spreizung der Absorptionsintensität wurde gewählt, um zu zeigen, dass sich die Fluoreszenz- und Absorptionsbande spiegelbildlich verhalten. Es wird, keine *charge-transfer*-Fluoreszenz beobachtet. Dies ist auch durch den größeren Molekül-Molekül-Abstand im DMQA erklärbar[126]

[126] Siehe hierzu Formel 6 im Kapitel 2.6 Seite 37.

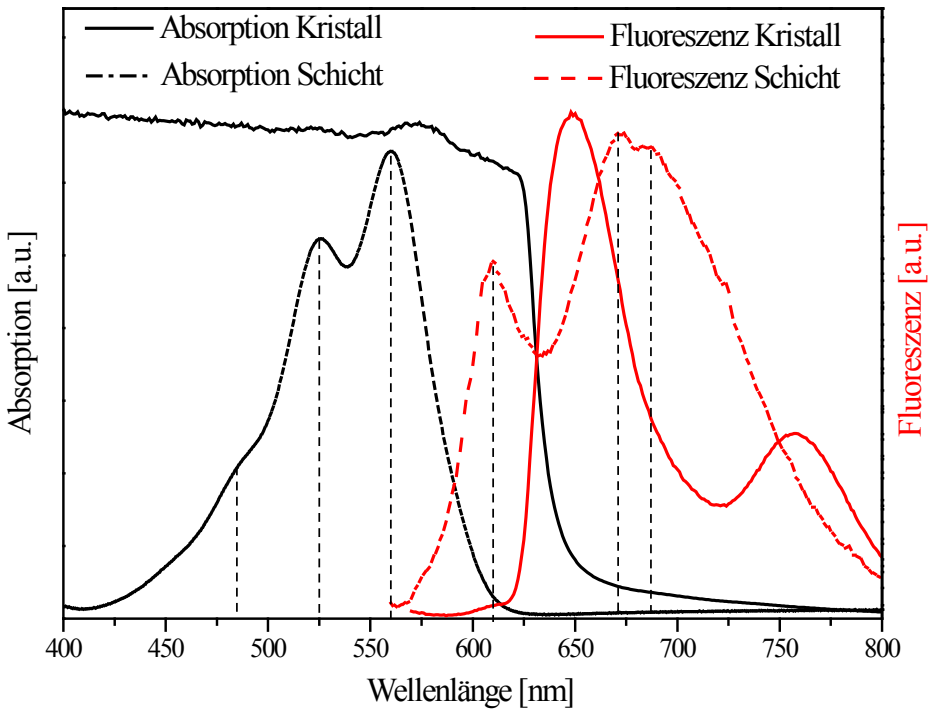


Abbildung 68: Vergleich der Absorption und Fluoreszenz einer **500 nm QA-Schicht** mit dem eines **QA-Kristalls** jeweils bei RT.

Wie durch den höheren Ordnungsgrad im Kristall zu erwarten, können die Übergangsdipolmomente besser miteinander koppeln und daraus resultiert eine größere Resonanzwechselwirkung. Für J-Aggregate bedeutet das eine starke bathochrome Verschiebung im Kristall. Durch diesen Energiegewinn ist sowohl das Absorptionsspektrum als auch das Fluoreszenzspektrum des QA-Kristall im Vergleich zur QA-Schicht bathochrom verschoben. Weiterhin fällt auf, dass die Intensitäten der Fluoreszenzbanden der Schicht und des Kristalls entgegengesetzt verlaufen. Bei der Gegenüberstellung der tief bathochrom verschobenen CT-Banden fällt auf, dass die CT-Emission im Kristall viel geringer ist, als in der Schicht. Im Kristall ist die Ursache vermutlich die geringe Anzahl von Störstellen, die den CT stabilisieren und / oder kann auch die Barriere zum CT höher sein (resultierend aus einem größeren Molekül-Molekülabstand). Die größere Intensität in der Schicht, lässt sich sowohl über den Abstand erklären, als auch über die Exzitonenwanderung.

Tabelle 8: Energetische Lage der Übergänge von Absorption und Fluoreszenz der Chinacridonderivate im Festkörper

Substanz	Absorption [nm] / [eV]	Absorption 30K [nm] / [eV]	Fluoreszenz RT [nm] / [eV]	Fluoreszenz 30 K [nm] / [eV]
QA	561,20 / 2,21	591,75 / 2,10	671,00 / 1,85	673 / 1,84
	520,44 / 2,38	560,69 / 2,21	687,00 / 1,81	693 / 1,79
	484,00 / 2,56	520,77 / 2,38	610 / 2,09	615 / 2,01
		484,00 / 2,56		
QA P	621 / 1,99		650 / 1,91	654 / 1,90
			757 / 1,64	626 / 1,98
				711 / 1,74
				761 / 1,63
DMQA	539 / 2,30		609 / 2,04	604 / 2,05
	361 / 3,43		571 / 2,17	571 / 2,17
	471 / 2,63		668 / 1,86	
	504 / 2,46			

(QA = Chinacridonschicht, QA P = Chinacridonplättchen, DMQA = Dimethylchinacridon

Die in der QA-Schicht beobachtete bathochrome Verschiebung des Maximums der Fluoreszenzkurve bei 30K gegenüber dem Raumtemperaturspektrum zeigt eine modulierte Abweichung von der *mirror-image-rule.* Hier stellt sich die Frage nach dem *charge-transfer?*

4.7.3 Vergleich der Lösemittel-und Festkörperabsorptionsspektren der Chinacridonderivate

Als nächstes sollen an dieser Stelle die Festkörperabsorptionsspektren der Chinacridonderivate mit den Lösemittelabsorptionspektren in Kapitel 4.6.2 verglichen werden um Rückschlüsse zwischen Struktur und Absorptionsspektren der Chinacridonderivate ziehen zu können.

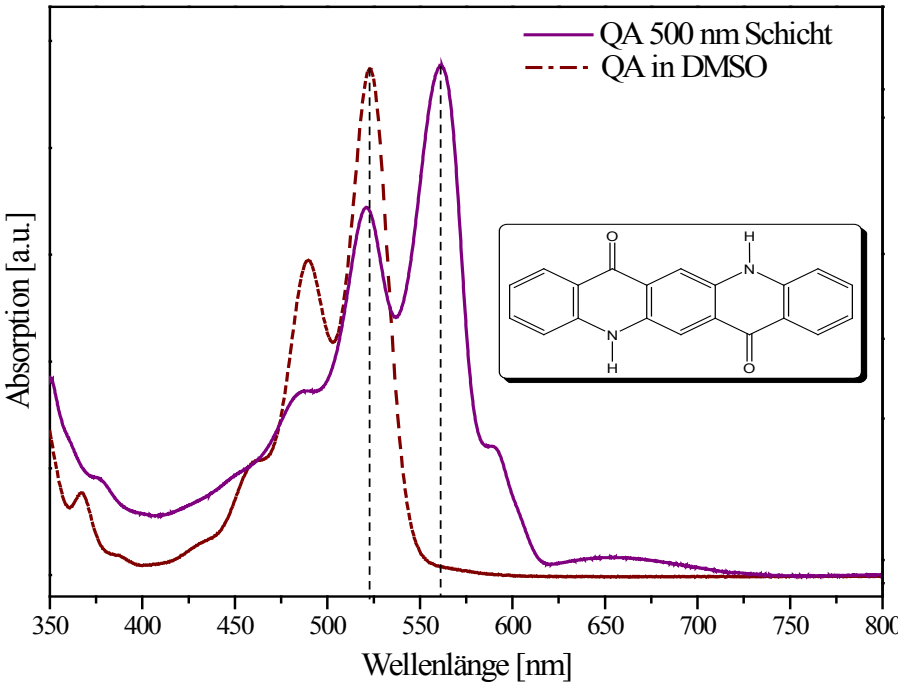


Abbildung 69: Vergleich zweier Absorptionspektren von einer **500nm QA-Schicht** mit dem einer **QA-Lösung in DMSO** ($9{,}8 * 10^{-5}$mol/l) bei RT.
Weitere Erklärung siehe Text.

Beim Vergleich des Festkörper- mit dem Lösemittelabsorptionsspektrum des QA ist eine deutliche bathochrome Verschiebung zu beobachten. Die Differenz der Positionen der Absorptionsmaxima der Chinacridonlösung und der 500 nm Chinacridonschicht beträgt 38,7 nm ($1311{,}67\ \mathrm{cm}^{-1}$)[127]

Vergleicht man das Festköperabsorptionsspektrum einer 500 nm Chinacridonschicht mit dem Absorptionsspektrum des isolierten DMQA-Moleküls in der Lösung[128], so wird die bathochrome Verschiebung des Festkörperspektrums ersichtlich. Die Farbe ändert sich optisch von gelb nach rotviolett. Weiterhin ist eine sehr breite aber schwache Bande im roten Bereich zwischen ca. 620 nm und 725 nm sichtbar. Im Chinacridonfestkörper wird die bathochrome Verschiebung den exzitonischen Wechselwirkungen über die Verstärkung des Dipolübergangs-

[127] 0,16 eV.
[128] Vgl. Abbildung 71 S.126.

momentes zugesprochen (siehe Kapitel 2.5). Es ist bekannt das Chinacridonmoleküle J-Aggregate ausbilden (vergl. Kapitel 2.11.2). Dabei koppeln die Dipolübergangsmomente die quer zur Längsachse der Moleküle liegen[129] raumübergreifend miteinander und dies führt zu einer Energieerniedrigung und bathochrome Spektralverschiebung.

Ein anderer Erklärungsansatz kommt ohne exzitonische Kopplung aus. Sie behauptet, dass die Wasserstoffbrücke eine Rotverschiebung verursacht. Die Erklärung der bathochromen Verschiebung nach einem organochemischen Ansatz schließt sich diese Arbeit jedoch nicht an. Hiernach wird die C=O Bindung und die N-H-Bindung durch die Kopplung der Moleküle untereinander geschwächt. Dies kann durch eine mesomere Grenzstruktur dargestellt werden, und das Wasserstoffatom der Aminogruppe kann einmal der Carbonylfunktion und einmal der Aminofunktion zugeordnet werden. Durch diesen mesomeren Effekt wird die Delokalisation des π-Systems verstärkt und mithin eine Energieerniedrigung bewirken, was auch in einer bathochromen Verschiebung resultieren würde.

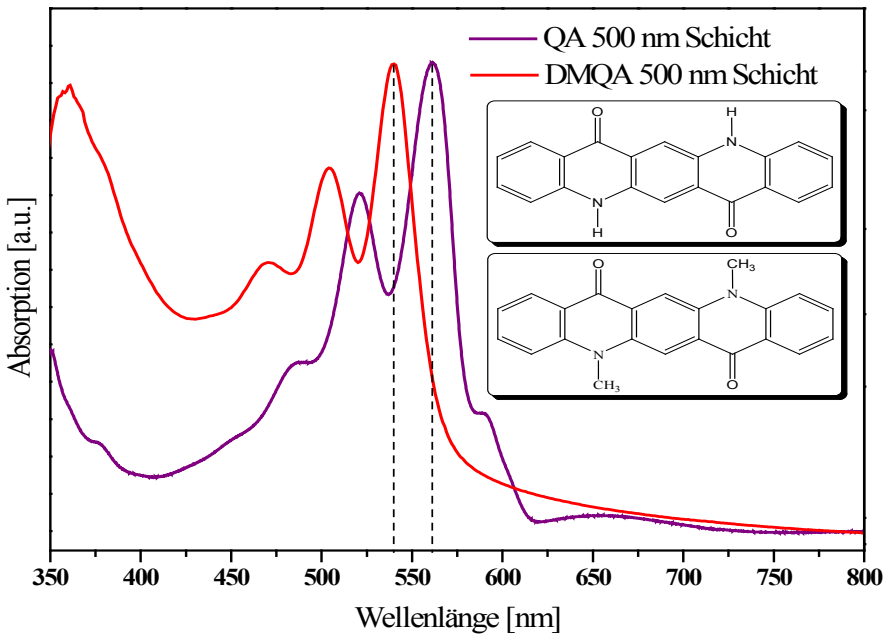


Abbildung 70: Vergleich der Absorptionsspektren von einer **QA-Schicht** mit einer **DMQA-Schicht** bei RT. Die Schichtdicke beträgt jeweils 500 nm. Die Differenz der Positionen der Absorptionsmaxima der der 500 nm QA- Schicht und der 500 nm DMQA-Schicht beträgt 21,36 nm. (699,26 cm^{-1})130 Diese bathochrome Verschiebung der Chinacridonschicht gegenüber der DMQA-Schicht lässt sich vermutlich auf exzitonische Effekte oder/und einer Wasserstoffbrückenbindung zurückführen. Weitere Erklärung siehe Text.

Hier wird durch den direkten Vergleich der Schichten des QA und des DMQA nochmals verdeutlicht, was eine Blockierung durch eine Methylgruppe an der Aminogruppe bewirkt.

[129] Vgl. Abbildung 26 S. 63 und die dazugehörige Quellenangabe.
[130] 0,87 eV.

Durch den Abstandshalter an der Aminofunktion ist es den DMQA-Molekülen in der Schicht nur möglich eine schwache ππ-Wechselwirkung über das delokalisierte π-Elektronensystem einzugehen. Im Vergleich zum Chinacridonfestkörper wird durch den größeren Abstand der Moleküle untereinander[131], in diesem Falle aber möglicherweise der H-Aggregateffekt dominieren, weil die Möglichkeit zur J-Kopplung durch die Methylgruppen vermindert ist. Dafür sprechen die hypsochrome Verschiebung des DMQA gegenüber dem QA und die prägnanten Bande des DMQA ultravioletten Bereich (361 nm). Im Chinacridonfestkörper hingegen ist die Wasserstoffbrückenbindung die stärkste intermolekulare Bindung. Diese bewirkt die bevorzugte Bildung von J-Aggregaten. Im QA-Festkörper gibt es aufgrund der vielen benachbarten Moleküle natürlich auch H-Aggregatorientierungen. Der verkürzte Abstand über die Wasserstoffbrücken lässt in diesem Falle aber offensichtlich den J-Aggregateffekt dominieren. Dafür spricht auch die Bande um 660 nm. Die Bande bei 591,75 nm könnte auf eine Schwingung der Wasserstoffbrücken hinweisen. In dieser Arbeit wird deshalb postuliert, dass durch den größeren bindungsbedingten Abstand der DMQA-Moleküle untereinander, die Bildung eines charge-transfer-Zustandes blockiert ist. Das hat zur Folge, dass fast alle Moleküle im S_1-Zustand verbleiben, falls die Übergangswahrscheinlichkeit durch die Interkombination in die Triplettzustände klein ist. Bedingt dadurch ergibt sich eine höhere Fluoreszenzausbeute als im Chinacridon und die Fluoreszenz wird ausschließlich aus dem S_1-Zustand erfolgen. Die Fluoreszenzquantenausbeute sollte durch starkes Kühlen der Probe zu steigern sein, da die innere Umwandlung IC mit IC = IC(T) eine große Temperaturabhängigkeit besitzt. [173]

[131] In Richtung des Dipolübergangsmomentes. Vgl. Abbildung 26 S. 63.

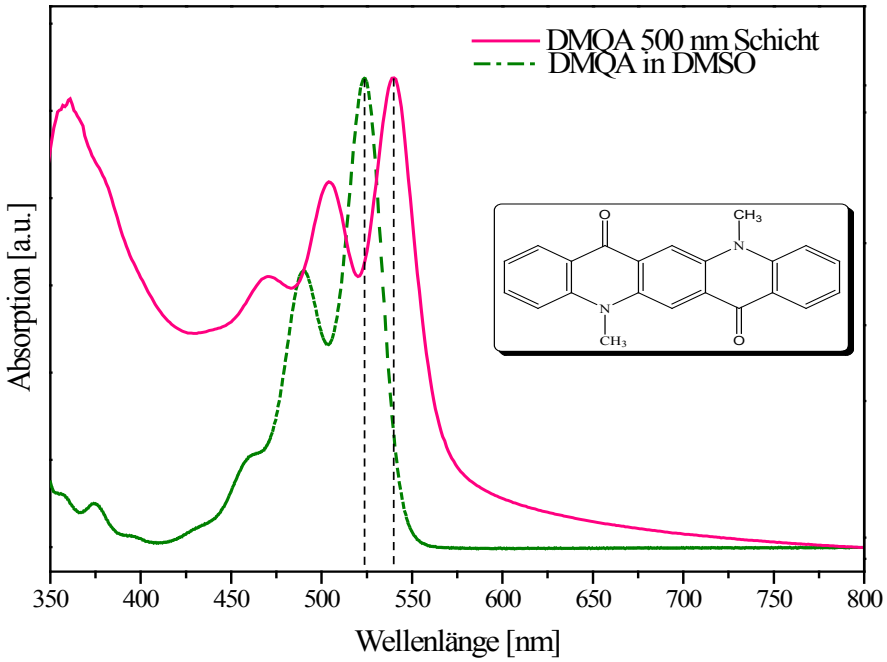


Abbildung 71: Vergleich zweier Absorptionspektren von einer **500nm DMQA-Schicht** mit dem einer **DMQA-Lösung** ($9{,}8 * 10^{-5}$mol/l) bei RT.
Die Differenz der Positionen der Absorptionsmaxima des *N,N´*-Dimethylchinacridon in DMSO und der 500nm DMQA-Schicht beträgt 16,5 nm. (567,59 cm^{-1})[132]

In dieser Abbildung liegen wie erwartet die Absorptionskanten der beiden Absorptionsspektren des DMQA in Lösung und in der Schicht aufgrund der J-Aggregat-Komponente in der Schicht auseinander. Infolge der sterischen Hinderung durch die Methylierung an der Aminofunktion, wird die J-Aggregatkopplung geschwächt. Der Einfluss der methylierten Aminofunktion auf die Aggregatbildung kann auch durch die unter identischen Bedingungen zum Chinacridon nicht erfolgreiche DMQA-Kristallzucht bestätigt werden. Somit fällt die bathochrome Verschiebung gegenüber dem DMQA-Lösemittelspektrum oder dem Spektrum der 500 nm QA-Schicht[133] nur sehr gering aus. Durch die fehlende Möglichkeit zur Aggregatbildung des *N.N´*-Dimethylchinacridon in einer DMSO-Lösung entspricht das Lösungsmittelspektrum dem von isolierten Molekülen. Für die H-Aggregatbildung spricht auch die bereits bei Abbildung 70 angesprochene Bande bei 361 nm. Bei der es sich auch um eine bathochrom verschobene S_2-Bande handeln kann.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima fällt zwischen den Proben DMQA in Lösung und 500 nm DMQA-Schicht fallen mit 567,59 cm^{-1} geringer aus, als zwischen den Proben QA in Lösung und der 500 nm QA-Schicht.

[132] Der Wert für die Differenz der Absorptionsmaxima beträgt in Elektronvolt umgerechnet 0,07 eV.
[133] Vgl. Abbildung 70 S. 125.

4.8 *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie mit Photoelektronennachweis (P^4-Spektroskopie)[134]

Diese Methode soll neben dem Fluoreszenzlebensdauerexperiment Aufschluss über die Lebensdauer angeregter Zustände geben. Mit diesem Messverfahren können neben den strahlenden Prozessen, welche auch über Phosphoreszenz- bzw. Fluoreszenzmessungen zugänglich sind, auch die Zeiten der dominanten nichtstrahlenden sogenannten dunklen Zustände [174] charakterisiert werden. Dies geschieht durch Anregungs- und Abfragelaserpulse und einem Nachweis über Photoelektronendetektion in Form einer Integralmessung ohne Flugzeitauflösung.

Dieses Verfahren unterscheidet sich von der üblichen Multiphotonen-Multifarben-Spektroskopie durch die zeitliche Verzögerung der beteiligten Laser gegeneinander. Das nachfolgende Anregungsschema soll das Anregungsprinzip dieser Methode veranschaulichen.

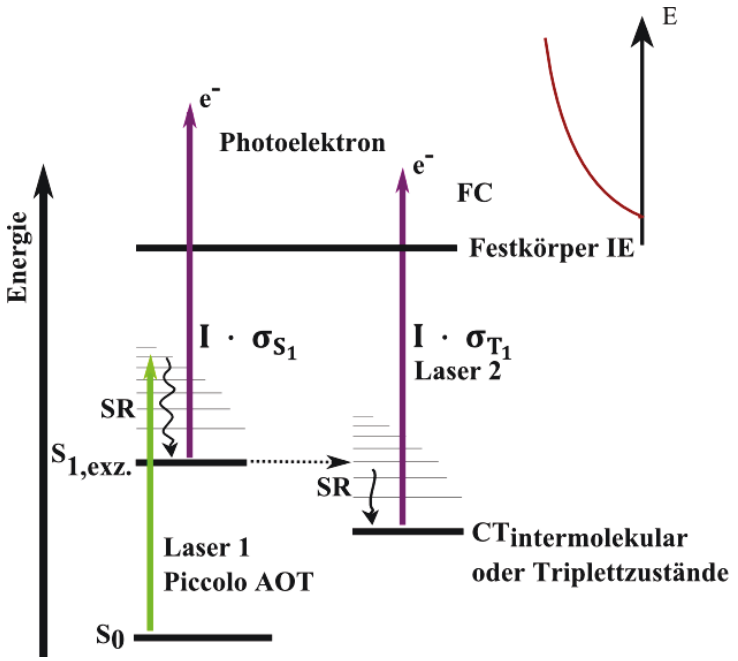


Abbildung 72: Anregungsschema für die P4-Spektroskopie[135]
Beachte, dass die Anregungswahrscheinlichkeiten aus dem S1 und T1 unterschiedlich sind.

Der erste Laser (Piccolo AOT) regt[136] aus dem Grundzustand in den ersten optisch anregbaren Zustand[137] an. Dort kann die Anregung zunächst aus den höheren Schwingungszuständen in den Schwingungsgrundzustand relaxieren. Um dann ausgehend von diesem Punkt, entweder

[134] Anregungs-Abfrage (1+1´) resonanzverstärkte 2-Photonenionisationsspektroskopie.
[135] Konkurrenzprozesse, wie etwa die Fluoreszenz, wurden in diesem Anregungsschema der Übersichtlichkeit halber außer Acht gelassen.
[136] Mit der Wellenlänge 532 nm.
[137] Dem S1,exz.

strahlungslos zu zerfallen oder beispielsweise mittels IC oder ISC in einen *charge-transfer*- oder Triplettzustand zu gelangen. Aus jedem dieser verzögert bevölkerten Zustände kann, falls die Lebensdauer lange genug ist, unter Zuhilfenahme eines zweiten Lasers[138] ionisiert werden. Die durch Photoanregung herausgeschlagenen Photoelektronen werden alsdann kraft einer magnetischen Linse zum Detektor geführt und nachgewiesen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für den S_1, ist bedingt durch den größeren Wirkungsquerschnitt $\sigma_{S_{1,Ion}}$ generell immer größer als die des T_1 mit $\sigma_{T_{1,Ion}}$. Auch die Frank-Condon-Faktoren sind für die beiden Zustände unterschiedlich. Aufgrund dessen, wird für den Triplett Zustand immer eine zu kleine Amplitude A_2 im Verhältnis zum S_1 erhalten. Man erhält nach der Auswertung der Messdaten folgendes, für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle, beispielhaftes P^4-Spektrum.

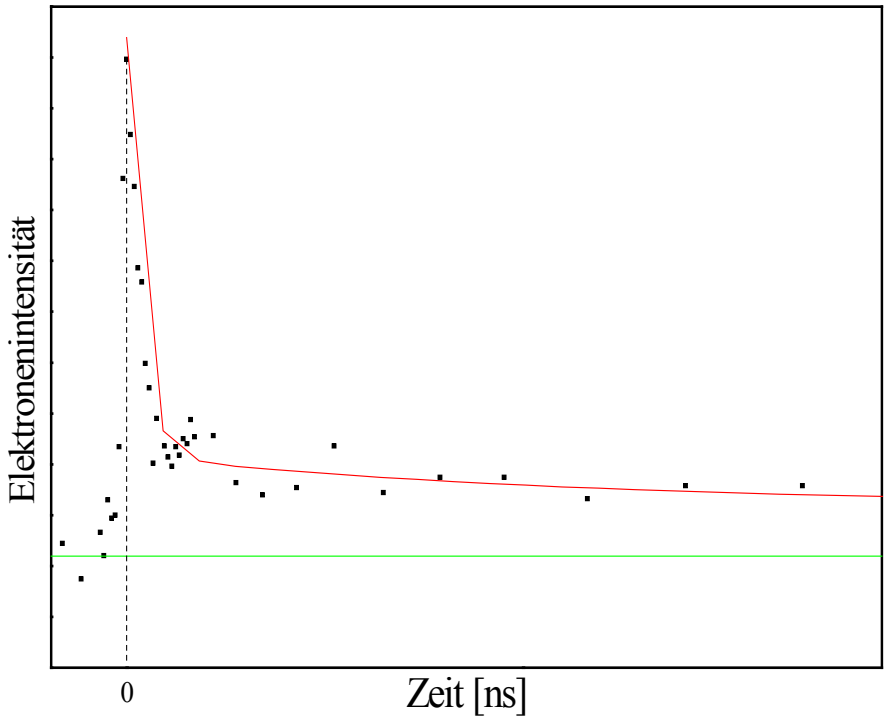


Abbildung 73: Typisches P^4-Spektrum eines organischen Festköpers in dieser Arbeit
In diesem Beispielspektrum ist die Elektronenintensität gegen die Zeit zwischen Anregungs- und Abrufe-Laserpuls aufgetragen. Die grüne Linie zeigt die Basislinie bzw. das Untergrundsignal des Spektrums an. Die Auflösung beträgt durch die beiden Laser als limitierender Faktor 2,2 ns. Weitere Erklärung siehe Text.

Das Prinzip dieser Zeitverzögerungsmessung ist, dass der Anregungslaser (grün) als zeitlicher Fixpunkt t=0 festgehalten wird. Während der zweite Laser (UV) hingegen, diesem gegenüber zeitlich verfahren wird. Trifft zunächst der zweite ionisierende Laser zuerst auf die Probe (t<0), so wird kein bzw. nur ein geringes Untergrundsignal beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass sich keine Elektronenpopulation im angeregten Zustand befindet (der Anregungsla-

[138] Mit einer Wellenlänge aus dem ultravioletten Spektralbereich.

ser war noch nicht aktiv), können mit einem Photon wenig Elektronen ausgelöst und damit detektiert werden. Bei zeitlicher Überlappung der Laser (t=0) hingegen[139], wird ein maximales Zweifarben-Photoelektronensignal beobachtet. Die Population des $S_{1,exz.}$ nach der Anregung durch den Anregungslaser (grün) nimmt währenddessen schnell ab und gelangt in andere energetische Konkurrenzkanäle wie bspw. in den $\mathbf{T_1}$-Zustand. Dieser Vorgang und die Abnahme der Population des darauffolgend populierten angeregten Zustands, ist durch das zeitliche Verfahren des UV-Lasers in Richtung positiver Verzögerungswerte nachvollziehbar.

4.8.1 Der experimentelle Aufbau des P^4-Experiments

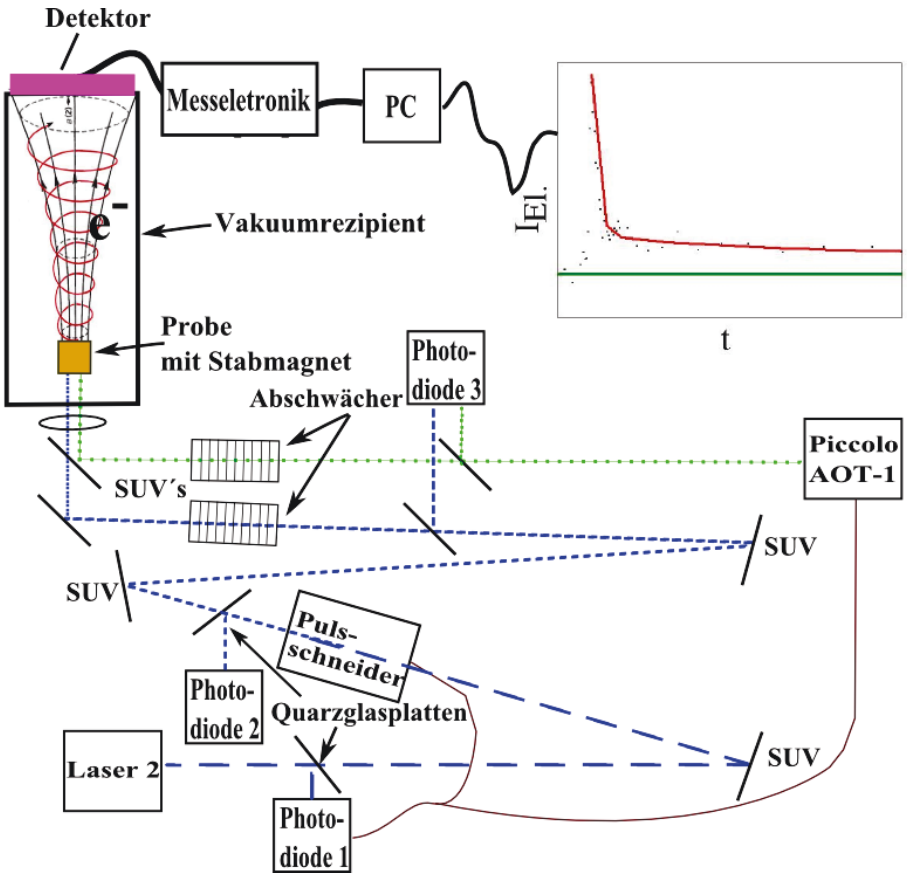


Abbildung 74: Schematische Abbildung des P4-Experiments
SUV (Silberspiegel UV-*enhanced*)

Das Schema in Abbildung 74 zeigt einen vereinfachten Versuchsaufbau. Um die Laserstrahlqualität über große Distanzen erhalten zu können, werden diverse Blenden und Linsen eingesetzt. Diese werden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Der Piccolo AOT-1 (mit Δt = 800 ps) und der Laser 2 (mit 10 ns) werden zeitlich mit Hilfe einer Verzögerung

[139] Siehe gestrichelte Linie.

des Strahlenganges synchronisiert, weil der von der Photodiode gesteuerte Piccolo-Laser erst zeitverzögert Licht emittiert.
Die Verzögerungsstrecke für den zweiten Laser beträgt ca. 76 Meter und wird über insgesamt zehn Spiegel innerhalb des nicht ausreichend temperaturstabilisierten Labors realisiert. Aus diesem Grund war eine Positionslangzeitstabilität nicht gewährleistet. Aus Kostengründen, aber auch aus technischen Gründen kam jedoch eine Lösung via Glasfaserkabel nicht in Betracht.
Mit der schnellen Photodiode 1 die möglichst nahe zum Laser 2 positioniert ist, wird eine exakte Zeiterfassung dieses Lasers ermöglicht. Weiterhin wird auch der Pulsschneider über diese Photodiode gesteuert und aus einem sehr breiten Puls, ein Puls mit ca. 1,7 ns Breite geschnitten. Die Photodiode 2 wird zur Charakterisierung des Laserstrahlprofils von Laser 2 benötigt. Anhand dessen wird das zeitliche Profil des Lasers in Form gebracht und überprüft. Mit Hilfe der schnellen Photodiode 1 und 3, sowie der Delaygeneratoren werden die beiden Laser zu einer zeitlichen Überlappung gebracht. Anschließend können mittels der beiden Delaygeneratoren die Laser gegeneinander verzögert werden.
Das Herzstück dieser zeitaufgelösten Messungen ist der Piccolo AOT- 1, welcher der Arbeitsgruppe dankenswerter Weise kostenlos von der Firma Innolas für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung gestellt wurde. Der zweite Laser wird zusammen mit einem Pulsschneider, ein Prototyp der Firma Innolas, verwendet. Mit Hilfe des Pulsschneiders und der beiden verwendeten Laser konnte eine Auflösung von 10 ns[140] auf 2,1 ns für die 2-Farben-Multiphotonenmessungen realisiert werden. Da jedoch dieser Pulsschneider nur für Laserwellenlängen um 532 nm ausgelegt ist, sind in dieser Arbeit nicht alle untersuchten Substanzen für die P^4-Spektroskopie zugänglich. Die ausgelösten Photoelektronen werden detektiert und durch die Messelektronik und den Computer verarbeitet.

Folgende Probleme erschwerten die P^4-Lebensdauermessungen:

- Der Versuchsaufbau erfolgte in einem nicht ausreichend temperaturstabilisierten Labor, so dass die Positionslangzeitstabilität der verbauten Optiken nicht gewährleistet ist.

- Es traten starke Laserfluktuationen auf, welche die Spektrenqualität enorm beeinträchtigten.

[140] Exklusive Laserfluktuation.

- Die Langzeitstabilität der Laserintensität (z. B. die temperaturdingte Verstellung der Mischkristalle)

- Der Innolas-Laser Piccolo AOT-1 ist zu dem Versuchszeitpunkt noch nicht zu hundert Prozent ausgereift und neigte derzeit noch zu vereinzelten Ausfällen.

  Diese Art der Probleme macht es notwendig, die Lebensdauer in mehreren gemittelten Teilspektren aufzusummieren. Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit einem arbeitskreisexternen Programmierer für diese Arbeit ein eigenes Labview-Programm entwickelt.

4.8.2 Die Messelektronik und die Steuerung des P^4-Experiments

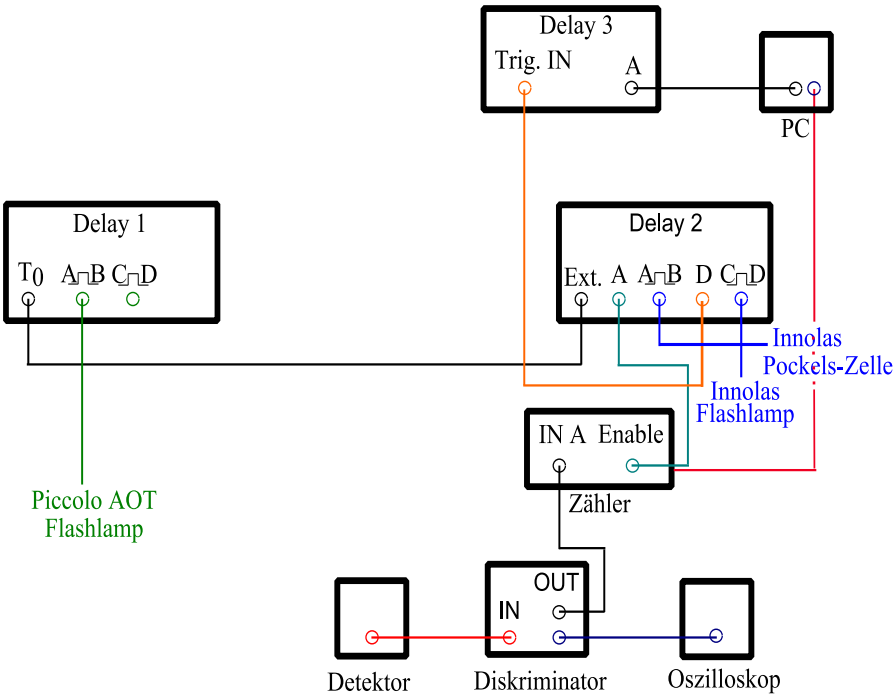


Abbildung 75: Die Messelektronik des P^4-Experiments. Erklärung siehe nachfolgender Text.

Der Dreh- und Angelpunkt des P^4-Experiments ist der Computer mit dem Labviewprogramm, welches über eine ADDA-Wandlerkarte[141] und GPIB-Schnittstellen[142] die einzelnen Komponenten der Messelektronik koordiniert und steuert. Über das Labviewprogramm werden die

[141] Analog-Digital/Digital-Analog-Wandlerkarte.
[142] Abkürzung für *General Purpose Interface Bus*.

die beiden digitalen *Delay*generatoren[143] „Delay 1 und 2“ angesprochen, welche die Laser ansteuern und regeln[144]. Der erste *Delay*generator „Delay1“ wird als Mastertrigger gesetzt, der andere *Delay*generator nimmt Bezug auf diesen und wird durch das Computerprogramm während der Messung verfahren. Zunächst jedoch wird unter Zuhilfenahme der schnellen Photodioden (eins und drei)[145], einem Oszilloskop und über die beiden Delaygeneratoren, der Zeitpunkt Delay = 0 ns zwischen den beiden Laserpulsen eingestellt. Anhand des Diskriminators werden die am Detektor für jeden Verzögerungspunkt registrierten Signale schwellenselektiert und am Oszilloskop nachverfolgt. Der Zähler summiert die detektierten Photoelektronensignale auf. Der Ausleseprozess des Zählers beginnt durch einen festgelegten Zeitwert im Delaygenerator 3. Dieser übermittelt dann das Auslesesignal an über einen Trigger an den Computer. Nachdem Auslesen wird der Zähler zurückgesetzt und der nächste Verzögerungspunkt wird angefahren und dann die Photoelektronen für diesen Messpunkt registriert. Dieser Prozess wird so lange durchgeführt, bis alle festgelegten Delaypunkte und Messzyklen bis zum Ende durch das Programm abgearbeitet wurden. Für jeden Laser-Laser-Verzögerungspunkt werden die Messungen schlussendlich aufsummiert um eine höhere Spektrenqualität zu gewährleisten.

Die Verzögerungsintervalle und die Datenpunktedichte der Messung werden durch das Sichten einer vorhergehenden Übersichtsmessung festgelegt. In einem Bereich mit einer sehr kurzen Lebensdauer wird die Datenpunktdichte stark erhöht, wogegen bei sehr langlebigen Prozessen die Datenpunkte reduziert werden, um eine zeitliche Handhabbarkeit aufgrund diverser Probleme zu gewährleisten.

Zusammengefasst dient diese Methode dem Zweck, zu jedem Zeitpunkt, d.h. während der zeitlichen Überlappung der Laser und anschließend zeitverzögert, Informationen über das Abklingen der Populationsintensitäten der untersuchten Probe abzurufen.

4.9 Die Ergebnisse des *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Experiments (P^4PE)

Mit dieser Methode konnten Lebensdauern angeregter Zustände der Moleküle α-6T, DH6T, QA, DMQA im homogenen Festkörper qualitativ bestimmt werden.[146] Die ermittelten Zerfallskurven geben Aufschluss über die Natur der dominierenden angeregten Zustände. Somit erhält man Erkenntnisse über die Dynamik der strahlenden und nichtstrahlenden Zustände.

---

143 Der Firma Standford Research DG.

144 Pockelszelle und Flashlamp.

145 Vgl. Abbildung 74 S. 130.

146 Das α-4T und des α-5T absorbieren nicht im zur Verfügung stehenden Spektralbereich und sind damit für eine Anregung mit der Laseranregungswellenlänge von 532 nm nicht zugänglich.[146]. Eine andere zweite Wellenlänge (wie z. B. die in diesem Fall benötigte Wellenlänge von 355 nm) ist in diesem Experiment nicht verfügbar.

Die im nachfolgenden Unterkapitel gezeigten *pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektren zeigen meist eine schnelle und eine langsame zeitliche Komponente. Die schnelle zeitliche Komponente kann vermutlich dem fluoreszierenden $S_{1,exz.}$ zugesprochen werden, dessen Dynamik im Festkörper eigentlich extrem schnell ist, d. h. sich im unteren Pikosekundenbereich befindet. Interessanterweise sind die in dieser Arbeit gemessenen Zerfallszeiten im Vergleich zu denen anderer Autoren langsamerer Natur. Um die mechanistischen Hintergründe aufzuklären, wurde zusätzlich versucht diese Lebensdauern auch sehr bei tiefen Temperaturen mithilfe dieses nichtkommerziellen Gerätes zu bestimmen. Jedoch konnten auf der Probe unter diesen Voraussetzungen keine Photoelektronen ausgelöst werden. Ursächlich dafür kann zum Einen eine Eisschichtbildung in Frage kommen: Die Folge ist, dass die Photoelektronen nicht aus der Probenoberflächen herauskommen können. Auch kann bei besonders tiefen Temperaturen durch das Ausfrieren von intermolekularen Schwingungen das Ladungshüpfen und damit die Leitfähigkeit erschwert werden.[147] Denn bei sehr tiefen Temperaturen können durch das Ausfrieren von Schwingungen, das Ladungshüpfen und damit die Leitfähigkeit erschwert werden. Die Folge ist, dass die Probe sich auflädt, bis keine Elektronen mehr entkommen. Ein weiteres Problem stellt die eindeutige Festlegung der Nulllinie dar. Durch die starke statistische Streuung der Messdaten ergibt sich ein geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Weshalb besonders die längere Zerfallszeit τ_2 des Triplettzustands erheblich fehlerbehaftet ist. Wünschenswert wären gewiss genauere quantitative Angaben, jedoch hängen diese Zeiten neben den in Kapitel 4.8.1 „Der experimentelle Aufbau des P4-Experimentes“[148] diskutierten Umständen auch von trivialen experimentellen Rahmenbedingungen ab, wie z. B.:

- der Art der Probenpräparation
- der Homogenität der Schicht oder des Kristalls
- der gewählten Schichtdicke (z. B. Exzitonenvernichtungseffekte)
- der Temperatur
- der Laserleistung und
- der Art der Substratunterlagen

[147] Vgl. Kapitel 2.9.2 „Der *charge-resonance*-Effekt und der Ladungshüpfmechanismus“ S. 51.
[148] Vgl. Kapitel 4.8.1 „ Der experimentelle Aufbau des P^4-Experiments“ S. 130 f.

Der Einfluss der genannten experimentellen Rahmenbedingungen wird im Folgenden auszugsweise diskutiert. Die aufgezeichneten Zerfallskurven können durch Faktoren wie z. B. Triplett-Triplett-Auslöschung, Störstelleneffekte[147] oder Exzitonenauslöschung am Metallsubstrat beeinflusst werden. Dass Substrateffekte einen Effekt auf die Lebensdauer angeregter Zustände ausüben, konnte bereits im Rahmen einer vom Verfasser dieser Arbeit betreuten Diplomarbeit nachgewiesen werden. [159] Aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses war jedoch keine quantitative Aussage über die Stärke des Effektes möglich. Zum Ausschluss des vorab geschilderten Substratunterlageneffektes wurden in dieser Arbeit größere Schichtdicken von 500 nm gewählt. Weiterhin hängt die Exziton-Exziton-Auslöschung von der Dichte der Anregungen/Volumen und somit von der Laserintensität ab. Denn umso höher die Exzitonendichte, desto eher wird der Prozess der gegenseitigen Auslöschung vollzogen. Daher stellt sich die Frage, ob die in dieser Arbeit ermittelten Zeiten molekulare Eigenschaften darstellen oder durch die Exzitonendichte manipuliert sind. Weiterhin ist es von Interesse, ob bei anderen Probenpräparationsmethoden die Messkurven reproduzierbar sind. Daher ist es das vorrangige Ziel, mithilfe der empfindlichen P^4-PES-Methode langlebige Zustände verschiedener Probentypen (wie bspw. Triplettzustände) nachzuweisen. Auf die ermittelten Zeiten wird für jedes Spektrum im Einzelnen eingegangen.

4.9.1 Die Ergebnisse der P^4-Experimente für die Thiophenderivate

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten P^4-Experimente an den Thiophenderivaten aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen immer eine kurze und eine lange Zerfallszeit. Jedoch sind die Zeiten aufgrund der experimentellen Umstände mit einem starken statistischen Fehler behaftet. Die Zeiten der P^4-Spektren werden in dieser Arbeit durch eine biexponetielle Fitfunktion beschrieben. Jedoch ist dieses angewandte Verfahren nicht ganz korrekt. Es wird hierdurch nicht berücksichtigt, dass der Triplettzustand sich langsam aus dem ersten angeregten Singulettzustand bildet. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Population des Triplettzustands $\mathbf{T_1}$ klein ist, ist diese vereinfachte Auswertung gerechtfertigt.

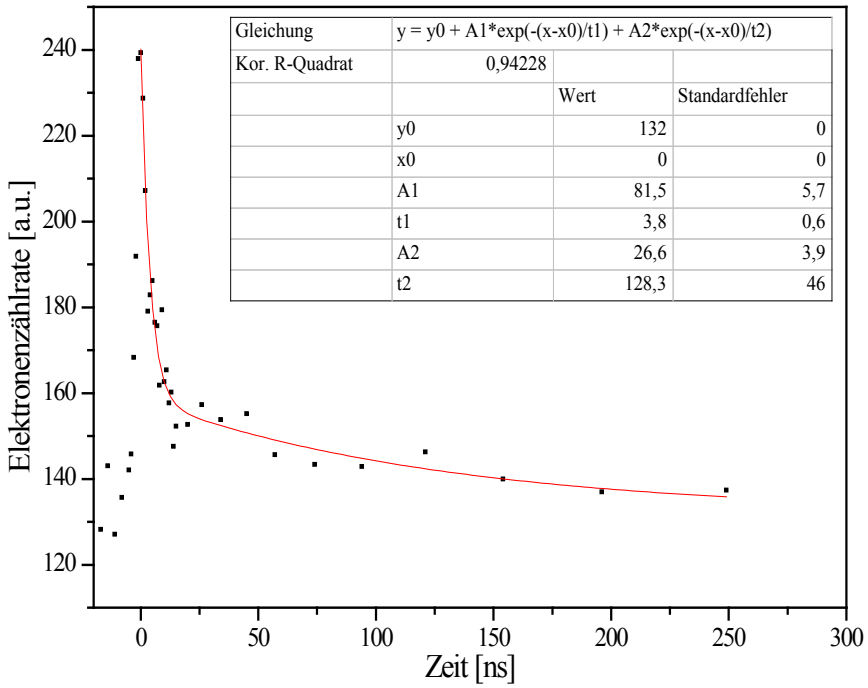


Abbildung 76: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer **500 nm α-Sexithiophenschicht** zeigt einen Zerfall auf zwei Zeitskalen: schnell und langsam.
Erklärung siehe Text.

Es ist ersichtlich, dass eine monoexponentielle Funktionsanpassung diese Zerfallskurve nicht beschreibt. Durch eine biexponentielle Regression wird diese Abklingkurve aus einer kurzen Zeit mit 4 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 130 ns die den Triplettzuständen zugerechnet wird, beschrieben. Wegen dem großen statistischen Fehlers, welcher auch durch die Genauigkeit beschränkt ist, eine exakte quantitative Angabe der langen Triplettlebensdauer nicht möglich. Die Wortwahl bei der Interpretation der nachfolgenden P^4-Photoelektronenspektren ist wiederkehrend, weil ein ähnlicher Zerfall der Anregung zu beobachten ist. Daher ändert sich ausschließlich die quantitative Angabe der Zerfallszeiten.

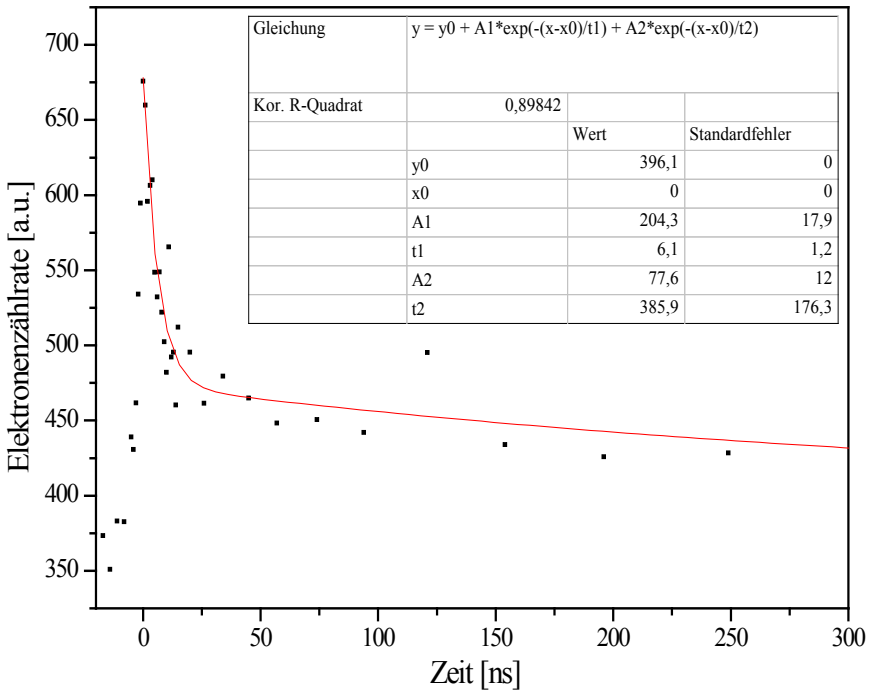


Abbildung 77: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines **plättchenförmigen α-Sexithiophen-kristalls** zeigt die Lebensdauerabklingkurve bestehend aus einer kurzen Zeit mit 6 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 385 ns. Die zweite Komponente wird aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugerechnet.

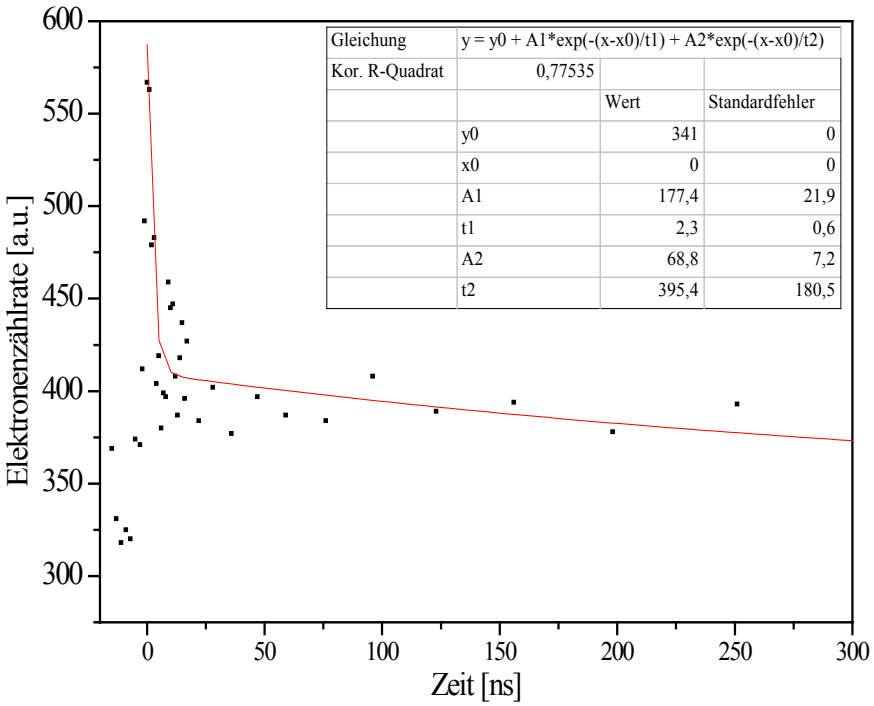


Abbildung 78: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines **nadelförmigen α-Sexithiophen-kristalls** zeigt die Lebensdauerabklingkurve bestehend aus einer kurzen Zeit mit 2 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 400 ns. Die zweite Komponente wird aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugerechnet.

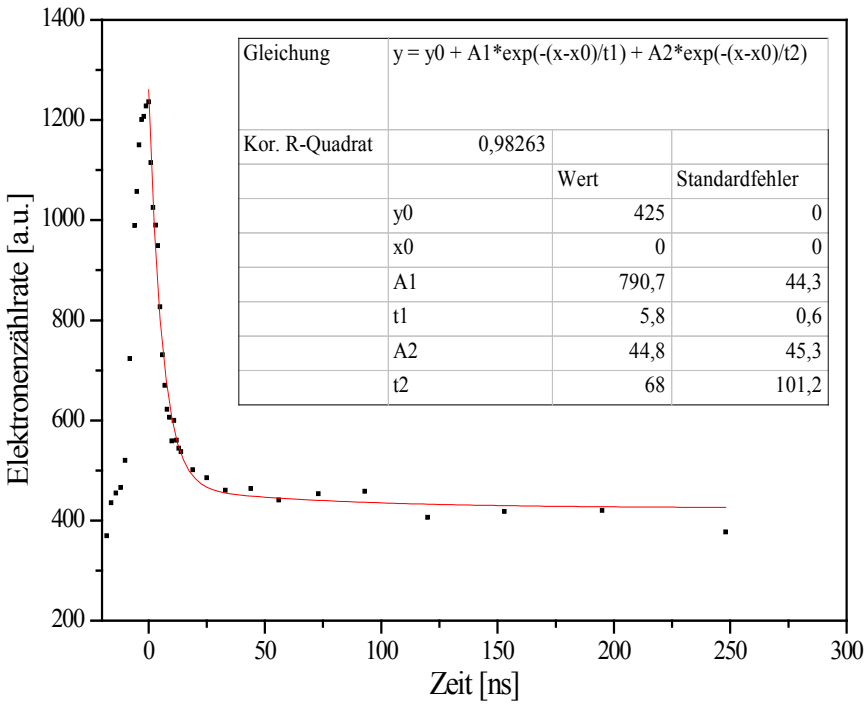


Abbildung 79: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer **500 nm α,ω-Dihexylsexithiophenschicht** zeigt die Lebensdauerabklingkurve bestehend aus einer kurzen Zeit mit 6 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 133 ns. Die zweite Komponente wird gleichfalls wie bei den vorherigen Spektren aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugeordnet.

Tabelle 9: Ermittelte Triplettlebensdauer für die Thiophenderivate (mit gerundeten Werten)

Probe	**A_1**	**t_1 [ns]**	**A_2**	**t_2 [ns]**	**A_2 Anteil in %**
α-6T-Schicht	80	4	26	130	25
α-6T-Nadel	180	2	70	400	28
α-6T-Plättchen	200	6	80	400	29
α,ω-DH6T	800	6	45	70	5

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Struktur der organischen Festkörper von immenser Bedeutung ist. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Triplettzustands ist für alle α-6T-Festkörper ähnlich. Jedoch ist für alle Festkörper der Thiophenderivate die Lebensdauer des Triplettzustand T_1 gegenüber in Lösungsmitteln typischen Triplettlebensdauern deutlich verkürzt. Dies könnte an Triplett-Triplett-Auslöschungsprozessen liegen. Wobei in den Kristallstrukturen die Triplettlebensdauern sehr ähnlich sind. Hervorzuheben ist zudem, dass die S_1-Lebensdauer im Plättchen laut P^4-Experiment am höchsten ist. Die α,ω-DH6T-Schicht hingegen zeigt nur eine erstaunlicherweise sehr kurze Triplettlebensdauer, zugleich aber eine sehr lange S_1-Lebensdauer. Das Ergebnis für den Triplett ist sehr ungenau, weil wenig Signalintensität für den Versuch vorhanden war. Eine potentielle Erklärung für die beobachteten

kurzen S_1-Lebensdauer im 6T ist hier ein möglicher *charge-transfer*-Zustand, welcher die ISC-Rate verkürzt. Unterstützt wird diese Annahme durch die Veröffentlichung von Lanzani et al.[128], welche über einen dunklen CT-Zustand berichten.

4.9.2 Die Ergebnisse der P^4-Experimente für die Chinacridonderivate

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten P^4-Experimente an den Chinacridonderivaten aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen wieder eine kurze und eine lange Zerfallszeit. Jedoch sind auch hier die Zeiten aufgrund der experimentellen Umstände mit einem starken statistischen Fehler behaftet.

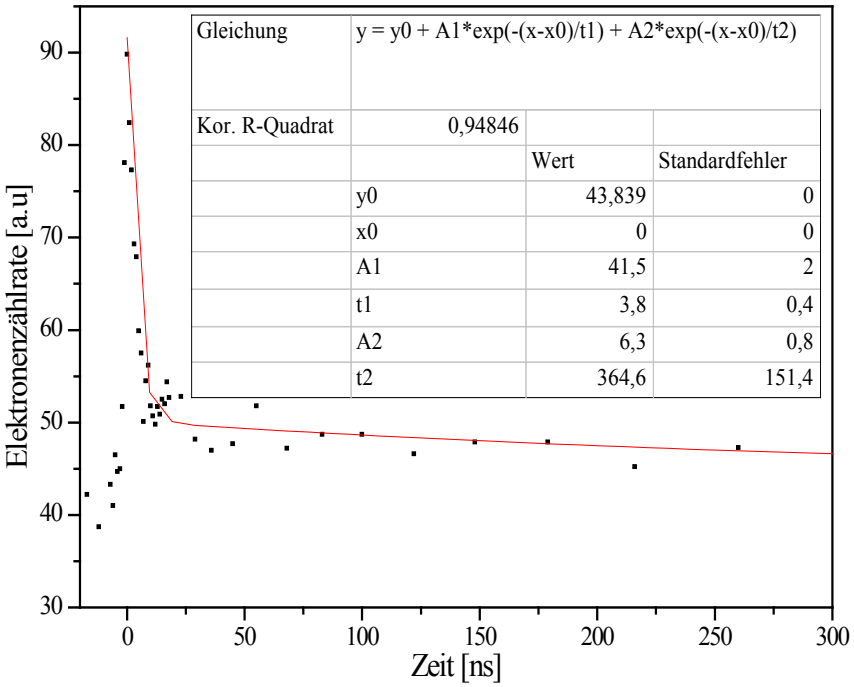


Abbildung 80: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer **500 nm γ-*C*hinacridonschicht** zeigt die Lebensdauerabklingkurve angeregter Zustände in diesem Festkörper.
Es können zwei Zerfallszeiten mit einer sehr kurzen Zeit von 4 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 365 ns ermittelt werden. Weitere Erklärung siehe Text.

Die zweite Komponente wird wiederum aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugerechnet und ist mit einem starken statistischen Fehler, welcher auch die Lage der Nulllinie stark beeinflusst, behaftet. Auch hier ist die Wortwahl bei der Interpretation der nachfolgenden P^4-Photoelektronenspektren wiederkehrend, weil ein ähnlicher Zerfall der Anregung zu beobachten ist. Daher ändert sich ausschließlich die quantitative Angabe der Zerfallszeiten.

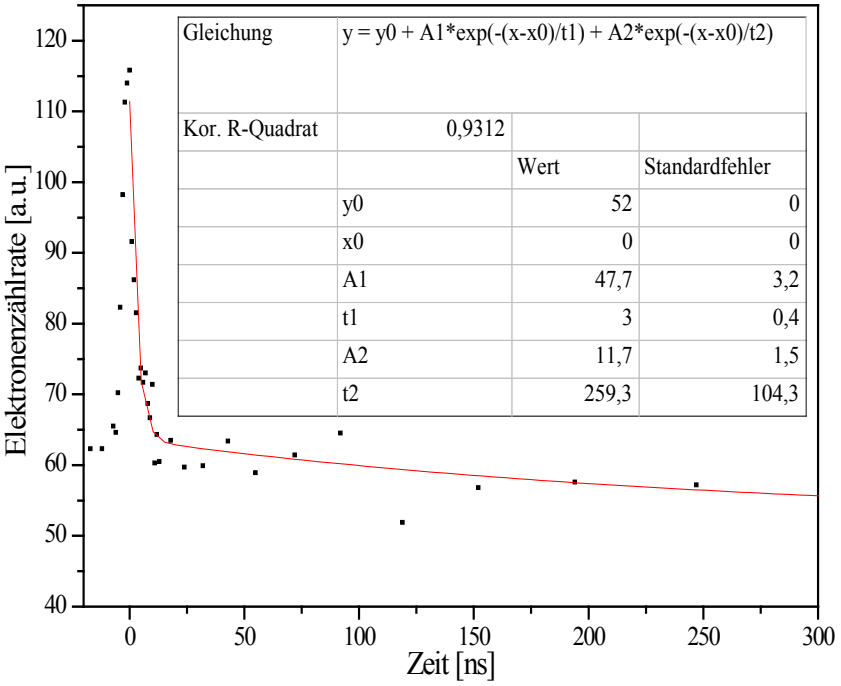


Abbildung 81: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines **plättchenförmigen *C*hinacridon-kristalls** zeigt die Lebensdauerabklingkurve mit einer sehr kurzen Zeit von 3 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 259 ns.
Die zweite Komponente wird wiederum aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugeordnet und ist mit einem starken statistischen Fehler behaftet.

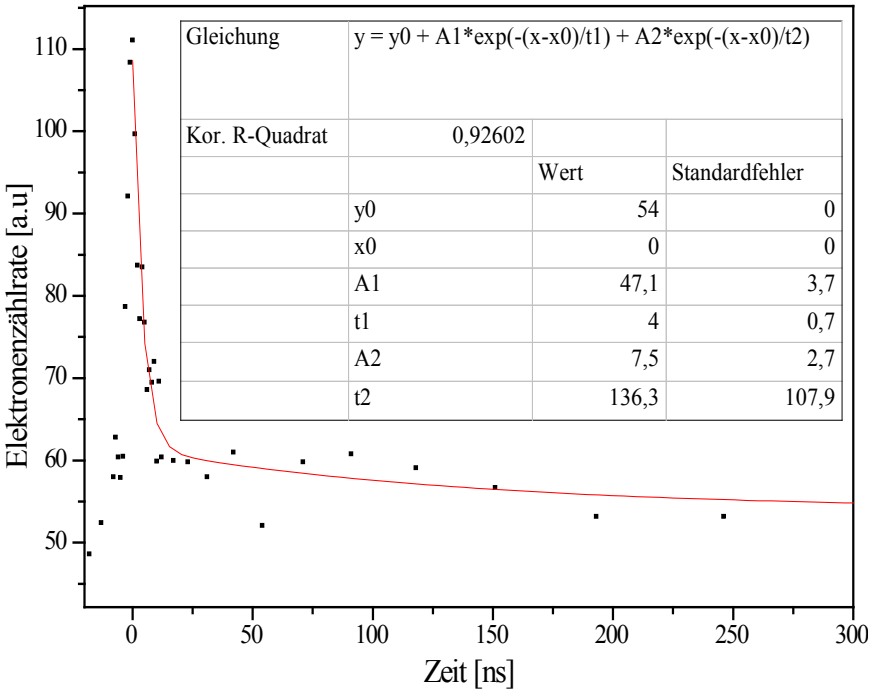


Abbildung 82: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer **500 nm *N,N´*-Dimethylchinacridonschicht** zeigt die Lebensdauerabklingkurve mit einer sehr kurzen Zeit von 4 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 136 ns.
Die zweite Komponente wird wiederum aufgrund der längeren Lebensdauer dem Triplettzustand zugerechnet und ist mit einem starken statistischen Fehler behaftet.

Tabelle 10: Zerfallszeiten der angeregten Zustände bestimmt durch die zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum

	A_1	τ_1 [ns]	Standard-fehler	A_2	τ_2 [ns]	Standard-fehler	Kor.R-Quadrat
α-6T 500 nm Schicht	81,5	4	0,6	26,6	128	46	0,94
α-6T Plättchen	204,3	6	1,2	77,6	386	176,3	0,77
α-6T Nadel	177,4	2	1,34	68,8	395	180,5	0,89
α,ω-DH6T	790,7	6	0,6	44,8	68	101,2	0.98
γ-QA 500 nm Schicht	41,5	4	0,4	6,3	365	151,4	0,95
γ-QA Plättchen	47,7	3	0,4	11,7	259	104,3	0,93
DMQA 500 nm Schicht	47,1	4	0,69	7,5	136	107,92	0,93

Aus **Tabelle 10** wird anhand des Standardfehlers und des Bestimmtheitsmaßes $\boldsymbol{R^2}$ für Zerfallszeit $\boldsymbol{\tau_2}$ deutlich, dass im Bereich dieser langlebigen Zeiten, die den Triplettlebensdauern zugeordnet wird, es generell noch eine zu große Streubreite der Messpunkte gibt. Diese Streubreite beeinflusst die Lage der Nulllinie und damit auch dramatisch die Zerfallszeit $\boldsymbol{\tau_2}$ .Jedoch können unzweifelhaft zwei Zerfallszeiten für jeden organischen Festkörper ermittelt werden, welche in dieser Arbeit mit der Summe zweier Exponentialfunktionen beschrieben.

Ob noch weitere energetische Komponenten in diesen Zerfallszeiten involviert sind, kann mit dem derzeitigen technischen Stand der Versuchsapparatur nicht aufgelöst werden. Lanzani et al. [128] berichten bspw. im α,ω-DH6T von der Existenz eines dunklen *charge-transfer*-Zustands, welcher Da Como unterhalb des $\mathbf{S_{1,exz.}}$ vermutet wird. [126]

Es ist positiv hervorzuheben, dass die Moleküle aufgrund der längeren Triplettlebensdauer generell als molekulare Speicher geeignet sind. Überraschend ist jedoch, dass die permethylierten Moleküle *N, N´*-Dimethylchinacridon (DMQA) und das Dihexylsexithiophen (DH6T) eine kürzere Triplettlebensdauer besitzen als ihre unsubstituierten Derivate. Es wäre durch die Methylabstandshalter, ein größerer Molekülabstand innerhalb des Festkörpers zu erwarten. Intermolekulare Effekte sollten abnehmen und als Folge die Lebensdauern zunehmen. Generell scheinen die Chinacridonderivate eine längere Triplettlebensdauer als die Thiophenderivate zu besitzen. Die Zerfallszeit der Komponente τ_1 ist vermutlich dem $S_{1,exz.}$ zuzuordnen. Auf eine genauere Interpretation der Zerfallszeit τ_1 wird an dieser Stelle aufgrund der schlechteren Auflösung im Vergleich zur ergänzenden Methode der laserinduzierten Fluorenzlebensdauermessungen verzichtet.

Das Größenverhältnis der Amplituden A_1 und A_2 zueinander, entspricht den aufgrund des idealeren Frank-Condon-Faktors für den ersten angeregt Singulettzustand den Erwartungen. Auch besteht eine Abhängigkeit der Intensitäten des S_1 und des T_1 von dem jeweiligen Übergangsmoment zum Ion. Obwohl bereits nach kurzer Zeit eine hohe Triplettpopulation vorliegt, ist die Intensität klein. Das bedeutet, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit wegen dem viel kleine-

ren Übergangsmoment und der energetischen Lage der Triplettzustände unterhalb des $S_{1,exz.}$[149] bspw. in den Thiophenderivaten geringer ist.

4.10 Laserangeregte Fluoreszenzlebensdauermessungen

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen und den nicht kommerziellen Aufbau der laserangerengten Fluoreszenzlebensdauermessungen. Diese Methode wird ergänzend zur P^4-Spektroskopie angewandt, bei der schnellere und langsamere Zeiten im unteren Nanosekundenbereich detektiert werden konnten. Diese Methode erlaubt es die ermittelten Zeiten der schnellen Komponente aus der P^4-Spektroskopie, welche evtl. aus Licht emittierenden elektronischen Zuständen stammen, in Abhängigkeit der Temperatur besser charakterisieren zu können. Diese schnellen Komponenten besitzen eine unerwartet lange Lebensdauer, welche in dieser Arbeit durch die Existenz von S_1-Traps begründet werden kann. Mit dem unterstützenden Wissen aus den wellenlängenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzexperimenten ist ein Ziel diese elektronischen Zustände qualitativ zu identifizieren. Zur Einschränkung der betreffenden Energiebereiche werden geeignete Banden- und Kantenfilter verwendet. Als weiteres Ziel sollen die im Festkörper extrem schnellen Fluoreszenzprozesse (aufgrund des besseren Auflösungsvermögen im Vergleich zu dem P^4-Experiment) quantitativ erfasst werden. Zusammengefasst ist es das Ziel die mechanistischen Hintergründe noch genauer in Ergänzung mit der in dieser Arbeit angewandte P^4-Methode charakterisieren zu können.

4.10.1 Der Fluoreszenzdetektor und der Versuchsaufbau

Für die quantitative Fluoreszenzdetektion von einzelnen Photonen kommen grundsätzlich zwei unterschiedliche Detektionsvarianten mit Sekundärelektronenvervielfachern in Betracht, deren Funktionsprinzip in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben wurde. [175, 176] Dieses Konzept soll daher nicht im Einzelnen erklärt, sondern nachfolgend lediglich deren Vor- und Nachteile beleuchtet werden.

Bei der ersten Variante handelt es sich um die „Detektion über Mikrokanalplatten“. Der Aufbau eines solchen Systems hat für die Fluoreszenzmessung den Vorteil einer extrem schnelle Zeitauflösung. Das Thema „elektronische Störsignale“ soll an dieser Stelle nicht näher behandelt werden, da sie für die Einzelphotonenmessung mit einem Start-Stopp-System weites gehend irrelevant sind. Es sei jedoch auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen. [177, 178]

[149] Vgl. Abbildung 30 S. 66 für die Lage der Zustände in den Thiophenderivaten.

Die Pulsweite des Mikrokanal-Fluoreszenzdetektors ist um den Faktor zehn geringer als bei den meisten anderen konventionellen Photomultipliern auf der Basis von Sekundärelektronenvervielfachervarianten. [15] Nachteilig hingegen ist die geringere Lebensdauer des MCP-Photomultiplier im Vergleich zu anderen Detektorvarianten, die hohen Anschaffungskosten sowie die Feuchtigkeitsempfindlichkeit, welche in letzter Konsequenz zur Zerstörung führen kann. Deshalb kann diese Detektorenart nur im Vakuum benutzt werden, was den Versuchsaufbau unnötig verkompliziert, weil Optiken[150] verbaut werden müssen.

Der zweite Detektortyp realisiert die „Detektion mittels Photoelektronenvervielfacher" (engl. *photomultiplier tube* kurz PMT). Dabei werden über eine Photokathode, die Photonen in Elektronen umgewandelt. Photoelektronenvervielfacher sind weitaus kostengünstiger als MCP-Detektoren und erlauben deshalb einen sehr flexiblen Versuchsaufbau. Durch die hohe Lichtempfindlichkeit kann jedoch schnell eintretender Sättigungseffekt auftreten, wodurch es auch in Folge zu Beschädigungen durch Überlichtung kommen kann.

Maßgeblich für die Entscheidung der Durchführung der die Detektion mittels Photoelektronenvervielfacher durchzuführen war, dass diese Art der Detektion neben einer besseren Kostenstellung auch einen einfacheren Versuchsaufbau ermöglicht. Ferner trug zur Entscheidung bei, dass ein Photomultiplier bereits im Arbeitskreis vorhanden war und diese Methode sich über Jahrzehnte bewährt hat. Ein Detektor, der aus Mikrokanalplatten basiert, hätte erst im Eigenbau aufwendig konstruiert oder gekauft (ca. 15.000 Euro) werden müssen. Der Photoelektronenvervielfacher wird mit seinen Eigenschaftenim folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

150 Wie z. B. Filter, dichroitische Spiegel usw.

4.10.2 Der Photoelektronenvervielfacher des Typs R3823-03 und der experimentelle Aufbau

Ziel der Messungen war es unter anderem im langwelligen Photonenbereich Fluoreszenz aus z. B. ladungsgetrennten Zuständen oder Phosphoreszenz zu identifizieren.mn. Deshalb wurde ein besonders im infraroten Bereich empfindlicher Detektor verwendet.

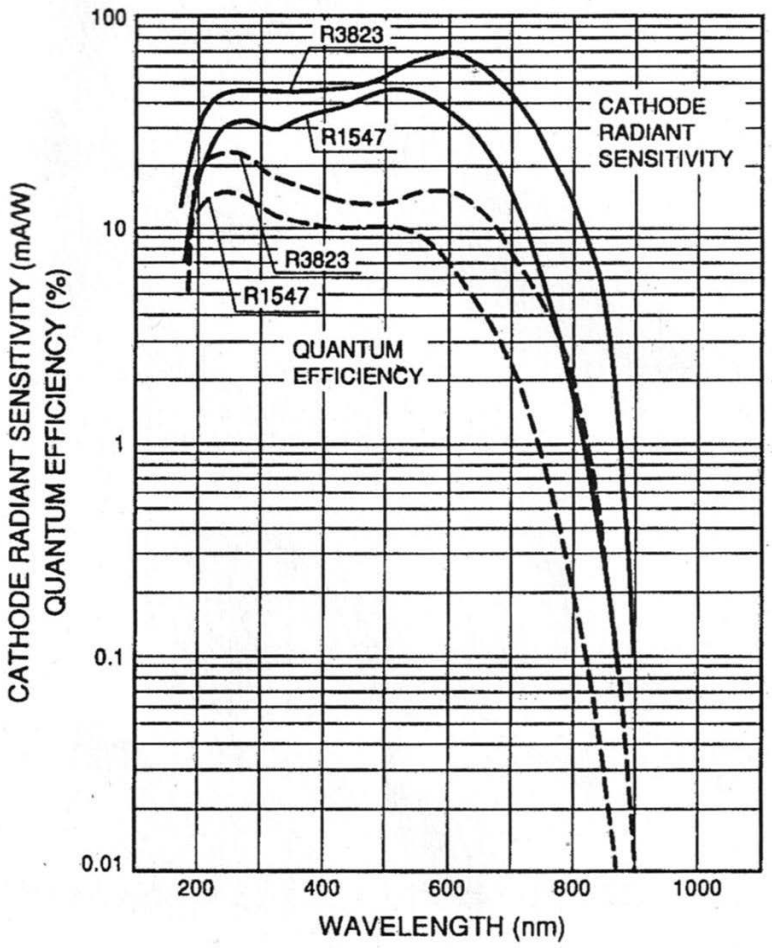


Abbildung 83: Spektrale Empfindlichkeit des Photomultiplier R3823 gemäß Datenblatt der Firma Hamamatsu Photonics [179]
Hinweis: Neben dem verwendeten Modell R3823 sind noch Kurven anderer Photomultiplier angegeben, die jedoch für diese Arbeit bedeutungslos sind. Weitere Erklärung siehe Text.

Der Photomultiplier R3823 der Firma Hamamatsu Photonics besticht durch seine breite spektrale Empfindlichkeit. Wie man der Abbildung 83 entnehmen kann, liegt diese im Bereich von 185 nm bis 800 nm und eignet sich deshalb hervorragend für Fluoreszenzmessungen, die meist weiter im roten Spektralbereich zu beobachten sind. Die maximale Empfindlichkeit liegt bei 600nm. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der geringe ***transit time spread*** von 750 ps [179] und die werksseitig sehr kurze Anstiegszeit der Anode von 1,4 ns [179]. Der *transit time spread* ist ein limitierender Faktor der Zeitauflösung bei der Einzelphotonenmessung und soll deshalb hier näher beleuchtet werden. Der *transit time spread* oder auch Fluktuation ist

definiert als die Halbwertsbreite der zeitlichen Verteilung der ankommenden Elektronen und ergibt sich aus der *transit time.* Die *transit time beschreibt die Durchlaufzeit angefangen* vom Auftreffen des Photoelektrons auf die Photokathode bis zum Erscheinen des Ausgabesignals der PMT. Für Photoelektronen innerhalb der PMT treten jedoch Wegunterschiede auf und führen zu einer Pulsverbreiterung der sogenannten *transit spread time.*

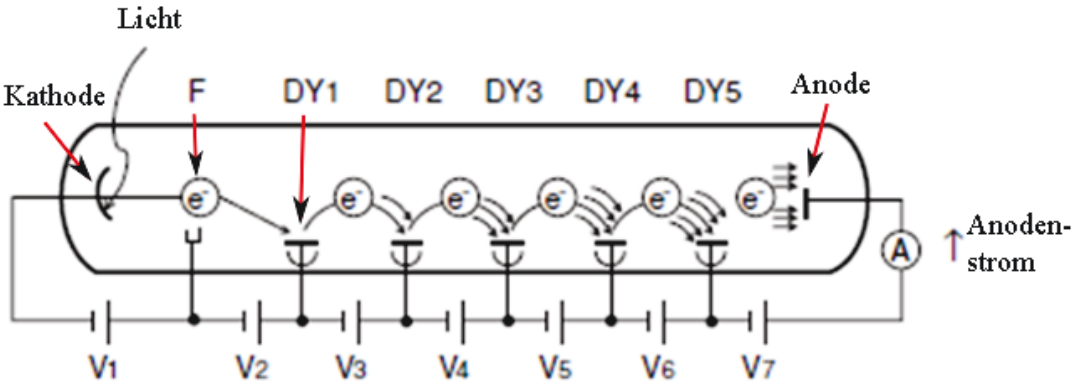


Abbildung 84: Schematischer Aufbau einer Photomultiplier Röhre [177].
Diese Abbildung zeigt, wie ein einzelnes Photonen zunächst auf die Photokathode aufschlägt. Anschließend wird aus der Photokathode ein Photoelektron emittiert und mittels einer Fokussierelektrode F, die eine postive Spannung V besitzt, auf die erste Dynode (Dy1) fokussiert. Die Spannung nimmt für jede weitere Dynode bis zur Anode stufenweise zu. Die Elektronen werden dabei über alle fünf Dynoden (Dy) lawinenartig vervielfältigt.

Es gibt zwei Effekte: Je nach Auftreffort kann das Elektron auch in ein verspätetes Elektronensignal umgesetzt werden.

- Der erste Effekt ergibt sich aus dem Wegunterschied des ersten Elektrons von der Photokathode zur ersten Dynode. Die Verteilung der Durchgangszeiten der Elektronen, die letzlich die Breite an der Anode festlegt. Diese Breite, genauer die Anstiegszeit bestimmt die Genauigkeit der Zeitmessung. Das Photoelektron wird aus einem Punkt des breiten Bereichs der Photokathodenfläche ausgelöst und durch ein positives elektrisches Feld auf die erste Dynode beschleunigt. Durch die unterschiedlichen Entstehungsorte der Photoelektronen von Photon zu Photon besitzt jedes eine unterschiedliche Weglänge zur ersten Dynode. Dieser systematische Fehler zieht sich bis zur Anode fort und führt deshalb zu einer früheren oder späteren Ankunft des Pulses. Diesen Effekt kann man durch eine Begrenzung der Photokathodenfläche mittels einer möglichst kleinen Schlitzblende fast komplett unterdrücken.

- Der zweite Effekt ist bedingt durch generelle Wegunterschiede der Elektronen, des Pulses zwischen den Dynoden. Die Verteilung der Durchgangszeiten der Elektronen

bestimmt letztlich die Breite des Signals an der Anode. Diese Breite, genauer die Anstiegszeit bestimmt die Genauigkeit der Zeitmessung. Dieser Effekt wird durch das kegelförmige auseinanderfliegen der in den Dynoden ausgelösten Elektronen weiter verstärkt. Diese Elektronen treffen dann wieder beliebig auf die nächste Dynodenfläche und die Elektronen kommen zu verschiedenen Zeiten an der Anode an. Dies verursacht einen breiten Puls.

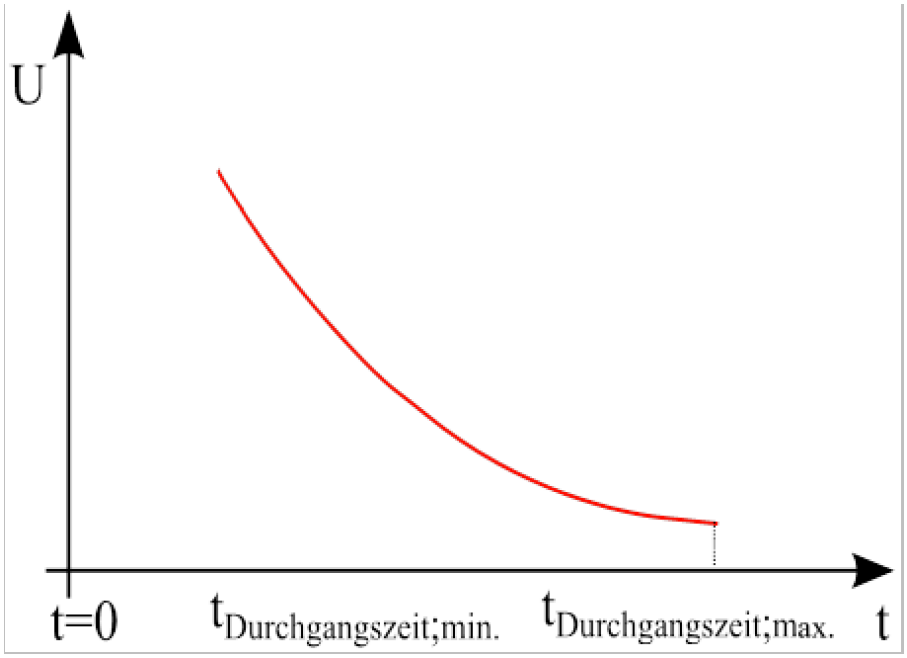


Abbildung 85: Schematische Abhängigkeit des *transit time spread* von der Spannung U. Genauere Erklärung siehe Text.

Das Betreiben des PMT bei höheren Spannungen führt jedoch zu einem starken Untergrund. Es wurde ein sehr großer Widerstand R gewählt, um die PMT vor Überspannungen zu schützen. Treffen viele Photonen auf die Photokatathode, bricht die Spannung U an den Dynoden mit jedem ankommenden Teilchen immer mehr zusammen. Einerseits wird dadurch das Elektronensignal verringert und andererseits verlängert sich die Durchgangszeit t für jedes weitere Elektron. Zusammengefasst kann man die *transit spread time* als *jitter* der Durchgangszeit auffassen. Diese führt zu früheren oder späteren Ankunftszeiten des verstärkten Elektronensignals bezüglich des Zeitpunktes der Photon-zu-Elektronkonversion auf der Photokathode. Die Transit-Zeit ist also auch, stark von der Belichtung abhängig. Schon das Einschalten eines entfernten Monitors führte schon zu einer Verschiebung von 10 ns.

Die Anstiegszeit des Einzelteilchensignals konnte durch leichte Veränderungen an der Schaltung durch Änderung einiger Widerstände und Kondensatoren noch verringert werden. Außer der betrachteten Fehler des Photoelektronenvervielfachers sind für die zeitliche Auflösung

natürlich auch die elektronischen Komponenten sowie der verwendete Laser von Bedeutung. In dem nachfolgenden Spektrum wird die Gerätefunktion des unten beschriebenen Gesamtsystems gezeigt.

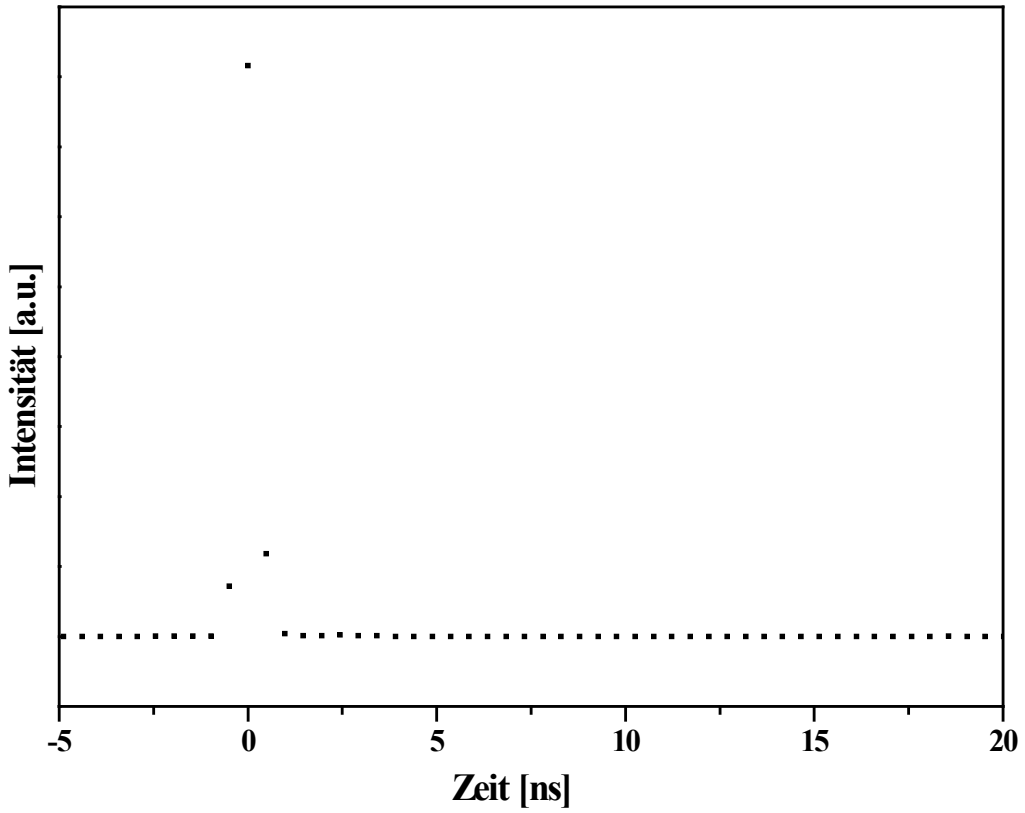


Abbildung 86: Gerätefunktion des gesamten Fluoreszenzlebensdauermesssystems. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Die Gerätefunktion hat nun eine Anstiegszeit von 0% auf 100 % über zwei Datenpunkte von 970 ps. Für die Bestimmung der Gerätefunktion wurde der ps-Laser mit einer Pulsbreite von 800 ps direkt gemessen und so abgeschwächt, dass die Messung von Einzelphotonen möglich war. Ein Photodiodensignal des Lasers wurde gleichzeitig als Triggersignal genommen. In dieser Messung war der Pikosekundenlaser, der Photomultiplier, die Photodiode und das Zählsystem mit einbezogen. Letzteres besteht aus Verstärker- und Verzögerungseinheit, *constant fraction discriminator*, *Time-to-Amplitude Converter,* einem Analog-zu-Digital-Wandler und einer Speicherkarte.

Die Anstiegszeit des Zählsystems selbst, wurde mit 244 ps durch Imitation des Start/Stopp Signals durch ein künstlich erzeugtes elektronisches Signal, für eine vom Verfasser betreuten Bachelorarbeit ermittelt. [158]

Die Anstiegszeit des Gesamtsystems ist wichtig um abzuschätzen, inwieweit die zeitliche Auflösung für die im Ergebnisteil folgenden Messungen ausreichend ist. Die Fluoreszenzlebensdauer von organischen Festkörpern liegt aufgrund der kurzen Lebensdauer des S_1-Zustandes meist im unteren Nanosekundenbereich. Der Versuchsaufbau für die Messungen der Fluoreszenzlebensdauer war wie folgt.

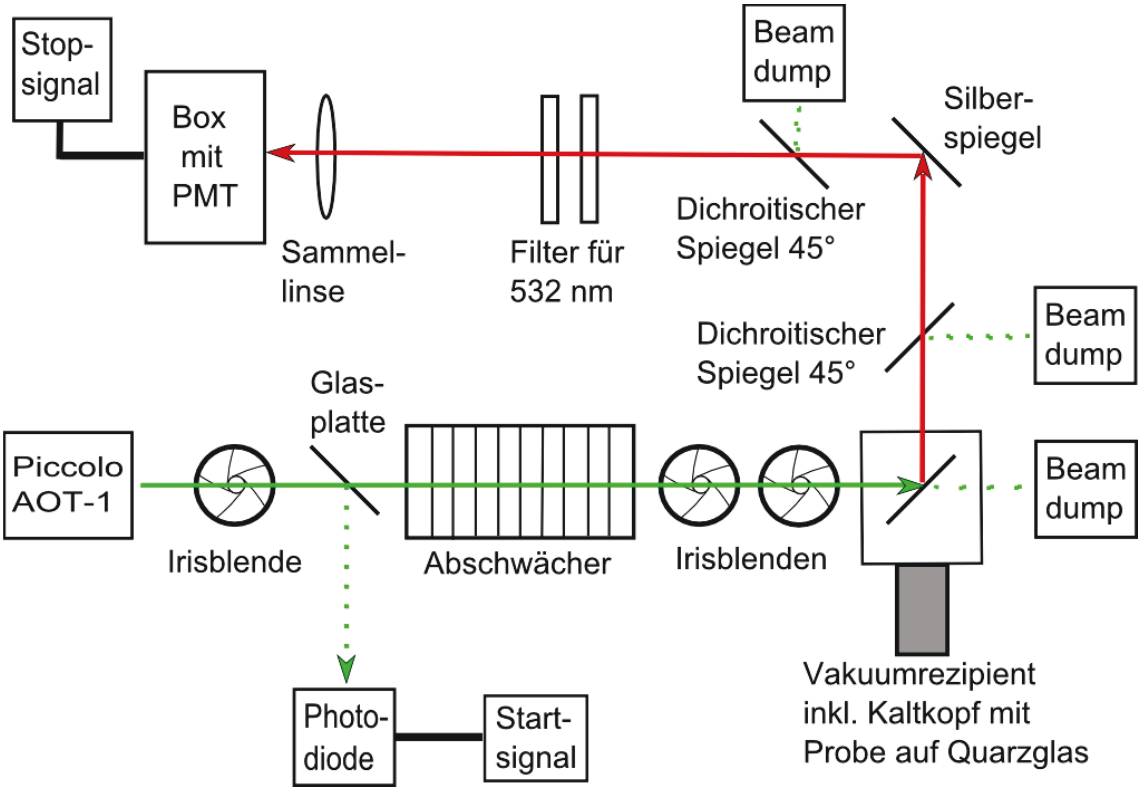


Abbildung 87: Schematische Versuchsanordnung für die Messung der Fluoreszenzlebensdauer. Der grüne Strahl stellt den Weg des Laserstrahles dar, der rote Strahl den Weg des weitergeleiteten Fluoreszenzlichtes. Gestrichelte Linien deuten ausgekoppelte Lichtwellenlängen oder Lichtreflexe an. (Erklärung siehe nachfolgender Text)

Eine Herausforderung bei diesem eigens zusammengestellten Versuchsaufbau ist die Kontrolle der Lichtreflexe des Lasers und die Eliminierung unerwünschter Lichtquellen, um den Photoelektronenvervielfacher vor Sättigungseffekten und Zerstörung zu schützen und eine korrekte Messung zu gewährleisten. Für diesen Zweck werden sämtliche Aufbauten durch zusätzliche Maßnahmen abgeschirmt und der PMT durch eine schwarze Box und Samtdecken umhüllt. Der PMT wurde zusätzlich durch einen Faradayschen Käfig abgeschirmt, um hochfrequente Störsignale abzufangen. Die Messungen werden möglichst unter völligem Umgebungslichtausschluss durchgeführt. Totalreflektierende Filter und dichroitische Spiegel werden verwendet, um die Anregungswellenlänge im Fluoreszenzstrahlengang heraus zu selektieren.

Das Startsignal für das Zählsystem wird mittels einer schnellen Photodiode durch den eingesetzten Laser ausgelöst und das Signal mit Hilfe eines Kabeldelays zeitlich so eingestellt, dass das Messprogramm die Photonen im richtigen Zeitbereich erfasst. Das Stoppsignal wird durch das auf den Photoelektronenvervielfacher aufgetroffene Fluoreszenzphoton ausgelöst. Dieses negative Signal wird auf ca. 20 mV verstärkt, damit es für den nachfolgenden *constant fraction discriminator* verwendet werden kann. Start- und Stoppsignal werden durch einen *time-to-amplitude converter* und einem Analog-Digital-Wandler verarbeitet und durch den Computer ausgelesen. Die ausgelesen Daten werden von diesem in einem Intensitäts-Zeit-Diagramm am Bildschirm dargestellt. Die Fluoreszenzlebensdauer wird anschließend aus den gemessenen Daten mithilfe einer Regressionskurve bestimmt.

4.10.3 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer im Lösungsmittel

Da von den Molekülen α,ω-DH6T, QA, DMQA im Lösungsmittel noch keine Fluoreszenzlebensdauern bekannt sind, wurden ergänzende Untersuchungen mithilfe des Hochleistungsfluoreszenzlebensdauerspektrometers Fluotime 300 durchgeführt. Diese Daten sind wichtig, um Rückschlüsse auf die Fluoreszenzlebensdauer der Einzelmoleküle zu erhalten. Bei dem Fluotime 300 handelt es sich um ein vollautomatisches Gerät der Firma PicoQuant. Die angewandte Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer durch dieses Systems ist die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, engl.: *timecorrelated single photon counting*). Die Anregung der jeweiligen Probe erfolgte mit gepulsten Pikosekundendiodenlaser für den jeweiligen Wellenlängenbereich. Die Zeitauflösung des Gesamtsystems beträgt bis zu 20 ps.. Die Wiederholrate und die verwendete Wellenlänge wurden der Quanteneffizienz der Probe angepasst. Weitere Einzelheiten werden zu den Ergebnissen zu den entsprechenden Proben genannt.

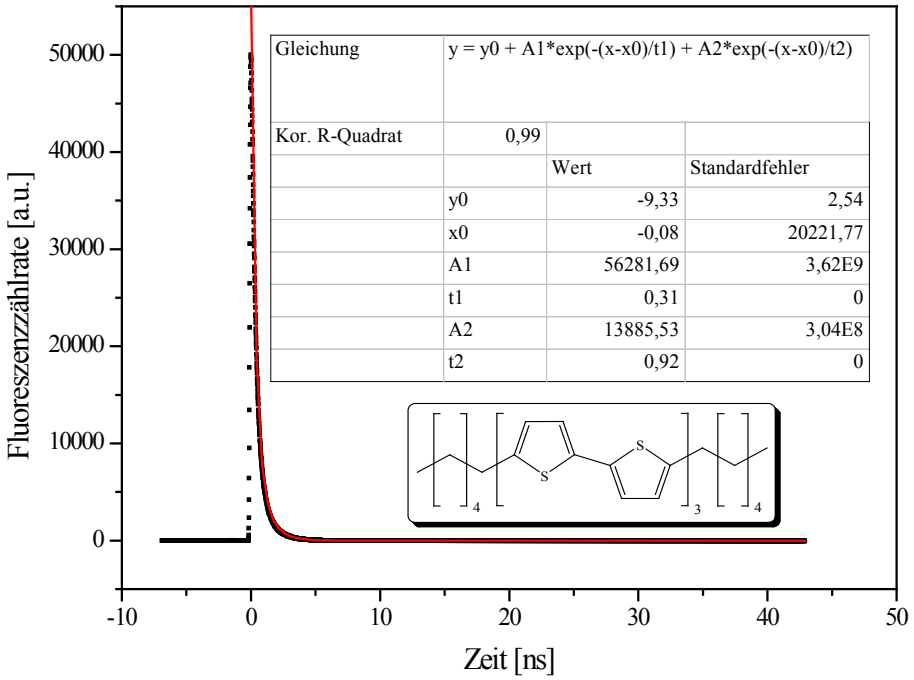


Abbildung 88: Fluoreszenzabklingkurve einer α,ω-DH6T-Lösung in DCM.
Die Probe wurde mit der Wellenlänge 432 nm (Wiederholrate 19 kHz, Leistung 2µW). angeregt. Die Konzentration der Lösung betrug $\mathbf{1 \cdot 10^{-4}\,\frac{mol}{L}}$. Es konnte eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt werden. Erklärung siehe Text.

Es wurde eine eine langsame Zerfallszeit mit 0,9 ns ermittelt. Die lange Zerfallszeit $\boldsymbol{\tau_2}$ wird dem $\mathbf{S_1}$ zugeordnet. Als Vergleich wird eine Fluoreszenzlebensdauermessung am α-6T von Oelkrug et al. [180] herangezogen.[151] Diese Arbeitsgruppe fand eine monoexponentielle Zerfallszeit mit 990 ps ($\boldsymbol{\phi_F}$ = 40 %). Dass sich die langen Zerfallszeiten des α-6T und des α,ω-DH6T ähneln, entspricht den Erwartungen, weil im Lösungsmittel eher Einzelmoleküleigenschaften der untersuchten Substanzen vorliegen. Die Hexylgruppen sollten nur geringfügig einen Einfluss auf die Molekülenergetik im Vergleich zum α-6T ausüben.

[151] Die Konzentration dieser Lösung in DCM wurde in dieser Veröffentlichung nicht angegeben.

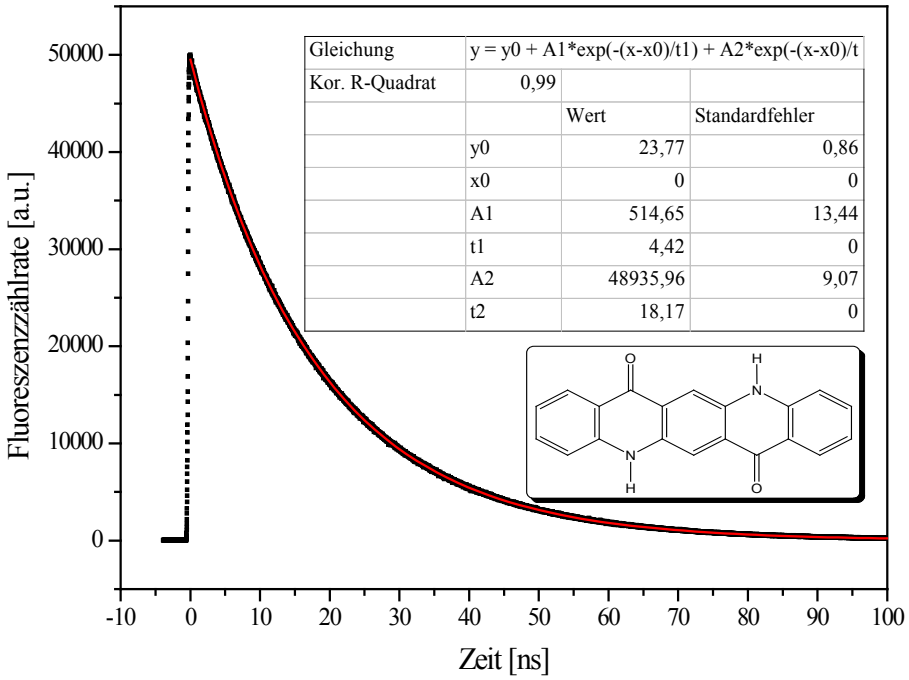


Abbildung 89: Fluoreszenzabklingkurve einer QA -Lösung in DMSO.[152]
Die Probe wurde mit der Wellenlänge 555 nm[153] angeregt. Es konnte eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt werden. Dabei wurde eine schnelle Zerfallszeit mit 4,42 ns und eine langsame Zerfallszeit mit 18,17 ns ermittelt. Die schnelle Zeit hat aber eine sehr geringe Amplitude und kann vernachlässigt werden.

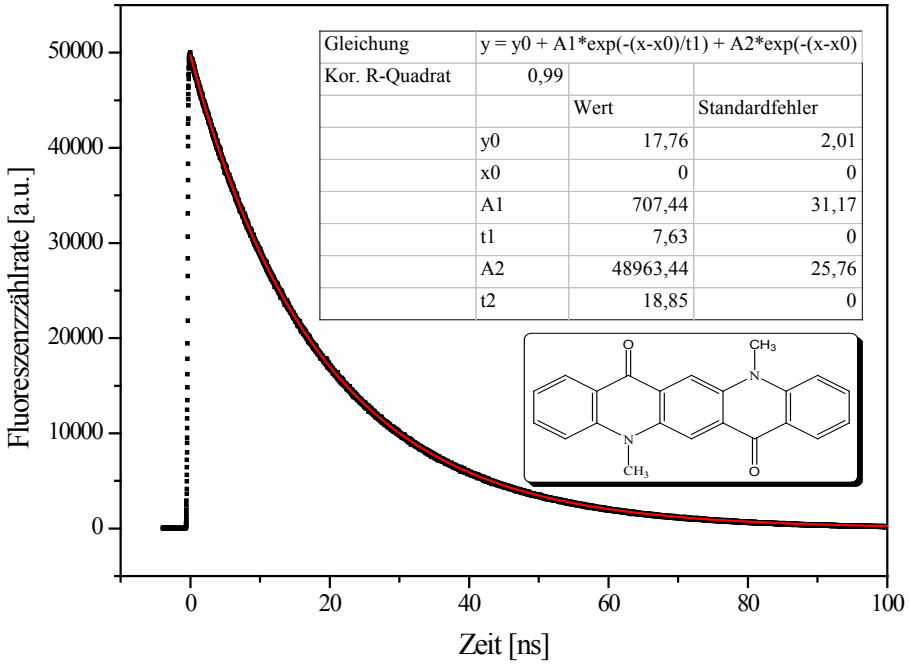


Abbildung 90: Fluoreszenzabklingkurve einer DMQA -Lösung in DMSO[154].
Die Probe wurde mit der Wellenlänge 555 nm (**Wiederholrate 6,5 kHz, Leistung 100 µW)** angeregt. **Die Konzentration der Lösung betrug $9,8 * 10^{-5}$mol/l.** Auch hier konnte eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt werden. Erklärung siehe Text.

[152] Die Konzentration der Lösung betrug $9{,}8 * 10^{-5}$mol/l.
[153] Wiederholrate 6,5 kHz, Leistung 100 µW.
[154] Die Konzentration der Lösung betrug $9{,}8 * 10^{-5}$mol/l.

Dabei wurde eine schnelle Zerfallszeit mit 7,63 ns und eine langsame Zerfallszeit mit 18,85 ns ermittelt. Die schnelle Zeit wird wieder vernachlässigt. Die längeren zeitlichen Komponenten von QA und DMQA stimmen bis auf 680 ps überein. Es folgt, dass die Methylgruppen die intramolekulare Photophysik des Einzelmoleküls nicht beeinflusst. Die beobachteten Unterschiede im Festkörper sind also durch Umgebungseffekte und Delokalisation bedingt.

4.10.4 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer am organischen Festkörper

Viele strahlende und nicht strahlende Prozesse angeregter Moleküle sind äußerst schnell. Dabei erstreckt sich die Zeitskala über einen Bereich von Milli- bis Femtosekunden. Um Prozesse in organischen Festkörpern charakterisieren zu können, war es die Zielsetzung für den jeweiligen Chromophor mithilfe von zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen die Lebensdauer des ersten angeregten Singulettzustandes und/oder möglicher *charge-transfer*-Zustände zu bestimmen. Nutzbar sind die Erkenntnisse langlebiger fluoreszierender Moleküle unter anderem für das Projekt „molekulare Logik".

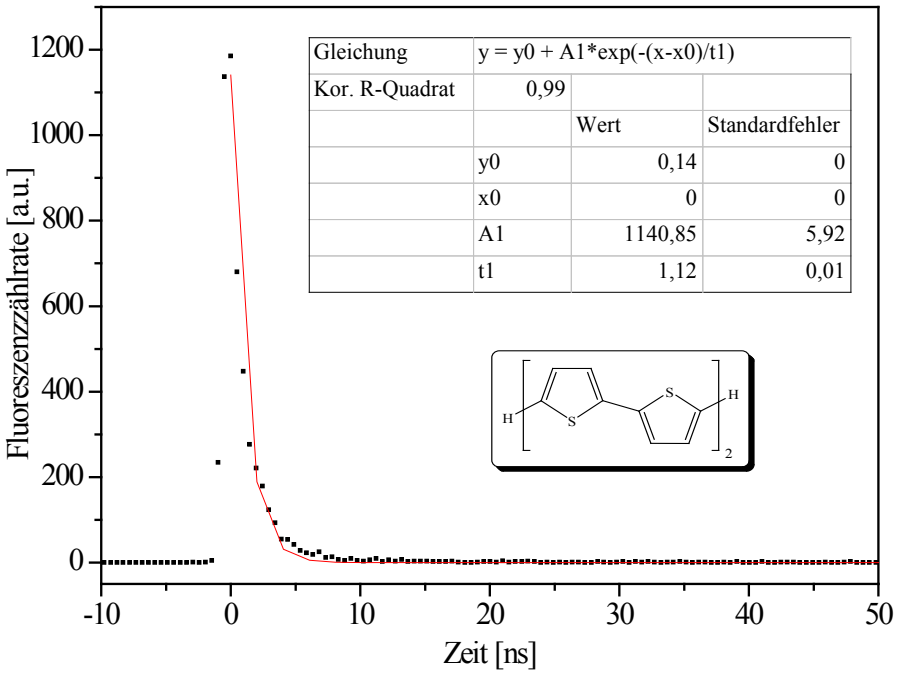
Die Fluoreszenzlebensdauern werden für jeden Festkörper einmal bei Raumtemperatur und einmal bei 30 K gemessen. Die Variation der Temperatur soll darüber Aufschluss geben, ob sich eine Änderung in der Moleküldynamik und damit eine Änderung der Fluoreszenzlebensdauer beobachten lässt. Die Erwartung ist, dass durch das Ausfrieren von intermolekularen Schwingungen der Ladungs- und Anregungstransfer zum Teil oder völlig unterbunden und aufgrund dessen mögliche Konkurrenzprozesse zur Fluoreszenz aus dem S_1 ausgeschalten werden. Auch der Einfluss von Alkylseitenketten auf die Moleküldynamik und mithin auf die Lebensdauer des fluoreszierenden Zustandes sollen untersucht werden. Die Alkylseitenketten fungieren hierbei als Abstandshalter.

4.10.5 Die Fluoreszenzlebensdauermessung an den α-Oligothiophenen 4T bis 6T und des α, ω-Dihexylsexithiophens

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an α, ω-Dihexylsexithiophenschichten und an verschiedenen α-Oligothiophenschichten und –kristallen sollten Aufschluss darüber geben, inwieweit es strahlende Zustände in diesen Molekülfestkörpern gibt, die langlebig sind[155]. Es wird erwartet, dass mit der Kettenlänge der α-Oligothiophene auch die Fluoreszenzlebensdauer zunimmt. Diese Annahme basiert dabei auf Tatsache, dass das ISC mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. [123, 124] Eine weitere Hypothese ist, dass der intermolekulare *charge-transfer* ab einer gewissen Kettenlänge der α-Oligothiophene beginnt unterhalb des $S_{1,exz.}$ zu

[155] Nanosekundenzeitskala oder länger.

liegen. Oder, vielleicht sogar der niedrigste angeregte Zustand ist. Daher soll mittels optischer Filter am α-Sexithiophen eine mögliche *charge-transfer*-Emission von der S_1-Fluoreszenz isoliert und jeweils deren Lebensdauer bestimmt werden. Das α, ω-Dihexylsexithiophen wurde zum Vergleich ausgewählt, da durch dessen Hexylseitenketten eine stärkere Molekülvereinzelung herbeiführt und damit die intermolekularen Wechselwirkungen verringert werden sollen. Es wird also erwartet, dass sich durch diese sterische Hinderung im α,ω-DH6T die Fluoreszenzlebensdauer aus dem ersten angeregten Zustand gegenüber der des α-6T deutlich verlängert. Eine deutlich kürzere Zerfallszeit sollte dann im α-6T zu beobachten sein, falls hier der *charge-transfer* unterhalb des $S_{1,exz.}$-Zustands liegt und den $S_{1,exz.}$ hierdurch gelöscht wird. Eine Erwartung ist, dass durch das Ausfrieren der intermolekularen Schwingungen eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer zu beobachten ist. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen anhand der aufgenommenen Spektren in einer Tabelle und einer abschließenden Diskussion vorgestellt.



Gleichung	y = y0 + A1*exp(-(x-x0)/t1)		
Kor. R-Quadrat	0,99		
		Wert	Standardfehler
	y0	0,14	0
	x0	0	0
	A1	1140,85	5,92
	t1	1,12	0,01

Abbildung 91: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Quaterthiophen-Schicht bei Raumtemperatur.** Es konnte eine schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 1,12 ns ermittelt werden. Abweichungen zwischen Simulation und Messkurve sind nicht erklärbar und resultieren vermutlich aus speziellen aber seltenen Strukturmotiven (*traps*) in der Schicht.

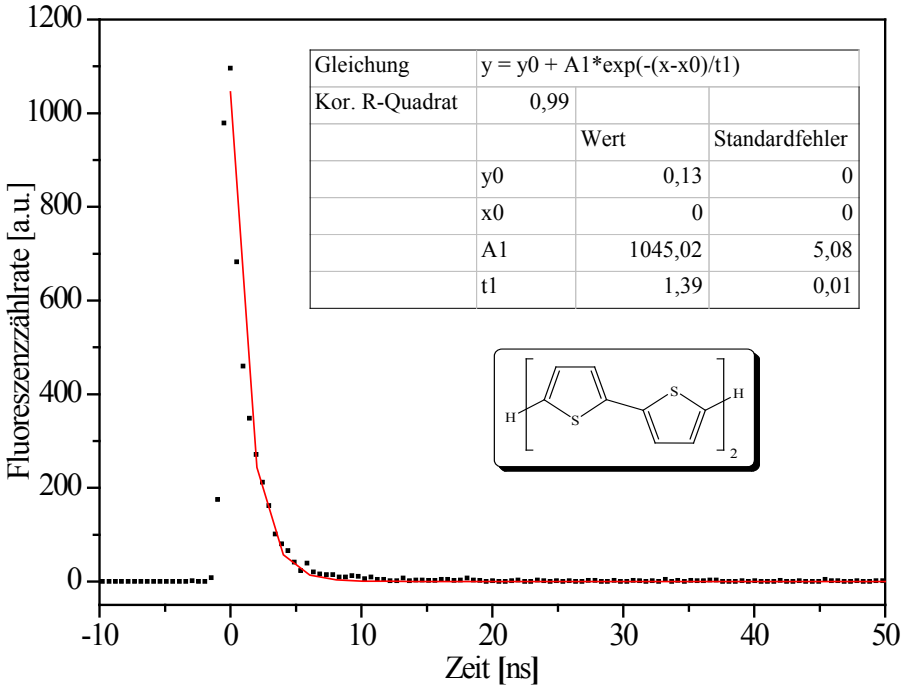


Abbildung 92: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Quaterthiophen-Schicht bei 30 K.** Es konnte eine schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 1,39 ns ermittelt werden. Im Vergleich zur Raumtemperaturmessung ist dies eine Differenz von ca. 200 ps. Unten am Ansatz ist ein kleiner Sockel zu sehen, der Störstellen in der nicht ganz homogenen Schichtstruktur zugeordnet wird.

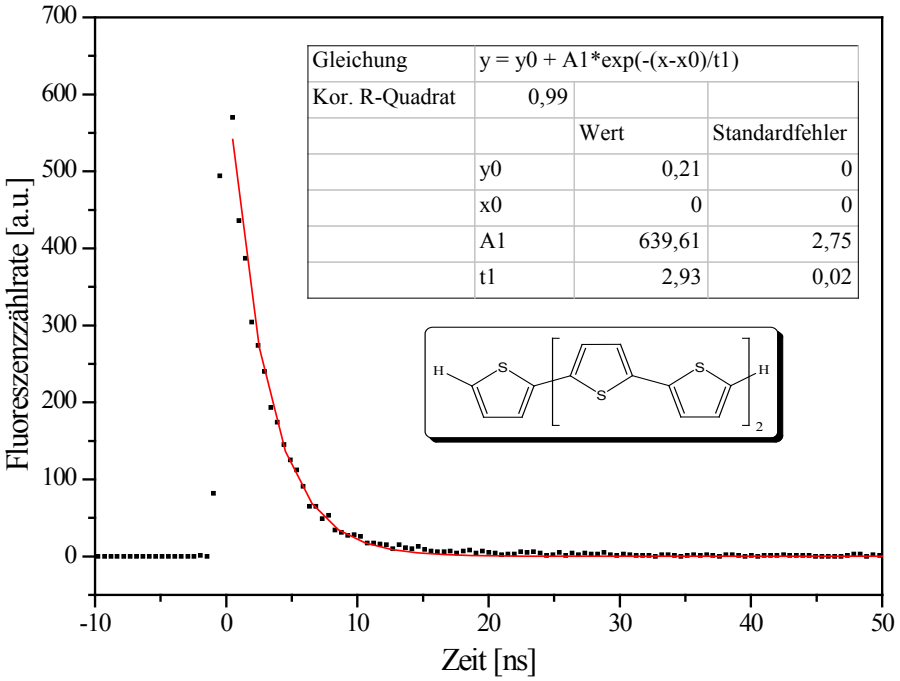


Abbildung 93: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Quinquethiophen-Schicht** bei Raumtemperatur**.** Es konnte eine schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 3 ns ermittelt werden.

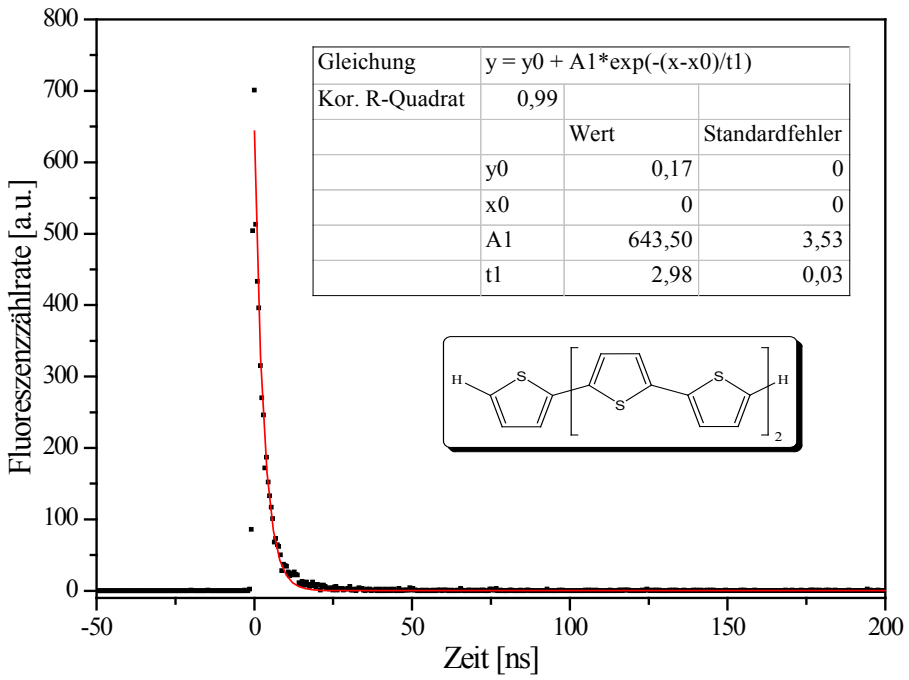


Abbildung 94: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Quinquehiophen-Schicht** bei 30 K**.**
Es konnte eine schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 3 ns ermittelt werden. Die Änderung der Zerfallszeit um 50 ps gegenüber dem Raumtemperaturspektrum liegt damit unterhalb der Messgenauigkeit des Zählsystems.[156]

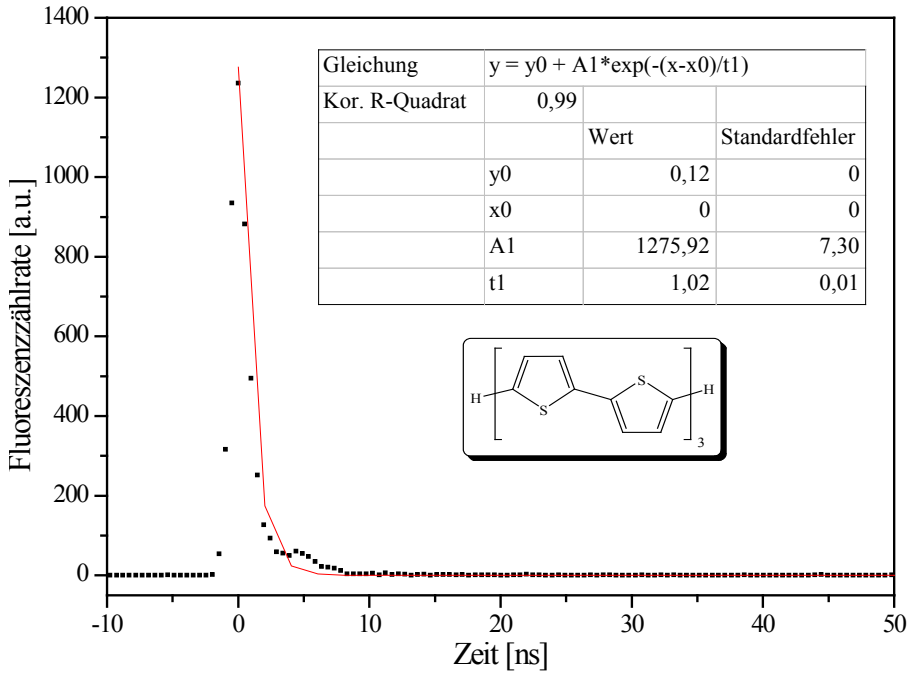


Abbildung 95: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Sexithiophen-Schicht** bei Raumtemperatur**.**
Weitere Erklärung siehe Text.

[156] Vgl. Abbildung 86 S. 147.

Die gemessene sehr schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 1 ns ist unerwartet kurz verglichen mit der ermittelten Zerfallszeit des α-5T, da ja Einzelmolekül die die Interkombinationsrate mit zunehmender Kettenlänge der α-Oligothiophene abnimmt. [124, 125] Daher ist die Erwartungshaltung, dass die Zerfallszeit des α-6T in der 500 nm-Schicht langsamer ist, als die des α-5T. Diese ermittelte Zeit von 1,02 ns liegt am Auflösungslimit und kann ggf. auch kürzer sein. In einer 10 nm Submonolayerschicht auf einem Siliziumdioxidsubstrat wurden bisher zwei Zerfallszeiten von 100 ps und 400 ps gefunden. [126] In so dünnen Schichten gibt es aber auch Exzitonenauslöschung an der Oberfläche zum Probenträger. Der auffällige Sockel ist nicht erklärbar und resultiert vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht.

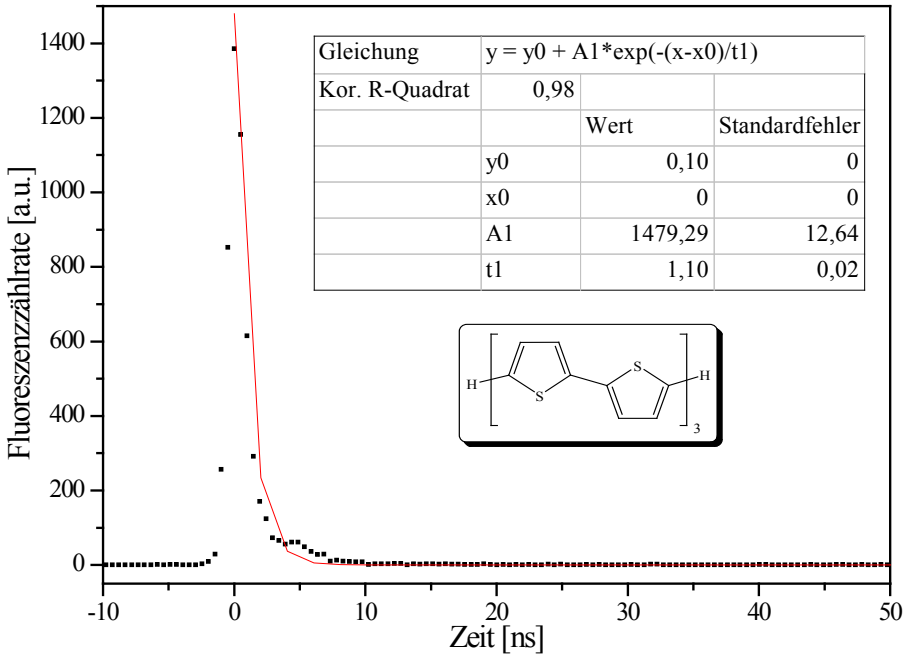


Abbildung 96: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α-Sexithiophen-Schicht bei 30 K.**
Es konnte eine unerwartet sehr schnelle monoexponentielle Zerfallszeit von 1,10 ns ermittelt werden. Es ist eine Änderung der Zerfallszeit um 80 ps gegenüber dem Raumtemperaturspektrum (vergleiche Abbildung 95) zu beobachten. Dieser Wert liegt innerhalb der Genauigkeit des Zählsystems und ist daher nicht signifikant. Auch hier ist ein nicht erklärbarer auffälliger Sockel zu beobachten, welcher vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht resultiert.

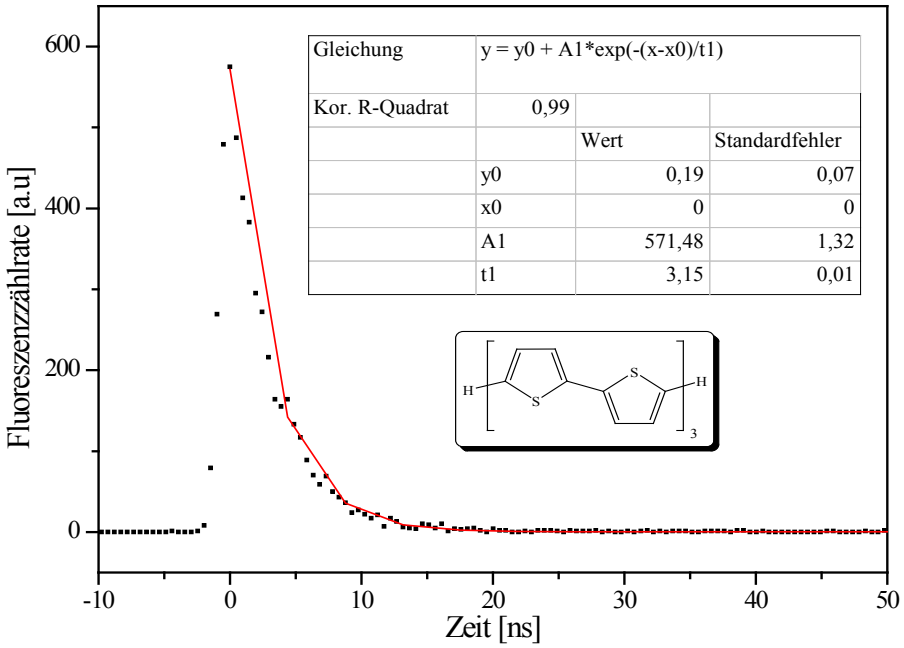


Abbildung 97: Fluoreszenzabklingkurve eines **plättchenförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei Raumtemperatur.**
Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 3,15 ns ermittelt werden.

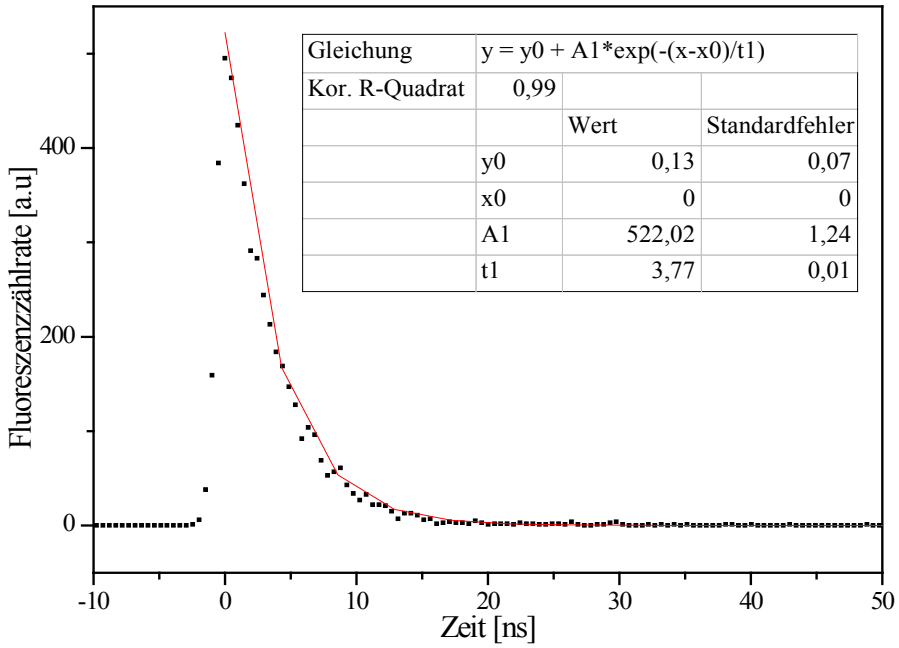


Abbildung 98: Fluoreszenzabklingkurve eines **plättchenförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei 30 K.**
Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 3,8 ns ermittelt werden. Man erkennt eine leichte Zunahme der Fluoreszenzdauer um 600 ps gegenüber dem Raumtemperaturspektrum.

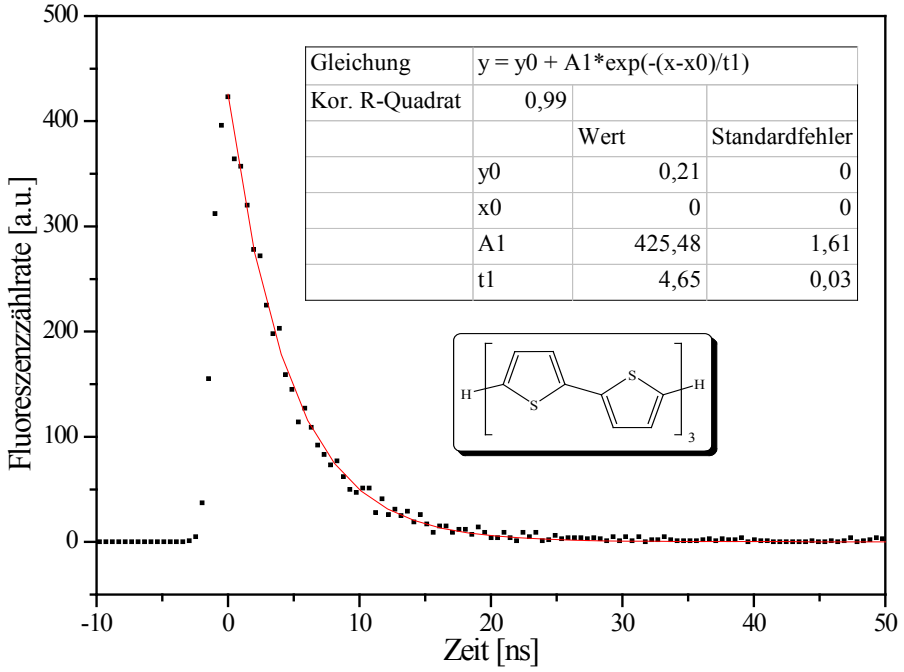


Abbildung 99: Fluoreszenzabklingkurve eines **nadelförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei RT**. Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 4,65 ns ermittelt werden.

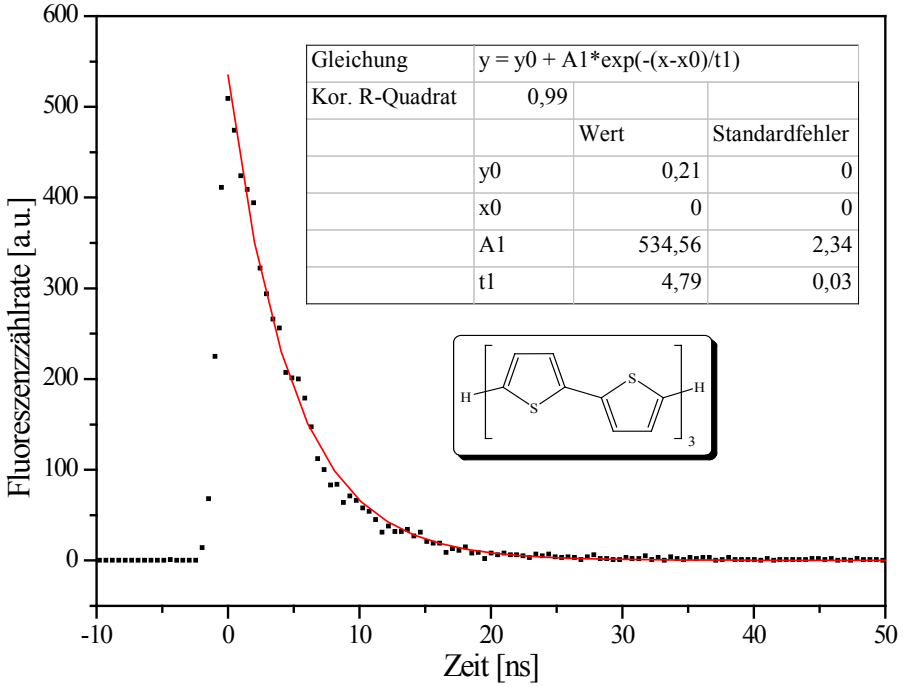


Abbildung 100: Fluoreszenzabklingkurve eines **nadelförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei 30K.** Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 4,8 ns ermittelt werden.

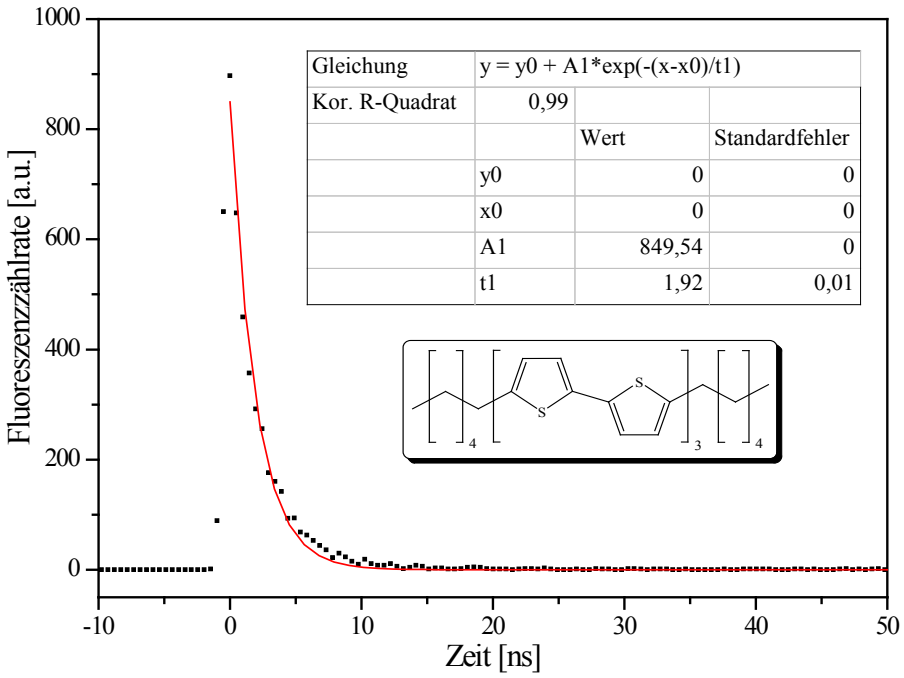


Abbildung 101: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α, ω- Dihexylsexithiophenschicht bei RT**.
Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 1,92 ns ermittelt werden. Der auffällige Sockel ist nicht erklärbar und resultiert vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht.

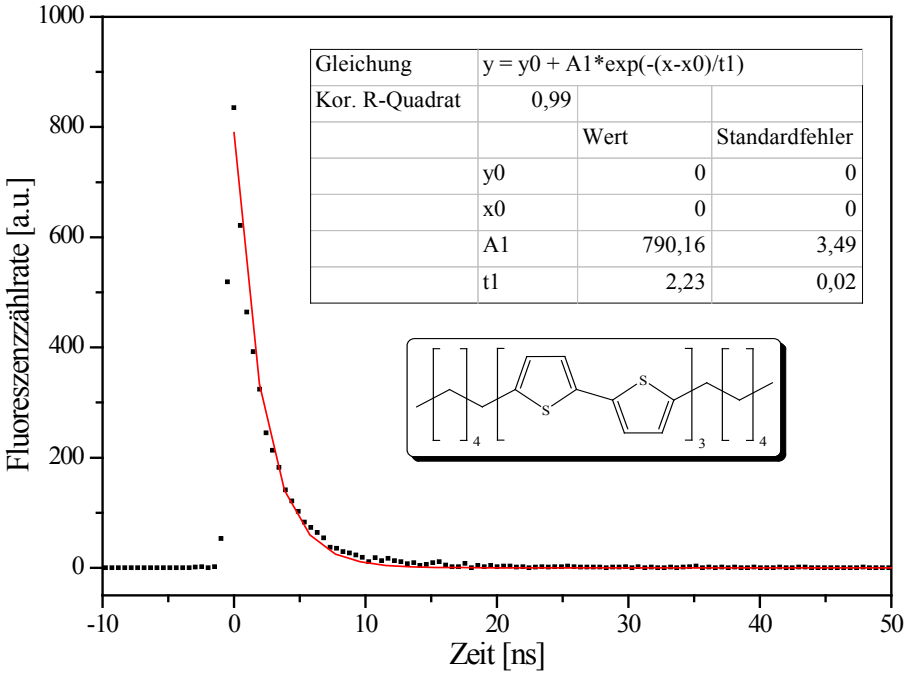


Abbildung 102: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm α, ω- Dihexylsexithiophenschicht bei 30 K.**
Es konnte eine monoexponentielle Zerfallszeit von 2,23 ns ermittelt werden. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem des bei Raumtemperatur (vergleiche Abbildung 101) gemessenen, so beobachtet man eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer um 300 ps.

Tabelle 11: Fluoreszenzzerfallszeiten der Fluoreszenzabklingkurven der α-Oligothiophene 4T bis 6T und des α, ω-Dihexylsexithiophens

Substanz	Festkörper	Temperatur	Lebensdauer
α-4T	Schicht	RT[157]	1,1 ns
	Schicht	30 K	1,4 ns
α-5T	Schicht	RT	2,9 ns
	Schicht	30 K	3,0 ns
α-6T	Schicht	RT	1,0 ns
	Schicht	30 K	1,1 ns
	Kristall/Plättchen	RT	3,2 ns
	Kristall/Plättchen	30 K	3,8 ns
	Kristall/Nadel	RT	4,7ns
	Kristall/Nadel	30 K	4,8 ns
α,ω-DH6T	Schicht	RT	1,9 ns
	Schicht	30 K	2,2 ns
	Lösung	RT	0,9 ns

Als Ergebnis dieser Fluoreszenzlebensdauermessung an den Thiophenderivaten lässt sich zunächst einmal festhalten, dass durch das Ausfrieren der Proben bis auf 30 K Kaltkopftemperatur überraschenderweise meist nur eine geringfügige Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer zu beobachten ist. Eine Ausnahmestellung nimmt der polykristalline plättchenförmige Sexithiophenkristall mit 620 ps Fluoreszenzlebensdauerzunahme ein. Die langen gemessenen Fluoreszenzlebensdauern der Sexithiophenkristalle im Vergleich zur α-Sexithiophenschicht oder generell zu den α-Oligothiophenschichten lassen darauf schließen, dass doch intermolekulare Mechanismen ursächlich für diese Lebensdauern sind und intermolekulare Effekte klein sind.
Die Hypothese, dass der *charge-transfer* mit der Zunahme der Kettenlänge der α-Oligothiophene irgendwann der energieniedrigste Zustand ist, lässt sich anhand der Ergebnisse an den Schichten nicht halten. Durch den Vergleich der α-6T Schicht mit den α-6T Kristallen liegt es nahe zu glauben, dass wegen des höheren Ordnungszustand im Kristall die Moleküle besser miteinander resonant koppeln können. An kurzkettigen α-Oligothiophenen in der Gasphase konnte bereits gezeigt werden, dass sogar der T_2 unterhalb des S_1 liegt.[158] Weiterhin ist durch die Veröffentlichung von Da Como et. al. [126] bekannt, dass in einer 10 nm α-Sexithiophenschicht zwei Fluoreszenzlebensdauern mit 100 ps und 400 ps existieren. Diese Messergebnisse stimmen mit denen in dieser Arbeit nicht überein. Die Erklärung hierfür ist, dass der Pikosekundenbereich aus technischen Gründen nicht zugänglich ist und ein vorwiegendes Interesse bedingt durch die Teilnahme am EU-Projekt MOLOC an langlebigen Zu-

[157] Bei Raumtemperatur.
[158] Vgl. Abbildung 30 S. 66.

ständen bestand. Im Rahmen dessen konnten im angrenzenden Zeitbereich zu den Untersuchungen von Da Como et al. Zerfallszeiten von lokalen Stellen in der α-6T-Schicht detektiert werden, die eher Einzelmoleküleigenschaften besitzen.[159] Die ermittelten Zeiten spiegeln im Gegensatz zu der Forschergruppe um Da Como et al., welche die durchschnittlichen Exzitonenlebensdauern spektroskopierten, die Lebensdauer an Störstellen gefangener Exzitonen wieder. Aufgrund der Untersuchungen von Lanzani et al. am α,ω-DH6T kann ein möglicher *charge-transfer* ausgeschlossen werden, weil dieser als dunkler Zustand identifiziert wurde. [128]

Das DH6T eignet sich aufgrund der Alkylseitenkeiten in α,ω-Position nicht wie geplant zur Vereinzelung der Moleküle und einer dadurch gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeute und Steigerung der Fluoreszenzlebensdauer. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt zwischen dem α-Quaterthiophen und dem α-Quinquethiophen.

Die Photolumineszenzausbeute der α-Oligothiophene und der α,ω-**di**substituierten Thiophene, die parallel zueinander und senkrecht zum Substrat stehen, ist allgemein sehr schwach. [127, 129] Yassar et al. konnten jedoch zeigen, dass mit nicht käuflichen β-alkylsubstituierten Thiophenen die Quantenausbeute deutlich steigern lässt.[129]

Die gemessene sehr schnelle monoexponentielle Zerfallszeit des α-6T von 1 ns in der Schicht ist verglichen mit der ermittelten Zerfallszeit des α-5T unerwartet kurz, weil die die Interkombinationsrate mit zunehmender Kettenlänge der α-Oligothiophene abnimmt. [124, 125] Daher ist die Erwartungshaltung, dass die Zerfallszeit des α-6T in der 500 nm-Schicht langsamer zerfällt die des α-5T, sofern ausschließlich die Triplettzustände unterhalb des $S_{1,exz.}$ liegen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt der in einer α,ω-DH6T-Schicht nachgewiesene dunkle charge-transfer-Zustand auch in der α-6T-Schicht unterhalb des $S_{1,exz.}$. Das könnte die unerwartet kurze Zerfallszeit dieser beiden Festkörper im Kontext der untersuchten Schichten der Thiophenderivatreihe erklären.

4.10.6 Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer an Chinacridon (QA) und *N,N´*- Dimethylchinacridonfestkörpern (DMQA)

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an einer 500 nm γ-Chinacridonschicht, am γ-Chinacridonkristall und an einer *N,N´*-Dimethylchinacridonschicht sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit es strahlende Zustände in diesen Molekülfestkörpern gibt, die langlebig sind (ns-Zeitskala). Gleichzeitig sollen die Messungen unterstützend dazu beitragen diese Prozesse näher zu beleuchten und zu identifizieren. Rossi et al. [172] entdeckten in einer ca. 200 nm γ-

[159] Vgl. hierzu die Zerfallszeit von 990 ps einer α-6T-Lösung in DCM. Oelkrug et al. [180].

QA-Schicht die Existenz einer niedrigenergetischen *charge-transfer*-Bande bei 708,5 nm. Sie fanden zusätzlich noch eine hochenergetische Komponente bei 604,8 nm mit Lebensdauern im oberen ps-Bereich. Diese hochenergetische Komponente wird von Rossi et al. allerdings als nicht identifizierbarer chemischer oder struktureller Defekt bezeichnet. Diese Bande konnte anhand der Ergebnisse der nachfolgenden Messungen ebenfalls nachgewiesen und mit geeigneten Filtern isoliert werden. In dieser Arbeit wird vorgeschlagen, dass es sich um den exzitonischen S_1-Zustand handelt.[160] Dazu müsste es aus dem S1 zum CT nur eine kleine Barriere geben, so dass ein bimodales Verhalten auftritt. Die Zerfallszeiten dieser Zustände wurden ebenfalls nicht näher charakterisiert, sondern nur die der Exzitonen. [172] Um die Zerfallszeit der *charge-transfer-Bande* zu bestimmen wurde ein Bandpassfilters HQ800/150 der Firma AHF Analytik verwendet. Die Fluoreszenzlebensdauer der exzitonischen S_1-Bande wurde unter Verwendung eines Kurzpasskantenfilter ab 650 nm bestimmt. Weiterhin soll durch das Ausfrieren der Schwingungen bei 30 K Kaltkopftemperatur eine Verlängerung Fluoreszenzlebensdauer erzielt werden.

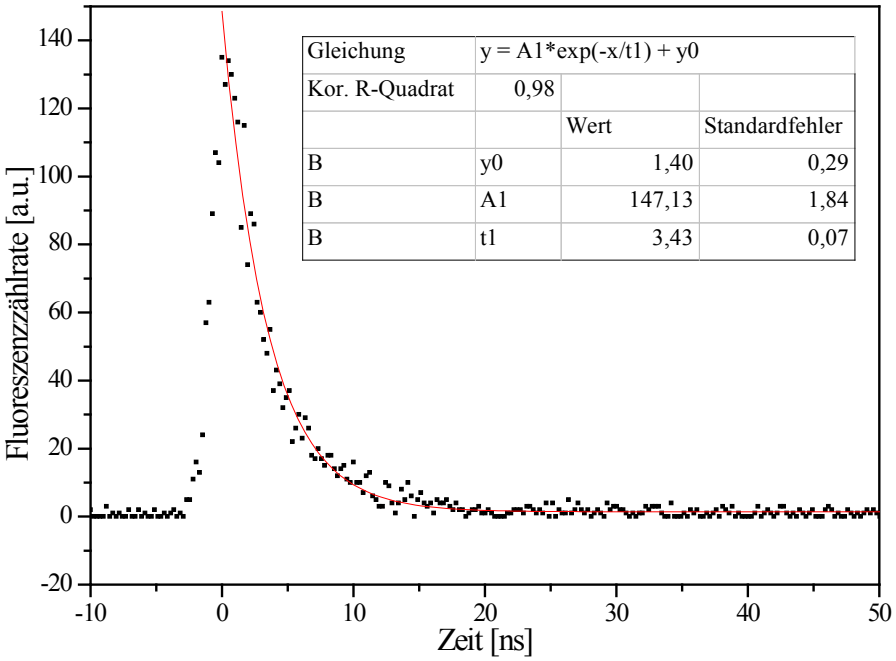


Abbildung 103: Fluoreszenzabklingkurve des **hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands der 500 nm Chinacridonschicht bei Raumtemperatur.**
Durch Trennung der Fluoreszenz-*charge-transfer*-Bande von der exzitonischen S_1-Bande mittels des Kurzpasskantenfilters wurde eine monoexponentielle Funktion mit einer Zerfallszeit von 3,4 ns bestimmt. Vergleicht man den Standardfehler und das Bestimmtheitsmaß mit dem der biexponentiellen Zerfallskurve, so kann man feststellen, dass die Zerfallszeit dieser hochenergetischen Komponente durch Auftrennung der Banden exakter bestimmt werden kann.

[160] Ausführlicher wird dieses Postulat ab S. 161 ff. vorgestellt und diskutiert.

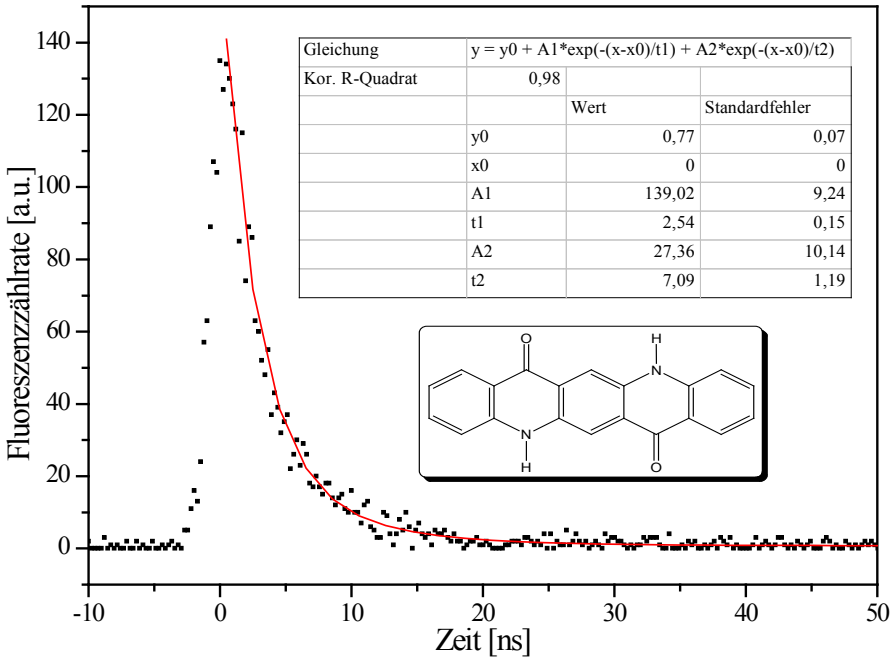


Abbildung 104: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm Chinacridonschicht bei RT.**
Da man eine Fluoreszenz aus dem CT erwartet, wurde biexponentiell gefittet. Dies wurde durch das Erhalten zweier Zerfallszeiten mit 2,5 ns für den hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustand und 7,1 ns für den niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustand bestätigt. Die zwei Zustände die für die beiden Zeitkomponenten $\boldsymbol{\tau_1}$ und $\boldsymbol{\tau_2}$ verantwortlich sind**,** werden nachfolgend durch den Einsatz geeigneter Banden- und Kantenfilter für verschiedene Temperaturen selektiv untersucht. Auch mit dem Chinacridonkristall wird dementsprechend verfahren.

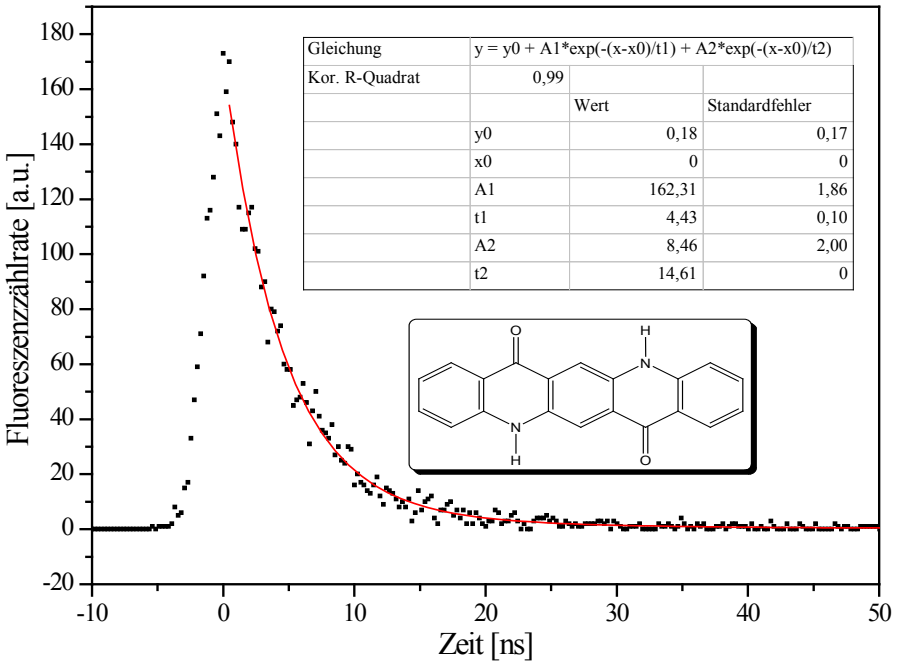


Abbildung 105: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm Chinacridonschicht bei 30 K.**
Zunächst wurde eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt. Dies wurde durch das Erhalten zweier Zerfallszeiten mit 4,4 für den hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustand und 14,6 ns für den niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustand bestätigt. Im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur ist bei beiden Lebensdauern ungefähr eine Verdopplung der erhaltenen Werte zu beobachten.

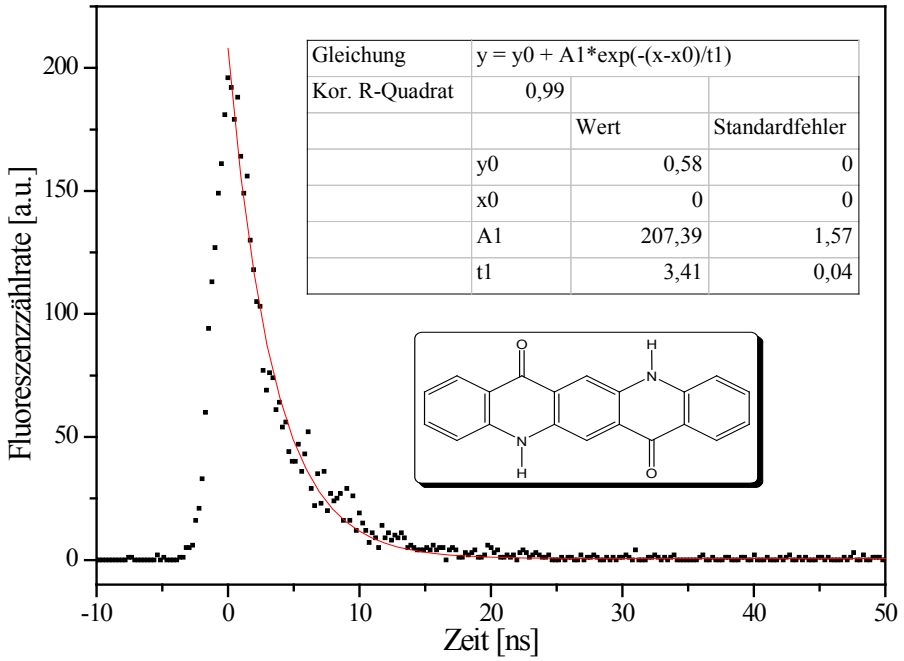


Abbildung 106: Fluoreszenzabklingkurve des **hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands der 500 nm Chinacridonschicht bei 30 K.**
Die Messung der Fluoreszenzbande ergibt eine Fluoreszenzlebensdauer dieser Komponente mit 3,4 ns.

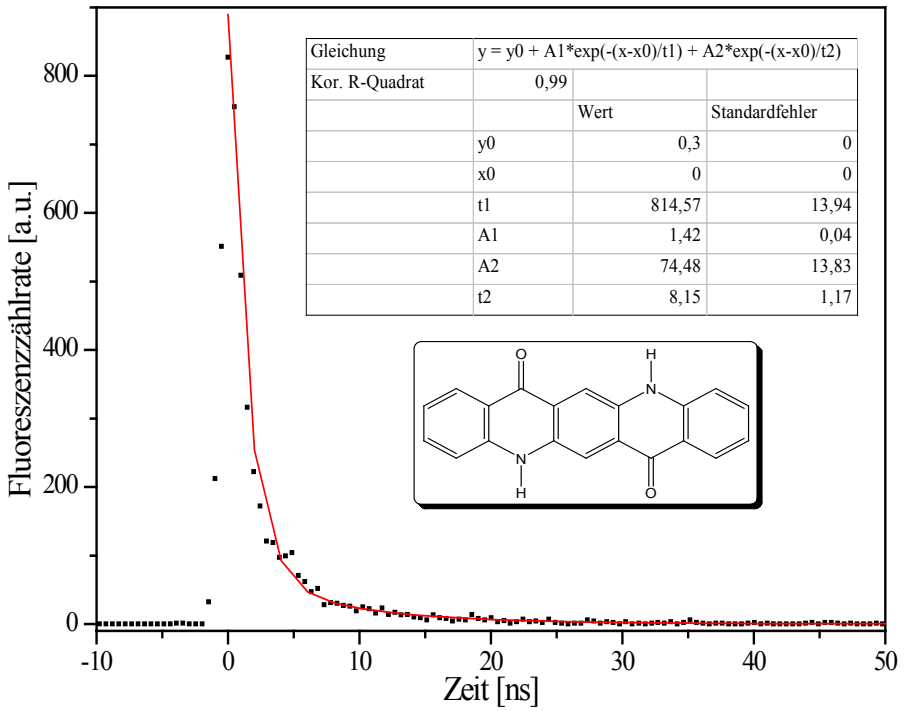


Abbildung 107: Fluoreszenzabklingkurve einer **Chinacridonkristalls bei RT.**
Durch die Erwartung zweier Zeitkomponenten wurde eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt. Dies wurde durch das Erhalten zweier Zerfallszeiten mit 1,42 ns für den hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustand und 8,15 ns für den niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustand bestätigt.

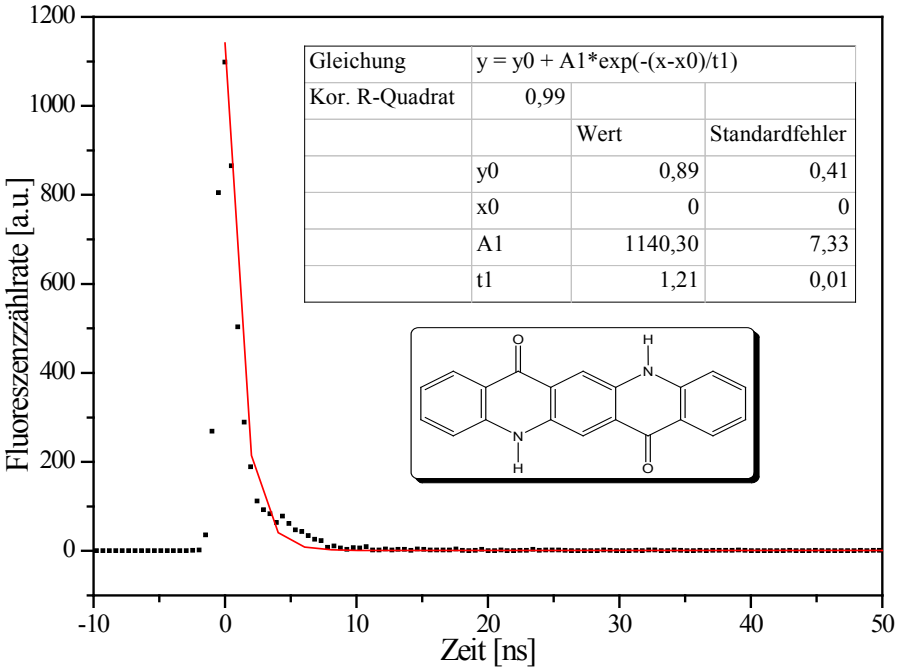


Abbildung 108: Fluoreszenzabklingkurve des **hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands des Chinacridonkristalls bei Raumtemperatur**.
Durch Trennung der Fluoreszenz-*charge-transfer*-Bande von der exzitonischen S_1-Bande mittels des Kurzpasskantenfilters wurde eine monoexponentielle Funktion mit einer Zerfallszeit von 1,2 ns bestimmt. Vergleicht man den Standardfehler und das Bestimmtheitsmaß mit dem der biexponentiellen Zerfallskurve, so kann man feststellen, dass die Zerfallszeit dieser hochenergetischen Komponente durch Auftrennung der Banden exakter bestimmt werden kann. Der auffällige Sockel ist nicht erklärbar und resultiert vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht.

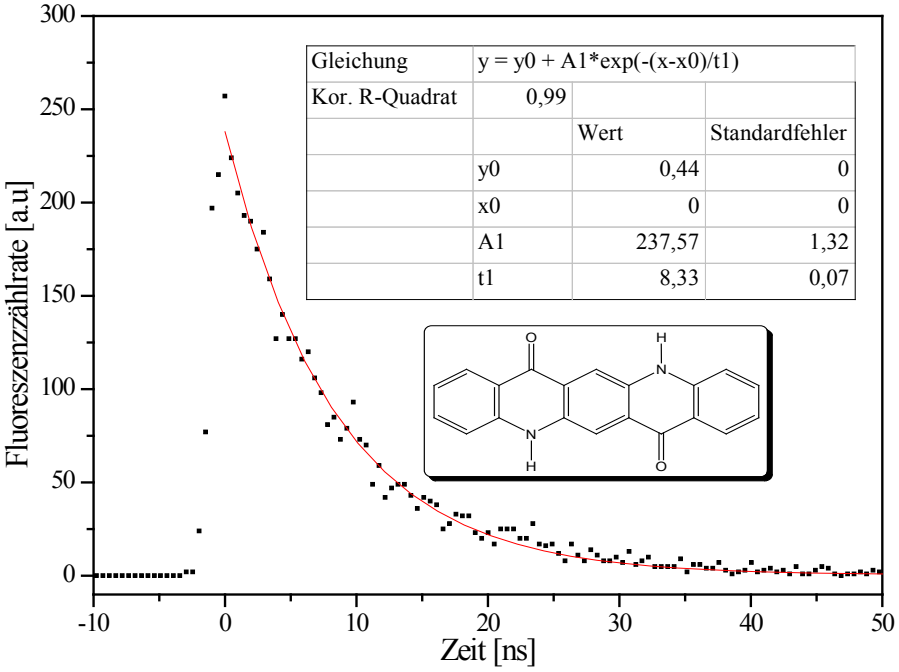


Abbildung 109: Fluoreszenzabklingkurve des **niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustands eines Chinacridonkristalls bei Raumtemperatur.**
Durch Trennung der exzitonischen S_1-Bande von der Fluoreszenz-*charge-transfer*-Bande mittels des Bandpassfilters HQ800/150 kann eine monoexponentielle Funktion mit einer Zerfallszeit von 8,3 ns ermittelt werden. Hierdurch ist der Nachweis des intermolekularen *charge-transfer*-Zustandes eindeutig erbracht.

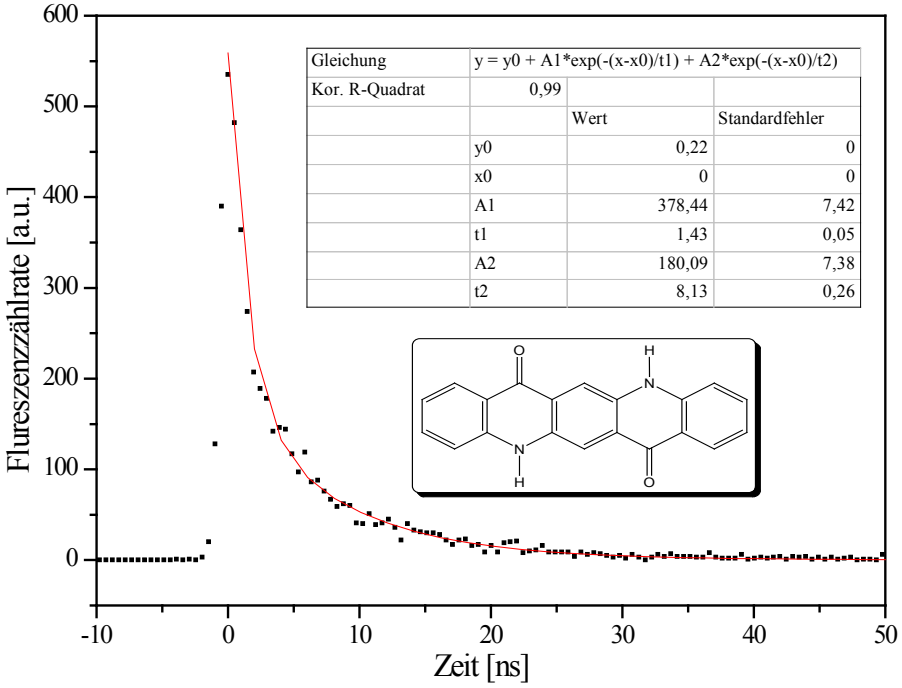


Abbildung 110: Fluroeszenzabklingkurve eines **Chinacridonkristalls bei 30 K.**
Durch die Erwartung zweier Zeitkomponenten wurde eine biexponentielle Funktion an die Zerfallskurve angelegt. Dies wurde durch das Erhalten zweier Zerfallszeiten mit 1,4 ns für den hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustand und 8,1 ns für den niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustand bestätigt.

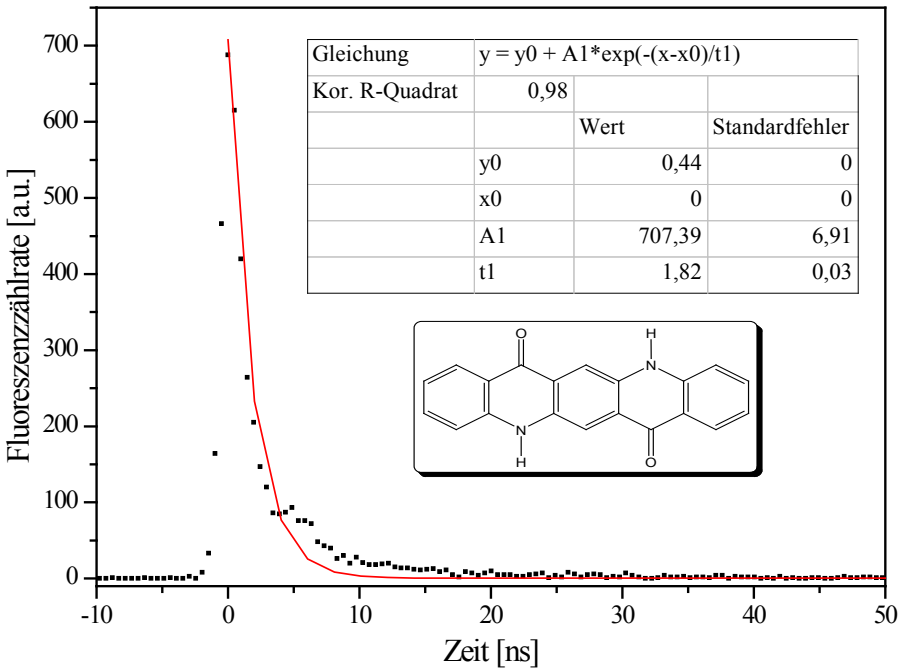


Abbildung 111: Fluoreszenzabklingkurve des **hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands des Chinacridonkristalls bei 30 K.**
Durch Trennung der Fluoreszenz-*charge-transfer*-Bande von der exzitonischen S_1-Bande mittels des Kurzpasskantenfilters HQ 800/150 wurde eine monoexponentielle Funktion mit einer Zerfallszeit von 1,8 ns bestimmt. Im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur erhält man eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer um 610 ps. Der auffällige Sockel ist nicht erklärbar und resultiert vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht.

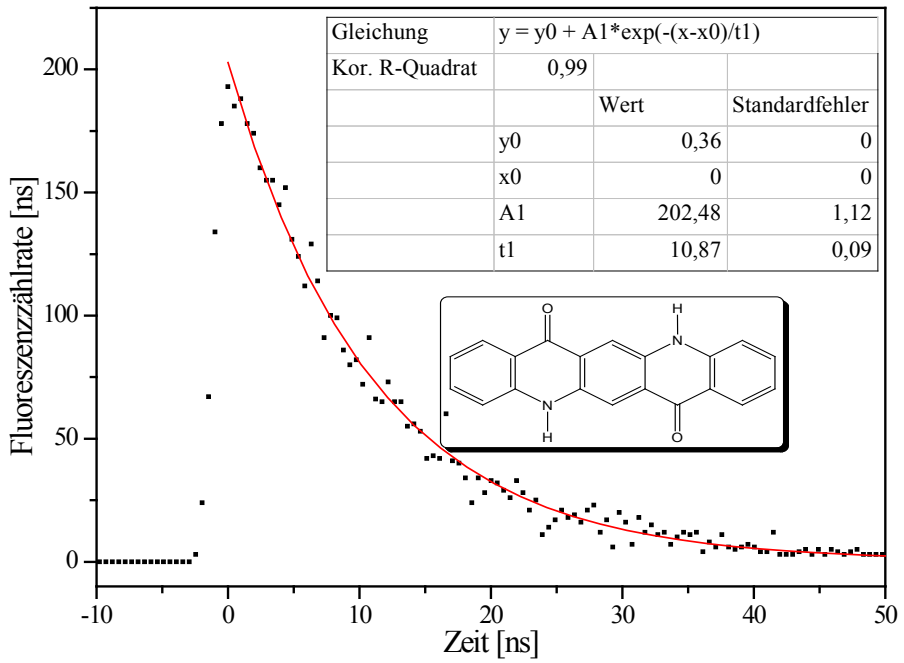


Abbildung 112: Fluoreszenzabklingkurve des **niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustands des Chinacridonkristalls bei 30 K.**
Durch Trennung der exzitonischen S_1-Bande von der Fluoreszenz-*charge-transfer*-Bande mittels des Bandpassfilters HQ800/150 kann eine monoexponentielle Funktion mit einer Zerfallszeit von 10,9 ns ermittelt werden. Auch bei tiefen Temperaturen konnte somit der CT-Zustand nachgewiesen werden.

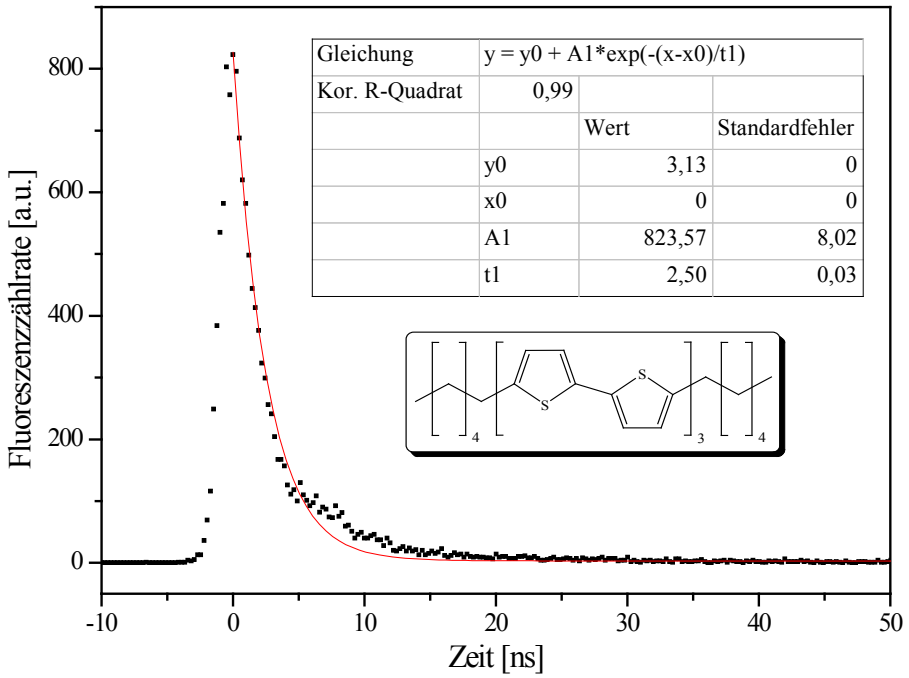


Abbildung 113: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm *N,N′*-Dimethylchinacridonschicht bei RT.**
Es wird nur eine Zeitkomponente bedingt durch die Methylabstandshalter an der Aminofunktion erwartet, weil hierdurch der molekulare *charge-transfer*-Zustand deaktiviert wird. Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer aus dem exzitonischen S_1-Zustand beträgt 2,5 ns. Der auffällige Sockel ist nicht erklärbar und resultiert vermutlich aus speziellen Strukturmotiven in der Schicht.

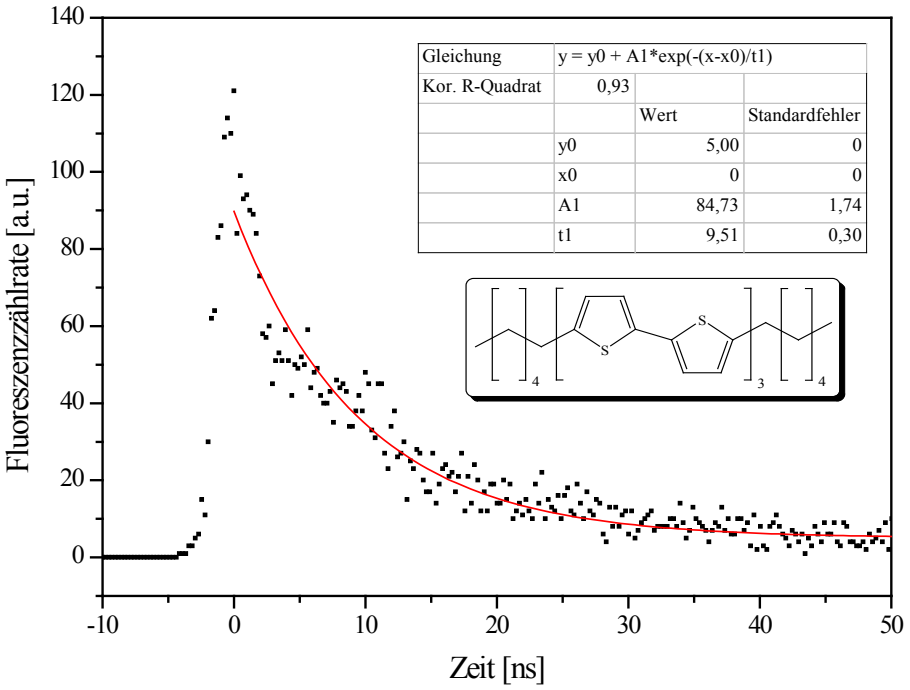


Abbildung 114: Fluoreszenzabklingkurve einer **500 nm *N,N´*-Dimethylchinacridonschicht bei 30 K.** Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer aus dem exzitonischen S_1-Zustand beträgt 9,5 ns. Es wird also durch das Verlangsamen der Schwingungen durch die niedrige Temperatur und der damit größtenteils unterbundenen Energieübertragung die Fluoreszenzlebensdauer verlängert. Der DMQA-Festkörper bekommt durch das Ausfrieren der Schwingungen zunehmend Einzelmoleküleigenschaften. Die angelegte monoexponentielle Fitfunktion beschreibt die Zerfallskurve nicht optimal. Es stellt sich daher die Frage ob es noch eine langlebigere Komponente gibt. Dies könnte Phosphoreszenz aus dem T_1 bedeuten.

Substanz	Festkörpers	Temperatur-bereich	Spektrenart	Lebensdauer der jeweiligen Komponente	
				hochenergetisch	niedrigenergetisch
QA	Schicht	RT[161]	Übersicht	2,5 ns	7,1 ns
	Schicht	RT	Teilspektren	3,4 ns	nicht bestimmbar
	Schicht	30 K	Übersicht	4,4 ns	14,6 ns
	Schicht	30 K	Teilspektren	3,4 ns	nicht bestimmbar
QA	Kristall	RT	Übersicht	1,4 ns	8,3 ns
		RT	Teilspektren	1,2 ns	8,3 ns
	Kristall	30 K	Übersicht	1,4 ns	8,1 ns
		30 K	Teilspektren	1,8 ns	10,9 ns
Substanz	Festkörper	Temperaturbereich		Lebensdauer	
DMQA	Schicht	RT		2,5 ns	
DMQA	Schicht	30 K		9,5 ns	

In der γ-Chinacridonschicht sowie auch im γ-Chinacridonkristall konnten jeweils für zwei verschiedene Temperaturbereiche zwei Zerfallszeiten ermittelt werden. Wobei die Zeiten für

[161] Bei Raumtemperatur.

den Kristall generell kürzer sind als für die Schicht. Dies muss eine strukturelle Ursache haben. Vermutlich existieren in der Schicht mehr Störstellen. Die niedrigenergetische Komponente wird der Fluoreszenz aus dem *charge-transfer*-Zustand zugeordnet, die hochenergetische Komponente der Fluoreszenz aus dem $S_{1,\text{exz.}}$-Zustand. Durch das Herunterkühlen der Probe auf 30 K Kaltkopftemperatur und einer damit verbundenen Verlangsamung besonders auch der intermolekularen Schwingungen können erwartungsgemäß insgesamt verlängerte Lebensdauern beobachtet werden. Wobei die Änderung der Fluoreszenzlebensdauer der niedrigenergetischeren Zustände erheblich stärker ausfällt. Diese Arbeit schließt sich daher der Veröffentlichung von Rossi et al. an.[172], welche diesen Zustand als *charge-transfer*-Zustand postuliert. Widerspricht aber Rossi et al., welche die zweite hochenergetische Fluoreszenzbande einer Verunreinigung zuordnet. Diese Bande wird in dieser Arbeit dem exzitonischen S_1-Zustand zugeordnet. Die hochenergetische Lage der Bande bei 604 nm und weil diese Bande den erste Übergang im Emissionsspektrum darstellt, spricht gegen die Annahme einer Verunreinigung, sondern für den in dieser Arbeit für das Chinacridon postulierten exzitonischen S_1-Zustand. Ein Dimerenzustand mit einem Wasserstofftransfereffekt wäre möglich, ist aber aufgrund der QA-Kristallstruktur unwahrscheinlich. Es wäre ein großer Zufall, wenn der QA-Kristall aus dieser Arbeit den gleichen Verunreinigungstyp aufweist.

Die gefunden Zeitbereiche im Nanosekundenbereich für den $S_{1,exz.}$ und den *charge-transfer* decken sich nicht mit der Veröffentlichung von Rossi et al. [172], welche Zeiten im kleinen Pikosekundenbereich ermittelten. Interessanterweise fand diese Forschungsgruppe im ps-Bereich ebenfalls zwei Zerfallszeiten. Das kann zunächst als Widerspruch auffassen und es ist naheliegend zu vermuten, dass eine der beiden Forschungsgruppen fehlerhafte Messungen durchführte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Kristall existieren unterschiedliche lokale Bereiche, welche einen unterschiedlichen Ordnungsgrad besitzen. Daher wird in dieser Arbeit postuliert, dass bspw. 99 % aller Stellen eine Zerfallszeit besitzen, wie von Rossi et al. ermittelt wurde. Also mehrheitlich kurzlebig sind. Vermutlich maßen sie Teile der Exzitonenzerfallsdynamik. Die restlichen Stellen besitzen Störstellencharakter an den Exzitonen immobilisiert sind und damit eine längere Lebensdauer. Deshalb werden in dieser Arbeit durch den gewählten Zeitbereich längere Zerfallszeiten gefunden, als dies bei der Forschungsgruppe um Rossi der Fall ist.

Zudem hervorzuheben ist die sehr große Lebensdauer der *charge-transfer*-Fluoreszenz der Chinacridonschicht, welche sich bei der besonders niedrigen Temperatur bei 30 K verdoppelt.

Betrachtet man die exzitonische S_1-Fluoreszenzlebensdauer des DMQA, so wird gleichfalls eine beachtliche Zunahme der Lebensdauer durch das Ausfrieren der Schwingungen ersichtlich. Durch die molekularen Abstandshalter des DMQA werden die Nachbarmoleküle auf Distanz gehalten und eine *charge-transfer*-Bildung verhindert. Deshalb wird eine Fluoreszenz ausschließlich aus dem S_1-Zustand beobachtet. Dies bestätigt der monoexponentielle Zerfall der Fluoreszenz und deren sehr viel längere Lebensdauer verglichen zum QA, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Man kann daher festhalten, dass für eine molekulare Logik Chinacridonderivate bestens geeignet sind. Den Ergebnissen nach, kann durch eine strukturelle Vereinzelung mittels definierten Einbau sterischer Hinderungen, wie im Falle des *N,N´*-Dimethylchinacridons, ausschließlich der exzitonischen S_1-Zustand genutzt werden. Die elektronische Struktur ist wie man Lösemittelspektren entnehmen kann, sehr ähnlich und deshalb auch im QA der S_1-Zustand nutzbar sein. Dieser zeigt jedoch eine kürzere Lebensdauer durch den *charge-transfer* als zusätzlich Konkurrenzenergiekanal. Hingegen wird eine *charge-transfer*-Fluoreszenz nur für die γ-Chinacridonfestkörper beobachtbar sein, welche durch Alkylketten sterisch nicht behindert sind.

Zusammenfassend lässt sich für Chinacridonderivate festhalten, dass sowohl die Fluoreszenz aus dem S_1-Zustand als auch aus dem *charge-transfer*-Zustand durch deren Langlebigkeit nutzbar sind. Verbessert wird dieser Effekt, wie gezeigt durch das Ausfrieren der Schwingungen.

Für die Zwischenspeicherung von Daten lässt sich gerade bei sehr tiefen Temperaturen der S_1-Zustand vereinzelter Chinacridonderivatmoleküle nutzen. In resonanten Festkörperstrukturen hingegen bieten sich neben dem *charge-transfer*-Zustand bei sehr tiefen Temperaturen, die noch langlebigeren Triplettzustände und letztere auch gerade bei Raumtemperatur an. Die Informationen aus diesen Zuständen lassen sich neben dem Auslesen der vorhandenen strahlenden Prozesse, über das Auslesen von Elektronen wie durch die P^4-Spektroskopie gezeigt mittels zeitverzögerter *pump-probe*-Technik abrufen.

Für die Kryptologie wäre also möglicherweise ein wellenlängenselektives Auslesen der Fluoreszenzemission von Interesse.

4.11 Experimente zur molekularen Molekulare Logik

Dieses Kapitel berichtet über die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie des EU-Projektes MOLOC. Das Ziel war es, logische Operationen in nanometrischen molekülbasierten reinen Festkörperproben oder mit Chromophoren in einer Matrix zu implementieren. Diese Arbeit um die Komplexität im Rahmen zu halten, nur auf Schichten und Kristalle fokussiert. Für dieses Vorhaben wurden Chromophore ausgewählt, die eine vielversprechende Multiniveaustruktur und einen hohen Photoabsorptionsquerschnitt besitzen. Mittels verschiedener elektronischen Niveaus (bspw. Triplettzustände, Ladungszustände) sollen Speicherfunktionen, das Nachempfinden von elektronischen Bausteinen und komplexe logische Operationen realisieret werden. Ideal geeignet sind z. B. organische Festkörperstrukturen mit langlebige Triplettzuständen[162], wie z. B. die Chinacridonderivate, welche durch die P^4-PES charakterisiert wurden. Auch andere Moleküle mit einer höheren Triplettausbeute wie z. B. das Benzophenon und Xanthon[163] wären für die molekulare Logik interessant. Dieses garantiert ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Durch den zu hohen vorhergesagten Dampfdruck jedoch ist das Xanthon wie auch diverse andere Substanzen mit sehr hoher Triplettausbeute für Untersuchungen im Ultrahochvakuum nicht zugänglich.[164] Als Alternative wurde bspw. das Chinacridon ausgewählt.

Aber auch die Vielzahl elektronischer Niveaus von Photoisomeren zu nutzen ist denkbar.

Eine weitere Frage die bei nanometrischen organischen Festkörperstrukturen aufgeworfen wird ist, ob sich die elektronische Anregung oder das Auslesen auf möglichst kleine Bereiche lokalisieren lässt? Kann man Moleküle mit möglichst vielen Lasern adressieren? Diese Gedanken sind auch ein Kondensationspunkt für das Ortsauflösungsexperiment im nächsten Kapitel. Mit dieser Methode sollen das simultane Auslesen aller Speicherplätze als Bild verwirklicht werden. Dies wäre ein Fortschritt zur herkömmlichen Elektronik, bei der die Speicherplätze der Reihe nach ausgelesen werden. Weitere potentielle Anwendungsgebiete der molekularen Logik sind die Entwicklung von Verschlüsselungsmechanismen für Kryptologie. Ohne das Wissen der Kombination der verwendeten Anzahl von Lasern und deren Wellenlänge kann die gespeicherten Informationen dann nicht ausgelesen werden.

Um Chromophore mit den oben beschriebenen Eigenschaften zu adressieren und einen effizienten Populationstransfer zu gewährleisten, wurden verschiedene Wellenlängen gepulster Laser mit einer Pulsbreite im unteren Nanosekundenbereich genutzt. Der Ausleseprozess

162 Im oberen Nanosekundenbereich.
163 Das Xanthon besitzt eine Triplettquantenausbeute bei Raumtemperatur von 97%. Nakanishi et al. [181]
164 $6 \cdot 10^{-5}$ mbar, vorhergesagt mit dem Programm ACD/Labs [84].

vollzog sich über die Detektion von Photoelektronen im Vakuum. Hierdurch wird es möglich auch nicht-fluoreszierende, wie z. B: Triplettzustände zu nutzen. Die simultane Detektion von Photoelektronenenergien oder emittierter Lichtquanten ist interessant und könnte jedoch die Komplexität der Verschlüsselung erhöhen.

Die Versuche wurden in einem dafür eigens konstruierten Laserphotoelektronenspektrometer durchgeführt, welches hier nachfolgend beschrieben wird.

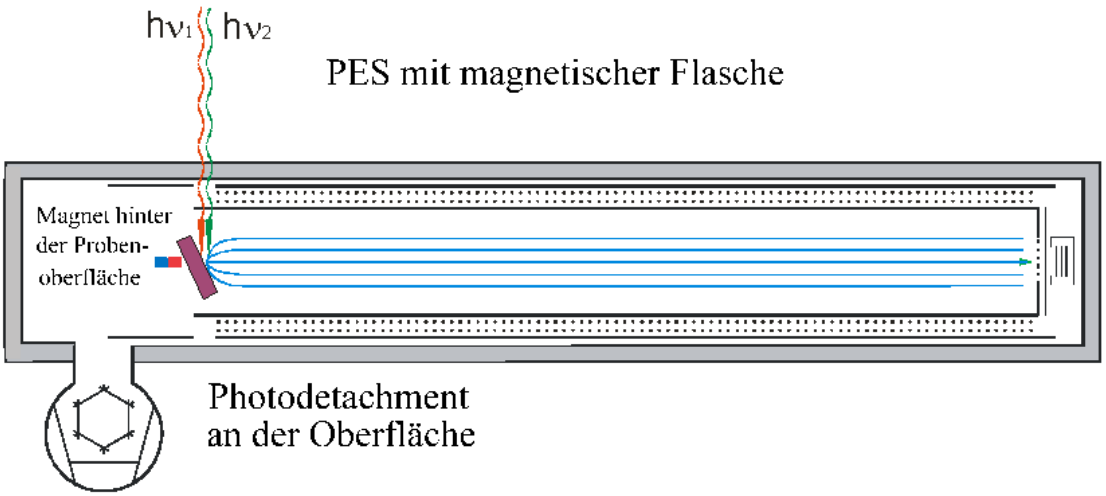


Abbildung 115: Experimenteller Aufbau des Oberflächen-Laser-Photoelektronen-Spektrometer. Erklärung siehe nachfolgenden Text.

Durch einen seitlich angebrachten Fensterflansch können verschiedene kolineare Laserstrahlen mit verschiedenen oder gleichen Wellenlängen zur Anregung eingekoppelt werden. Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe einer magnetischen Flasche gesammelt und zum MCP-Detektor geleitet. Die Besonderheit an diesem Versuchsaufbau ist der Stabmagnet hinter der Probenoberfläche. Durch diesen gelangen nur die Elektronen zum Detektor, welche genau über der Mitte des Magneten ausgelöst werden. Man erhält eine lokale Selektivität und gleichzeitig eine sehr hohe Sammeleffizienz für diese Elektronen. Effekte wie die kleine Aufspaltung von Triplettzuständen werden hier vernachlässigt, obgleich sie möglicherweise wichtig für die Dynamik der Triplettzustände sind. Alle anderen Elektronen jenseits des Mittelpunktes werden in die Wand der magnetischen Flasche geleitet. Diese Versuchsanordnung erlaubt auch eine Energieauflösung über die Messung der Flugzeit der Elektronen.

Die Versuche wurden an organischen Schichten mit einer Schichtdicke von anfänglich mindestens 10 nm, bei späteren Versuchen bis zu 200 nm Schichtdicke durchgeführt, um den deaktivierenden Ladungstransfer zwischen Metalloberfläche und Chromophoren weitgehend zu ausschließen zu können.

Es soll nun zunächst ein typisches Anregungschema für die untersuchten Chromophore gezeigt werden.

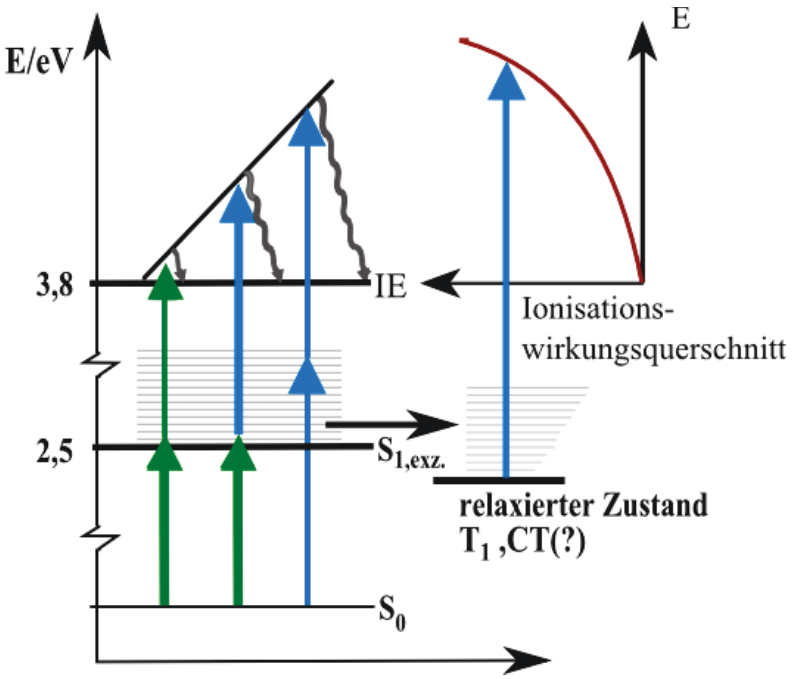


Abbildung 116: Zwei-Photonenanregungsschema hier mit Energien des später verwendeten α- Sexithiophenfestkörpers.
Mit typischer Anregung aus dem S_0-Grundzustand über den exzitonischen S_1-Zustand ins Ion. Die verschiedenen Anregungsquerschnitte sind durch die Dicke der Pfeile dargestellt. IE = Ionisierungsenergie. Weitere Erklärungen siehe Text.

In der obigen Abbildung werden nicht alle möglichen Anregungswege gezeigt. Für eine Logikfunktion über optische Anregungen ist es wünschenswert und notwendig ein eindeutiges und starkes Multiphotonensignal zu generieren. Am Beispiel der α-Oligothiophene und des α,ω-Dihexylsexithiophens stellte sich folgendes Anregungsschema als optimal heraus.[165] Als erstes erfolgt eine Anregung mittels einer im sichtbaren Spektralbereich liegenden Laserwellenlängen (532-580 nm). Anschließend erhält man dann durch die Ionisation mit einer zweiten Laserwellenlänge aus dem ultravioletten Bereich (266 oder 355 nm) ein sehr gutes Ausgabesignal in Form von detektierten freien Elektronen. Es ist dabei wichtig, dass Laserpuls 1 relativ hell und Laserpuls 2 sehr schwach ist. Nur dann werden die Zweiphotonen-Einfarben-Signale sehr klein. Eine unabdingbare Voraussetzung für das Gelingen des Experiments ist jedoch die örtliche und zeitliche Überlappung der beiden Laserstrahlen. Dieses Schema konnte erfolgreich realisiert werden, wie die folgende Abbildung eines effizienten Multiphotonen-2 Farben-Signals am Beispiel des α,ω-Dihexylsexithiophens zeigt.

[165] Vgl. Abbildung 116.

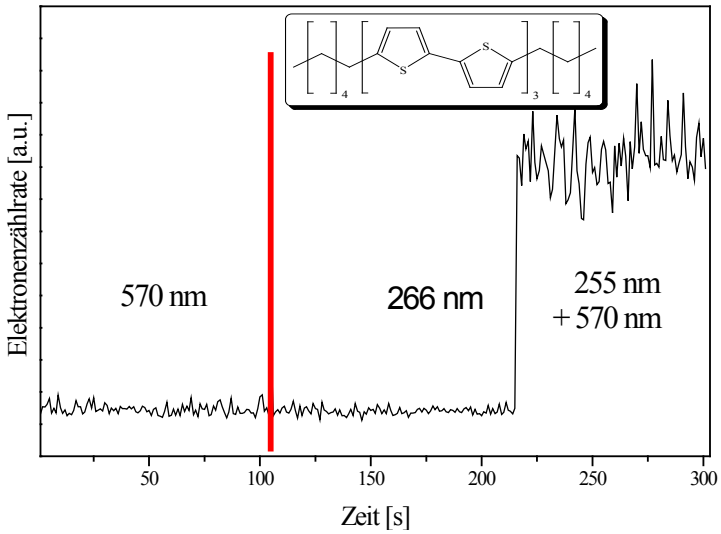


Abbildung 117: Effiziente Wechselwirkung zweier zeitlich und örtlich überlappender Laserpulse am Beispiel einer 30 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht.
Durch geeignetes Abschwächen der Laser kann das Einfarben-Signal fast völlig unterdrückt werden. Weitere Erklärung siehe Text.

Für das Spektrum in Abbildung 117 liegt die Pulsenergie des im sichtbaren Bereich liegenden Lasers (570 nm) bei 30 µJ/Puls. Der zweite, informationsabrufende Laser (266 nm) hatte eine Energie von etwa 100 nJ/Puls. Der Querschnitt der beiden sich überlappenden Laserstrahlen betrug ca. 1mm². Zunächst wird in Abbildung 117 die Probe immer nur mit einer Laserwellenlänge angeregt, während die Andere abgeblockt wird. Der rote Trennbalken zeigt den Wechsel der Anregungswellenlängen. Man sieht zunächst, dass fast keine Elektronen detektiert werden können und das Signal sich im Bereich des Untergrundrauschens befindet. Ab ca. 230 Sekunden wirken beide Wellenlängen simultan und deckungsgleich auf denselben Probenausschnitt ein und es ist ein sehr starkes 2-Farbensignal zu beobachten. Dieses Ergebnis ermutigt zu erforschen, welche Moleküle und welche elektronischen Zustände man nutzen kann um weitere Anregungsschemata zu realisieren und die Mechanismen zu identifizieren, die für diese Effekte verantwortlich sind. Die P^4-Experimente[166] ergänzen die bisherigen Experimente und geben weitere Einsichten über die elektronischen Mechanismen im jeweiligen organischen Festkörper.

Als nächstes werden in Abbildung 118 die photochemische Langzeitstabilität bzw. die Beständigkeit gegen Laserdesorption bei den eingesetzten Laserintensitäten gezeigt.

[166] Siehe hierzu S. 127 ff.

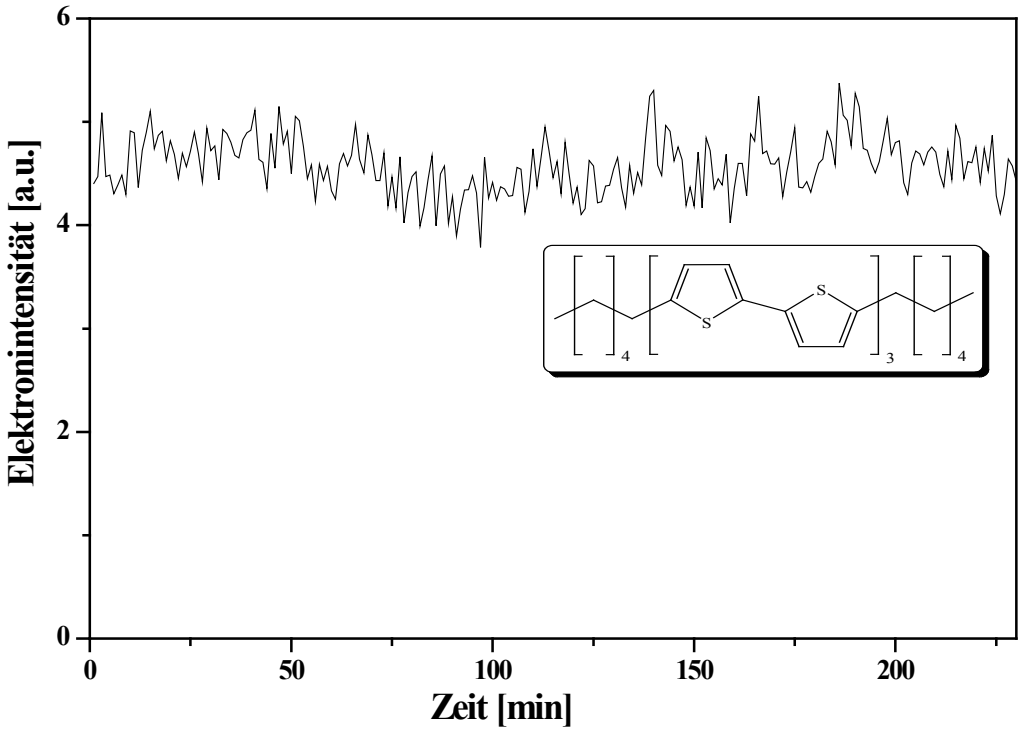


Abbildung 118: P^4PE-Langzeitstabilitätsmessung einer 30 nm DH6T-Schicht auf Au(111). Die Fluktuationen beruhen auf Intensitätsschwankungen des Lasers. Weitere Erklärung siehe Text.

Die Langzeitstabilität von DH6T wurde hier mit den gebräuchlichen Laserintensitäten von 30 µJ/Puls bei der Wellenlänge 532nm und von 100 nJ/Puls bei der Laserwellenlänge 266 nm getestet. Der Laserquerschnitt auf der Oberfläche betrug jeweils 1 mm² bei einer Wiederholrate von 10 Hz [167]. Hierbei ist zu beachten, dass die Probe bei der dauerhaften Bestrahlung wie z. B. in der Femtosekundenspektroskopie üblich nicht bewegt wird. Wie man am obigen Spektrum erkennt, ist trotzdem keine nennenswerte Veränderung der Elektronenintensität über die Bestrahlungsdauer festzustellen. Die beobachten Fluktuationen sind durch Laser-Intensitäts-Fluktuationen gegeben Im Gegensatz hierzu wurde am α-Sexithiophen nach zwanzig Stunden Bestrahlungsdauer eine verminderte Elektronausbeute und eine Veränderung der Probenfarbe zu einem dunkleren Ton festgestellt. Vermutlich ist dies auf Polymerisationsreaktionen verursacht durch die permanente Photoanregung zurückzuführen.

Die Versuche der molekularen Logik am Dihexylsexithiophen konnten durch das Zusammenspiel anderer Laserwellenlängenkombinationen erfolgreich erweitert werden, wie die nächsten drei Abbildungen zeigen.

[167] Lichtleistung 90 mJ/1mm² für 532 nm - 3 mJ/1mm² für 266 nm.

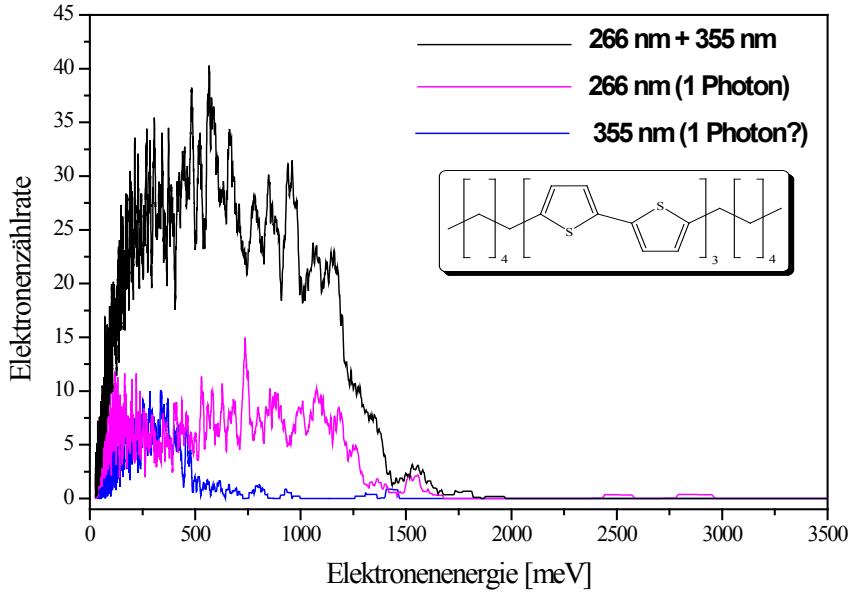


Abbildung 119: (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 10 nm dicken DH6T-Schicht. Man sieht deutlich, dass die Summe der Intensitäten der Signale erzeugt von den einzelnen Wellenlängen deutlich geringer ist, als das zwei-Farben-Signal das durch zeitliche und örtliche Überlappung herbeigeführt wurde. Für weitere Erklärungen siehe Text.

In Abbildung 119 ist das (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 10 nm DH6T-Schicht gezeigt. Die Pulsenergie beträgt für die Wellenlänge 266 nm ca. 2 µJ/Puls und für die Wellenlänge 355 nm etwa 5 µJ/Puls. Man sieht deutlich, dass die Summe der Signale verursacht durch die einzelnen Wellenlängen deutlich geringer ist, als das zwei-Farben-Signal das durch zeitliche und örtliche Überlappung erzeugt wurde. Bemerkenswert sind auch die unterschiedlichen Energiebereiche der ausgelösten Elektronen für die jeweilige Wellenlänge, welche auf die überschüssige kinetische Energie der Elektronen für die jeweilige Wellenlänge zurückzuführen ist. Man beachte auch, dass bei beim Einwirken beider Wellenlänge (266 + 355 nm) nur ein geringfügiger Anstieg der Energie vorhanden ist. Ein Großteil der Energie geht offenbar durch elektronische Relaxationsprozesse verloren.

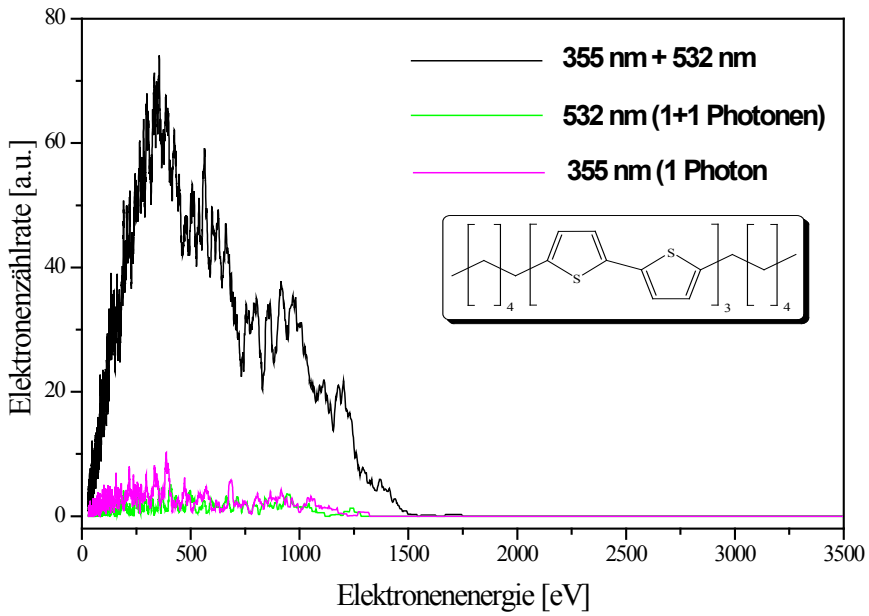


Abbildung 120: **(1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum von einer** 10 nm DH6T-Schicht**.**
Die verwendeten Laserpulse mit 532 nm und 355 nm sind zeitlich gegeneinander verzögert! Es wird deutlich, dass die Summe der Elektronenintensitäten verursacht durch die einzelnen Wellenlängen geringer ist, als das zwei-Farben-Signal das durch zeitliche und örtliche Überlappung herbeigeführt wurde. Weiter Erklärung siehe Text.

In der Abbildung 120 ist das (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 10 nm DH6T-Schicht gezeigt. Die Signalintensitäten der Experimente mit je einer Wellenlängen (532 nm (30 µJ/Puls), grüne Linie und 355 nm (1µJ/Puls, violette Line) sind viel geringer, als das zwei-Farben-Signal das durch zeitliche und örtliche Überlappung beider Laser herbeigeführt wurde.

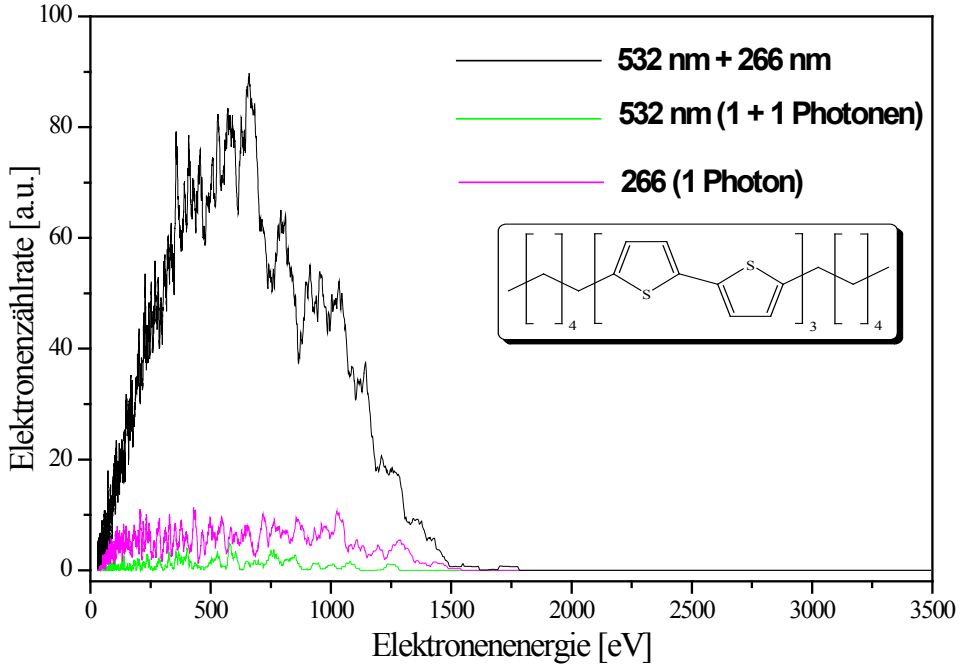


Abbildung 121: **(1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum von einer** 10 nm DH6T-Schicht. **Dieses Spektrum wurde** mit den Pulsenergien mit 1µJ bei 266 nm und 30 µJ bei für 532 nm. Aufgenommen. Das Zwei-Farben-Signal ist abermals viel stärker als die Signale der Einzelfarben. Genaueres siehe Text.

In Abbildung 121 ist das (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum von einer **10 nm dicken DH6T-Schicht** mit den Pulsenergien 1µJ bei 266 nm und 30 µJ bei 532 nm gezeigt. Das Zwei-Farben-Signal ist wieder viel stärker als die Signale der Einzelfarben. Auch das Untergrundrauschen durch die Einfarbensignale konnte deutlich reduziert werden. Generell bemerkenswert ist, dass in den (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektren die Energien der Elektronen nicht direkt mit der eingestrahlten Photonenenergie abzüglich der Austrittsarbeit von 3,3 eV korrespondieren. Mögliche Erklärungen sind elektronische Relaxationsprozesse in der Probe oder eine Aufladung der Probe im Zweiphotonen-Experiment.

Die nächsten Spektren zeigen Variationsmöglichkeiten der molekularen Logik:

1. Eine einfache 2-Farben-2-Photonen-Logik am α-Quarterthiophen, um eine erfolgreiche molekulare Logik auch an einem anderen Molekül zu zeigen.
2. Eine drei-Farben-Logik an einer Chinacridonschicht
3. Eine Variation über die zeitliche Verzögerung zweier Laser an einer α, ω-DH6T-Schicht.
4. Intensitätsänderungen der Photoelektronen an Photoisomeren, die durch eine Wirkungsquerschnittänderung verursacht wurden.

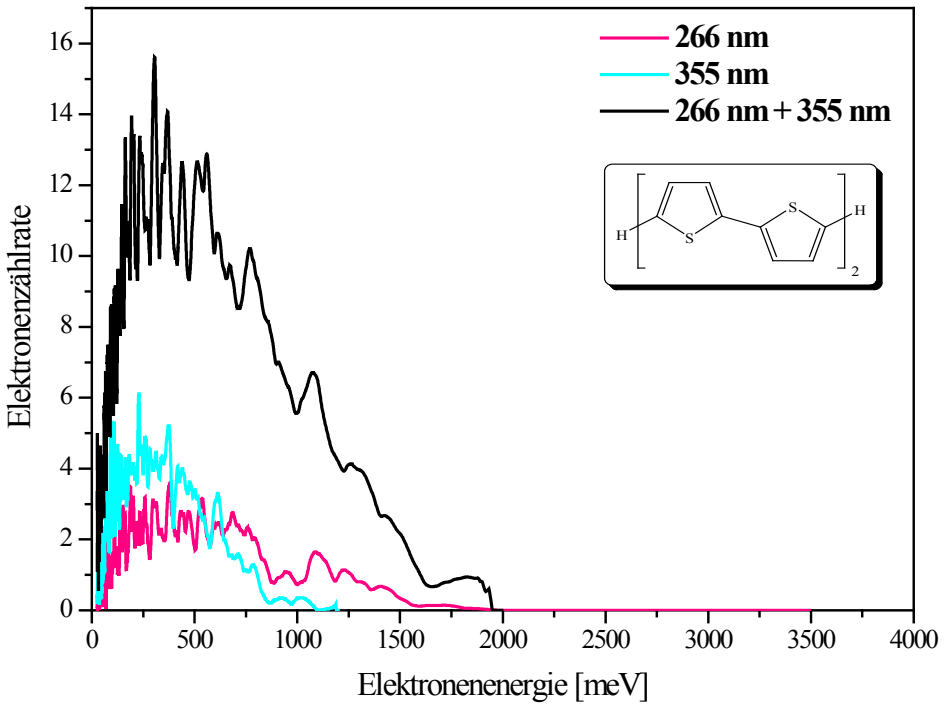


Abbildung 122: Molekulare Logik, gezeigt an einem (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 100 nm dicken 4T-Schicht.
Beschreibung siehe Text.

In Abbildung 122 wird die Wirkung zweier zeitlich und örtlich überlappender Laserpulse unterschiedlicher Farbe auf eine 100 nm dicke Oberfläche bestehend aus 4T-Molekülen gezeigt. Die Pulsenergie beträgt für die Wellenlänge 266 nm ca. 2 µJ/Puls und für die Wellenlänge 355 nm ca. 5 µJ/Puls. Das zwei-Farben-Signal ist deutlich intensiver als das jeweilige Einfarben-Signal. . Im Vergleich zum Spektrum der vorhergehenden DH6T-Schicht ist hier eine Tendenz zu beobachten, dass die erhaltenen Elektronenenergien in den (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektren besser mit der eingestrahlten Photonenenergie abzüglich der Austrittsarbeit von 3,3 eV übereinstimmt.

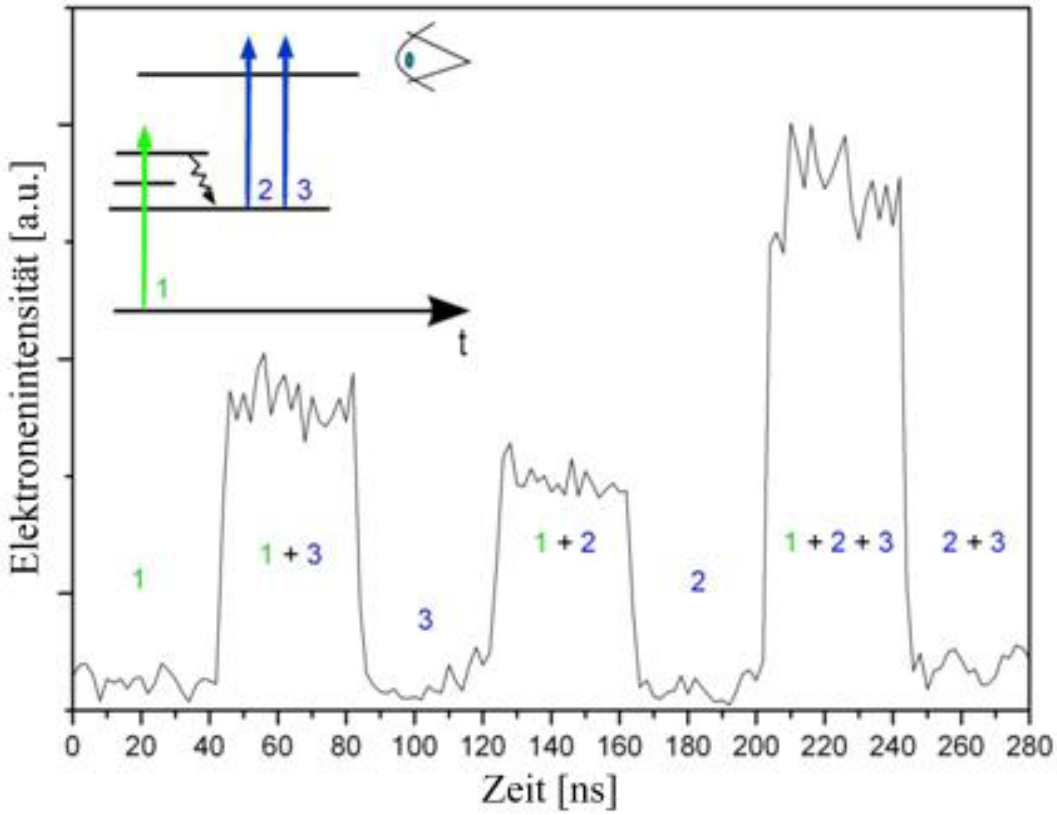


Abbildung 123: Drei-Farben-Logik mit drei Lasern an einer 200 nm γ-Chinacridon-Schicht.
Der grüne Anregungspfeil 1 steht für die Wellenlänge 532. Die blauen Pfeile 2 und 3 sind die ionisierenden Photonen der Laserwellenlänge 355 nm. Die unten angegebene Zeitskala gibt die Versuchsdauer wieder. Deutlich ist das kooperative Zusammenwirken von zwei oder drei gleichzeitigen Laserpulsen erkennbar. Weitere Erklärung siehe nachfolgender Text.

Zunächst gelangen die Chinacridonmoleküle mit der Wellenlänge 532 nm in den angeregten S_1-Zustand. Nach Schwingungsrelaxation und intermolekularem Ladungstransfer wird der bimolekulare CT-Zustand populiert. Aus diesem können nun mittels Photonen der Wellenlänge 355 nm die Moleküle ionisiert werden. Die ausgelösten Elektronen werden als Signal detektiert. Durch obiges Schaltschema wird deutlich, dass die Wellenlänge 532 nm und die Wellenlängen 355 nm, jede für sich durch das Abblocken der jeweiligen anderen Wellenlänge, fast keine Ionisation und damit praktisch kein Signal erzeugt. Man erhält lediglich ein schwaches Untergundsignal. Kombiniert man nun die Wellenlängen miteinander, so werden überzeugende Zwei-Farben- bzw. Drei-Farbensignale generiert. Man beachte, dass durch Hinzufügen der dritten Farbe nochmals eine erhebliche Signalsteigerung zu beobachten ist. Durch eine Schwellensetzung bei der Detektion ergäbe sich dann eine ternäre nichtboolsche Algebra. Als weitere Variable ist auch die Zeitachse zwischen den Laserpulsen zur Beeinflussung der Signalintensität sehr gut nutzbar. Dies wird durch die nächste Abbildung deutlich.

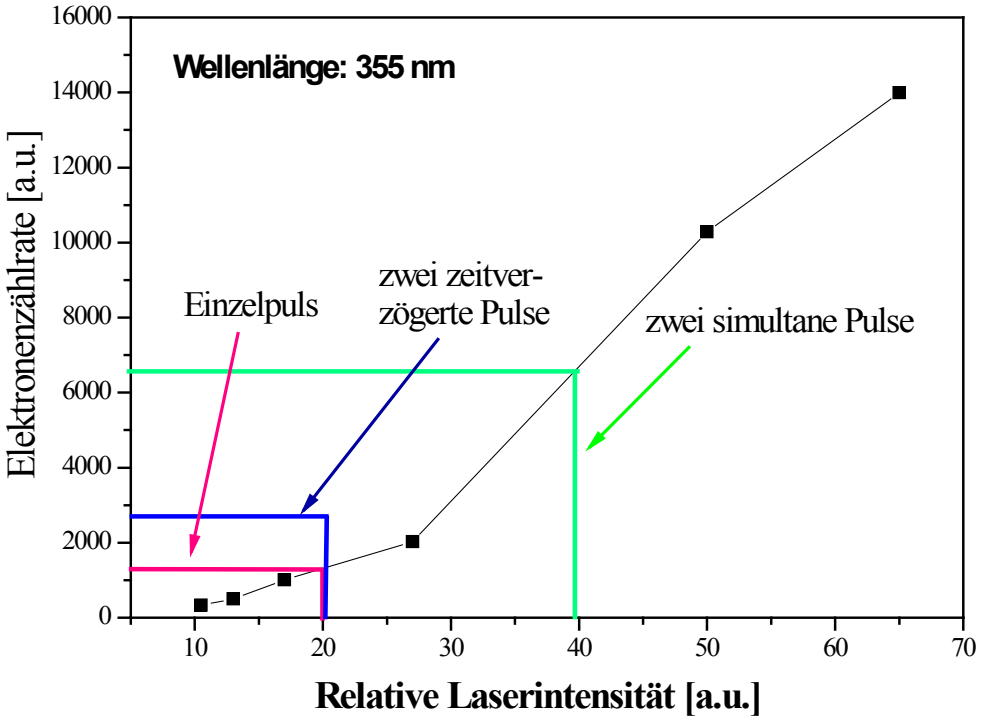


Abbildung 124: Trinäre Algebra durch Variation der zeitlichen Verzögerung zweier Laser (beide 355 nm) am Beispiel einer 200 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht.
Man beachte, dass gleichzeitige Laserpulse deutlich höhere Signale verursachen als verzögerte Laserpulse. Interessanterweise sind hier die Wellenlängen beider Laser gleich. Weitere Erklärung siehe Text.

Zunächst wirkt nur ein Laserpuls auf die Probe ein und es wird ein schwaches Einzelpulssignal erzeugt (siehe pinke Linie). Ein zweiter Laser wird örtlich, aber zeitlich verzögert mit dem ersten Laser überlagert und wirkt auf die Probe ein. Anhand der obigen Abbildung kann man eine Verdoppelung der Signalintensität beobachten. Werden im nächsten Schritt die beiden Laser auch zeitlich zur Überlappung gebracht erhält man ungefähr eine Vervierfachung des Signals. Auch hier ist mit drei verschiedenen Ausgangssignalen aber bei zwei gleichen Laserfarben eine trinäre Algebra gegeben. Durch weitere Variation der zeitlichen Verzögerung der Laser zueinander wären auch noch kompliziertere Logiken realisierbar.
Kombiniert man die zeitliche Verzögerung der Laser mit einem möglichst vielfältigen Multifarbeninput, können noch komplizierte Anregungsschemen durchgeführt werden.

Ein weiteres Konzept zur Komplexierung der molekularen Logik ist die Nutzung von photoschaltbaren Molekülen. Die Isomere bieten einen doppelten Satz von Ionisierungsenergien, Ionisationsquerschnitten und elektronischen Zuständen an.

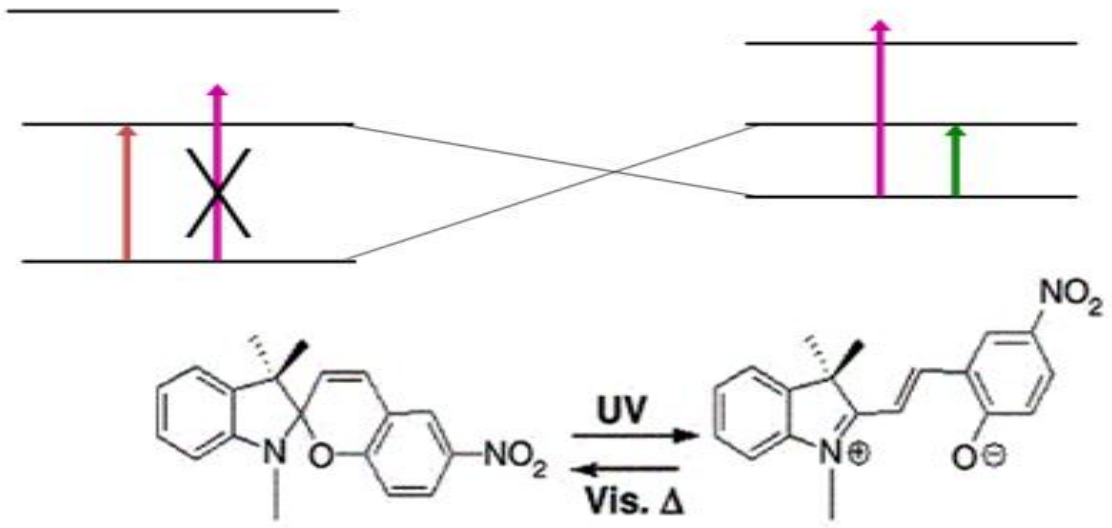


Abbildung 125: Anregungs- und Schaltschema für die Photoisomere Nitrospiropyran und Merocyanin.

Die Schaltung bzw. Isomerisierung vom Spiropyran (SP; geschlossene Form) zum Merocyanin (MC, offene Form) erfolgt mit der Wellenlänge 355 nm. Die Rückschaltung erfolgt mit der Laserwellenlänge 532 nm oder durch thermische Aktivierung bei 55°C. Die Versuche an diesen photoschaltbaren Molekülen ergaben, dass sich die geschlossene Form sehr gut mit Hilfe eines Lasers schalten ließ. Die Rückreaktion erfolgt in Lösung thermisch innerhalb einer Minutenzeitskala. Im Festkörper erfolgt sie nur mit Hilfe des grünen Lasers und sehr ineffizient. Hinderlich für das P^4-Experiment ist auch, dass die ultraviolette Laserwellenlänge, die zum ionisieren der SP-Form benötigt wird, eine Isomerisierung zur MC-Form erzwingt. Die nachfolgende Abbildung zeigt, dass die Photoisomerisierung an der Oberfläche mehrfach erfolgreich durchgeführt werden konnte.

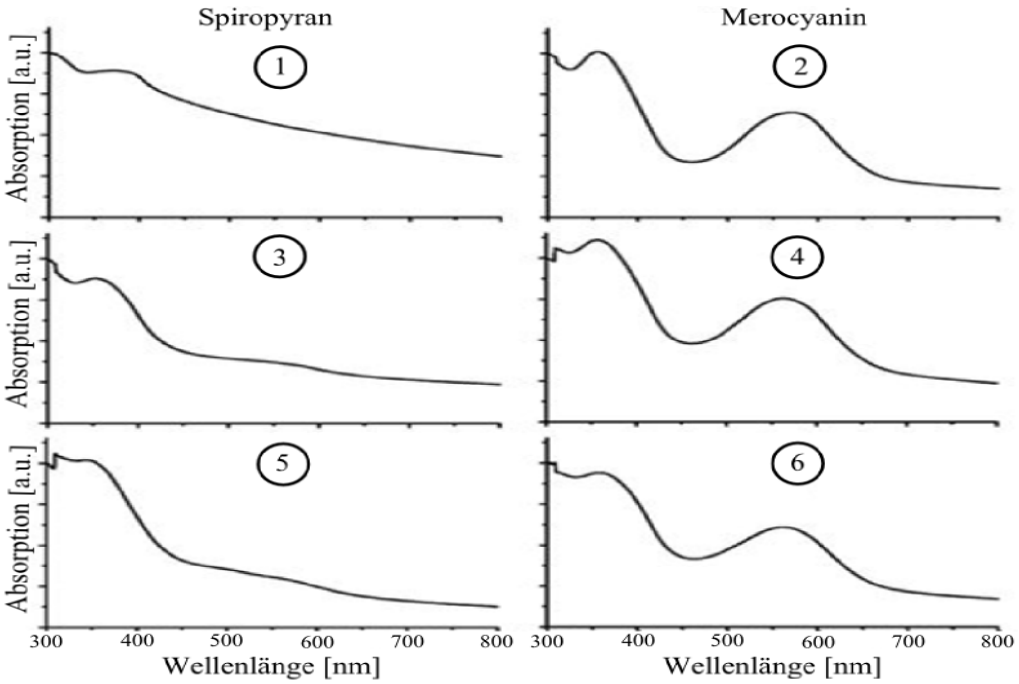


Abbildung 126: Anhand der Teilbildern 1-6 wird ein mehrfaches erfolgreiches Photoschalten des Isomerenpaares Nitrospiropyran/Merocyanin gezeigt.
Die Schichtdicke betrug 100 nm auf einem Quarzglassubtrat.

Die Absorptionsspektren in Abbildung 126 zeigen anhand der Bandenposition und -intensität, dass es im Rahmen dieser Arbeit möglich war, dass Hin-und Herschalten mehrmals und zerstörungsfrei durchzuführen. Das Nitrospiropyran (SP) zeigt eine intensive Bande bei 370 nm und eine sehr schwache bei 560 nm. Nach dem Schalten zum Merocyanin (MC) wird die Bande bei 560 nm, die charakteristisch für dieses Photoisomer ist, sehr intensiv.[182] Das Rückschalten von der SP-Form zur MC-Form ist sehr ineffizient und deshalb für eine molekulare Logik problematisch.

Das Laser-Photoelektronen-Spektrum in Abbildung 127 zeigt, dass in dieser Arbeit auf Grund der unterschiedlichen Anzahl von Photoelektronen zwischen der Ionisation der beiden Isomeren unterschieden werden kann. Zum Schalten in die MC-Form wurde ein kontinuierlicher Diodenlaser mit 405 nm (10 mW) verwendet. Dieser Isomerisierungseffekt war aber nur qualitativer Art: Die Ionisation von MC liefert, bei sonst gleicher Wellenlänge, etwa dreimal so viele Elektronen wie die Ionisation von SP. Das Erzeugen von 0- oder 1-Signalen war mit diesem Isomerensystem unmöglich.

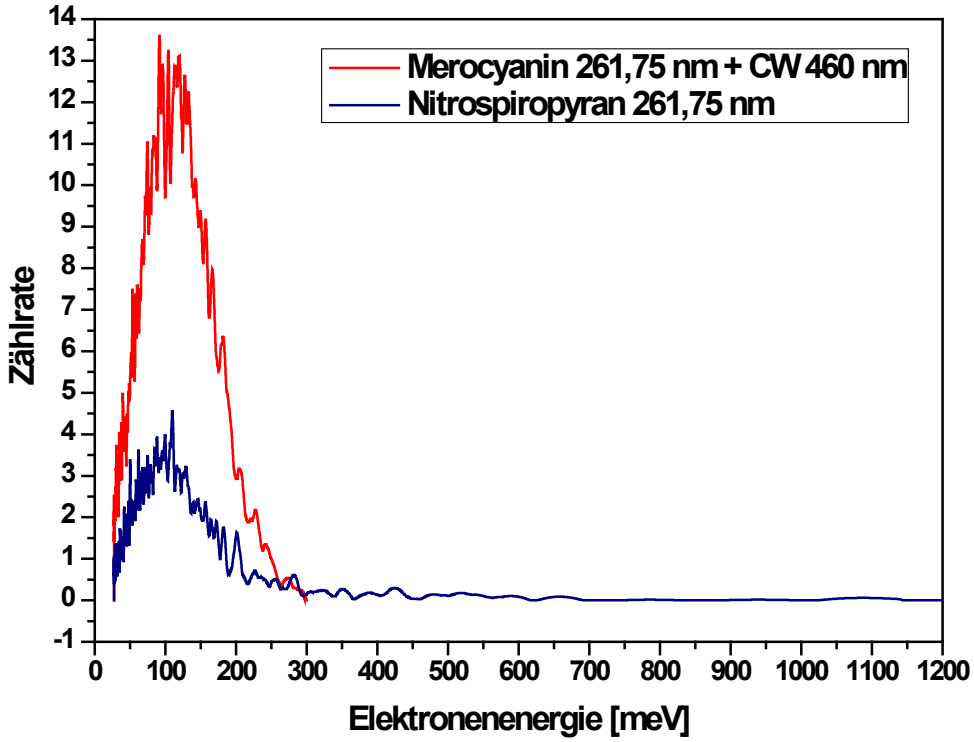


Abbildung 127: Isomerisierung und erhöhtes Ionisationssignal von Spiropyran (SP) und Merocyanin (MC)

Nitrospiropyran wurde mittels der Elektrospraymethode innerhalb des Arbeitskreises auf einem Goldeinkristall aufgetragen. Das hier gezeigte energieaufgelöste Laserphotoelektronenspektrum von SP und MC zeigt das die beiden Moleküle unterschiedliche Ionisationswirkungs-querschnitte besitzen, deren Signal als molekulare Logik verwendet werden kann.

Das Nitrospiran war nur eins von mehreren untersuchten photoschaltbaren Molekülen. Die anderen Verbindungen erwiesen sich als Festkörper noch schwieriger zu isomerisieren. Ein stellvertretendes Beispiel ist das Diarylethen. Die folgende Abbildung zeigt die erfolgreiche Isomerisierung zu einem Isomer. Jedoch ließ sich das Molekül nicht mehr zur Ausgangsverbindung zurückisomerisieren.

Abbildung 128: Isomerisierung am Diarylethensystem.
Leider ließ sich im Festkörper keine photogetriebene Rückisomerisierung realisieren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass photoschaltbare Moleküle für molekulare Logiken eine interessante Substanzklasse darstellen. Es stellt sich einerseits die Frage, ob es gelingt ein Photoisomer zu synthetisieren, welches sich als Festköper in Sekundenbruchteilen hin-und herschalten lässt. Und anderseits gelingt in beiden Photoisomeren ein 2-Farben-Signal zu generieren.
Weiterhin können Photoisomerisierbare Substanzen vermutlich als Unterlage unter dünnen Chromoporschichten genutzt werden, um photophysikalische Eigenschaften der Chromophore zu beeinflussen (z. B. das Abfließen der Exzitonen oder Ladungen ins Metall) und noch mehr Möglichkeiten für das Feld der molekularen Logik zu eröffnen. Das beste Ergebnis hinsichtlich eines effizienten und eines eindeutigen Zweifarbensignals zeigten die α, ω-DH6T-Schichten auf Goldeinkristallen.

4.12 Laseranregungs-Photoemissions-Elektronen-Mikroskop (Laser-PEEM)

Diese Methode der Photoemissions-Elektronen-Mikroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Dabei werden mit Hilfe eines oder mehrerer Laser (oder anderer Lichtquellen) Photoelektronen aus einem Bereich von wenigen Quadratmillimetern aus dem zu untersuchenden Material herausgelöst und mit einem mikroskopischen Aufbau entweder durch elektrostatische oder durch magnetische Linsen vergrößert. Dieses vergrößerte Abbild bestehend aus Photoelektronen, trifft dann auf einen ortsauflösenden Detektor. Jener besteht aus einer oder mehrerer Mikrokanalplatten (engl. *multichannel plates*, MCP), welche die ankommenden Elektronen verstärken [183] und dann auf einen Phosphorschirm projizieren. Auf dem Phosphorschirm entsteht so ein vergrößertes Abbild des untersuchten Probenabschnitts. Dieses kann dann mittels einer CCD-Kamera aufgenommen und im Computer ausgewertet werden. Das entstandene zwei-dimensionale topographische Bild zeigt einen hell-dunkel Kontrast, der der lokalen Elektronenintensität und damit in guter Näherung der lokalen Austrittsarbeit auf der Probe entspricht.
Für das PEEM gibt es - von der Anregungslichtquelle abgesehen - mit der magnetischen und der elektrostatischen Variante zwei unterschiedliche technische Möglichkeiten ein Mikroskop zu realisieren. Das erste veröffentlichte PEEM geht auf das Jahr 1933 zurück, als Brüche [184] erstmals ein Elektronenabbild durch Magnetlinsen vergrößerte. Diese Arbeiten wurden dann durch Pohl [185] weitergeführt. Die meisten Photoemmissionselektronenmikroskope werden heute jedoch mit elektrostatischen Linsen betrieben und sogar mit energieauflösenden Methoden , wie der *time-of-flight*-Methode, kombiniert [186]. Sie sind für viel Geld bei diversen Firmen käuflich erwerbbar.

Es wurde beim Bau des institutseigenen PEEM gegen die elektrostatische Variante entschieden, weil diese, obwohl sie die am häufigsten angewandte Methode für PEEM ist, verschiedene Nachteile mit sich bringt. Problematisch sind zum Beispiel die hohen Spannungen von 20-30 kV zwischen Probe und erster Blende [187, 188], die zu Durchschlägen zur Probe und als Folge zu einer Schädigung der Probe, aber auch des Detektors, führen können. Die Durchschläge sind deshalb wahrscheinlich, da die Objektivlinse sehr nahe an der Probe sein muss (einige mm). Dies macht auch, einen Laserzugriff mit einem oder mehreren Lasern auf der Probe sehr schwierig. Das Gerät ist zudem, durch die vielen Spannungen die optimiert werden müssen, sehr kompliziert zu bauen und handzuhaben. Eine Simulation mit SIMION zeigte, dass es schwierig ist einen Satz geeigneter Spannungen zu finden, um ein vergrößertes Bild der Probe zu erzeugen. Daher soll das elektrostatische PEEM hier nicht weiter behandelt werden und es wird auf die Literatur verwiesen [2].[168] Die Entscheidung zugunsten der magnetischen Mikroskopvariante wurde aus folgenden Gründen getroffen:

- Das magnetische PEEM bietet freien Laserzugriff auf die Probe und ist sehr einfach im Aufbau und in der Handhabung.
- Es gibt keine Gefahr von Überschlägen auf die Probe, da keine Hochspannung im Spiel ist.
- Es ist wesentlich kostengünstiger
- Inhomogene magnetische Felder sind ideal für Elektronen mit niedrigen Energien, wie sie in den Experimenten dieser Arbeit vorhanden sind.

Nachteilig hingegen ist die notwendige Abschirmung gegen äußere Magnetfelder und die Erzeugung eines starken Magnetfeldes unter der Probe innerhalb des Vakuums.

Die Vergrößerung des magnetischen PEEM

Die Vergrößerung des magnetischen PEEM resultiert aus dem Verhältnis der anliegenden inhomogenen Magnetfelder an der Probe und am Detektor, gemäß folgender Formel:

$$v \sim \sqrt{\frac{B_{Probe}}{B_{Detektor}}}$$

Formel 11: Berechnung der Vergrößerung eines magnetischen PEEM. [189]

[168] Der Aufbau und die Funktionsweise kann in den Quellen in diesem Absatz nachgelesen werden.

Die maximal erreichbare Vergrößerung v aus der obigen Formel ergibt sich dann, wenn die Magnetfeldstärke B an der Probe möglichst groß ist und am Detektor möglichst gegen Null konvergiert. Das Funktionsprinzip des magnetischen Mikroskops kann man sich wie folgt vorstellen: Die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und Elektron beruht auf der Lorentz-Kraft F mit:

Formel 12: $$\vec{\mathbf{F}} = \mathbf{e} \cdot \vec{\mathbf{v}} \times \vec{\mathbf{B}}$$

Die Lorentz-Kraft wirkt senkrecht auf die Elektronengeschwindigkeit, so dass der geringste Winkel der Geschwindigkeit zum B-Feld zu einer Drehbewegung der Elektronen führt, die sich mit ihrer Bewegung nach rechts zu einer Spirale überlagert. Die Elektronen folgen der Grobrichtung der Feldlinien. Da das B-Feld abnimmt, nimmt die Kraft, die die Elektronen auf kleinen Krümmungsradien hält, auch ab, die Radien und damit das Bild expandieren. Durch den starken Abfall der Magnetfeldstärke über der Probe ist das Auseinanderdriften der Magnetfeldlinien und damit auch der Elektronen sehr stark, was im Idealfall zu der gewünschten Vergrößerung führt. Das nachfolgende Schaubild soll das Prinzip veranschaulichen.

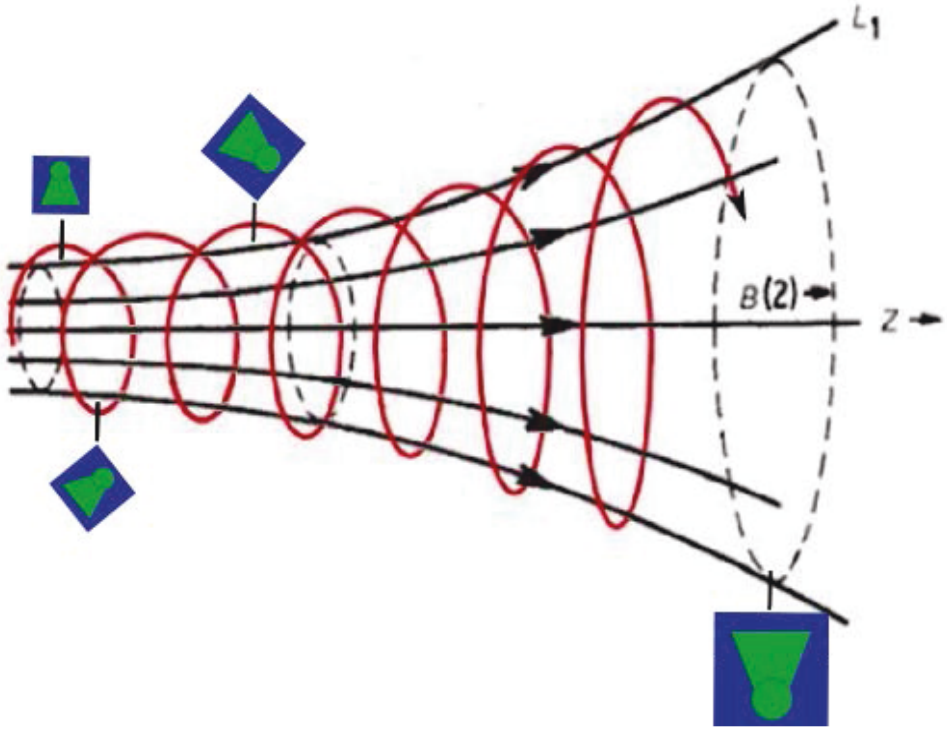


Abbildung 129: Illustration der Vergrößerung durch ein magnetisches Feld [189]
Die gestrichelten Ellipsen stellen die Objektebene bzw. die vergrößerte Abbildungsebene B dar. Die Magnetfeldlinien sind durch die leicht gekrümmten Linien L, die von links nach rechts trompetenförmig aufgehen beschrieben und zeigen in einem dreidimensionalen Raum in z-Richtung (Richtung zum Detektor). Die Elektronen bewegen sich spirallinienförmig entlang der Magnetfeldlinien (rote Flugbahnen), so dass sich das Abbild schrittweise vergrößert und sich dabei zur Objektebene verdreht, wie durch das Bild mit dem grünen Kegel veranschaulicht wird.

Jedoch werden in diesem Schaubild folgende Sachverhalte nicht berücksichtigt:

- Der erste Punkt ist, dass durch die Multiphotonenionisation die Elektronen unterschiedliche Energien besitzen können. Diese werden durch das Magnetfeld unterschiedlich stark abgelenkt und besitzen deshalb unterschiedliche Flugbahnen und Ankunftszeiten. Aufgrund dessen kann ein verzerrtes Bild entstehen.
- Das zweite Problem entsteht aus dem Sachverhalt, wenn das Magnetfeld am Detektor gegen den Wert Null konvergiert ($B_{Det.} \approx 0$). Entstehen durch eine Photoionisation hochenergetische Elektronen, dann können diese dort vom geringeren B-Feld nicht beeinflusst werden. Kleine Magnetfelder sind nur sinnvoll für kleine oder sehr kleine Elektronenenergien.

Die nun folgende Tabelle zeigt auf, welche laterale Auflösung bei der entsprechenden Elektronenergie zu erwarten ist. Unter idealen Bedingungen, dass bedeutet wenn der Impuls p sehr groß und die Wellenlänge des Elektrons sehr klein ist, kann maximal nach der de Broglie-Beziehung eine theoretische Auflösung $\frac{\lambda}{2}$ von 1,22 nm erreicht werden. Die besten bisher erreichten Auflösungen lagen bisher bei zwanzig Nanometer. [190] Dies liegt an der Tatsache, dass die Elektronen aus einem Objektpunkt nicht alle in die gleiche Richtung losfliegen (unschärfe der Richtung der Elektronen-Flugbahnen)

Tabelle 12: Erwartete Literaturwerte für die laterale Auflösung eines magnetischen Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM) für verschiedene Elektronenenergien und verschiedene zentrale Magnetfelder. [189] Erstaunlicherweise ist das B-Feld direkt am Detektor nicht angegeben worden.

Elektronen-energie [eV]	Erwartete laterale Auflösung [µm] für ein zentrales magnetisches Feld [T]				de Broglie Wellenlänge [µm]
	1T	4T	8 T	16 T	
500	8,0	2,0	1,0	0,5	$5*10^{-5}$
5	0,8	0,2	0,1	0,05	$5*10^{-4}$
0,05	0,08	0,02	0,01	$5*10^{-3}$	$5*10^{-3}$

Da die Zahlen in der obigen Tabelle direkt proportional zu einander skalieren, kann theoretisch bei einem Magnetfeld von 0,547 T direkt über der Probe und einer Elektronenenergie von 1,58 eV[169] eine Auflösung von ungefähr 0,14 µm erreicht werden. Die Distanzabhängigkeit der Magnetfeldstärke des von uns verwendeten Permanentmagnetes wird in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

[169] Angenommene eingestrahlte Photonenenergie von 4,88 eV (Quecksilberdampflampe) abzüglich einer Austrittsarbeit von 3,3 eV (α,ω-DH6T).

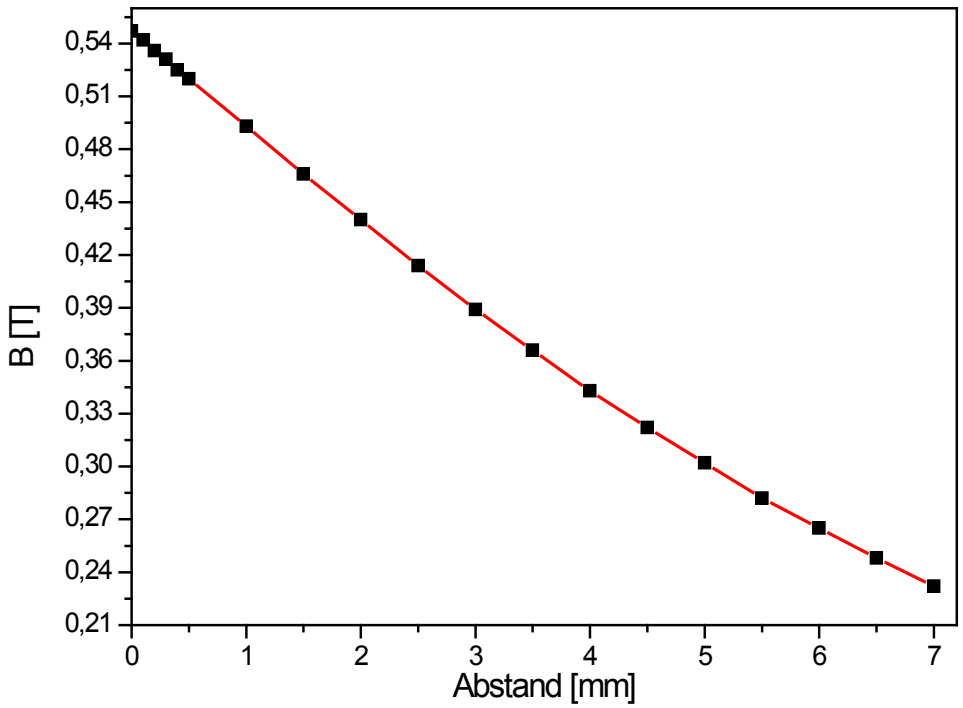


Abbildung 130: Distanzabhängigkeit des Magnetfeldes eines NdFeB-Magneten
Erklärung siehe Text.

Dieses Diagramm zeigt die dramatische Abnahme der Magnetfeldstärke eines Hochenergiemagneten des Typs „Neodeltamagnet der Firma IBS-Magnet[191] mit einer Remanenz von 1,1 T. Die Magnetfeldstärke von 10 Stabmagneten mit einem Durchmesser von 20 mm und jeweils einer Höhe von 10 mm liefert einer Magnetfeldstärke von 0.547 T direkt über dem Magneten. Schon bei einem Abstand von 5 mm zwischen Magnet und der Probe hat die Feldstärke um mehr als die Hälfte abgenommen.

4.12.1 Der Aufbau des Laser-PEEM

Unter Berücksichtigung der vorhergehenden physikalischen Überlegungen wurde das in **Abbildung 131** schematisch gezeigte Laser-PEEM konstruiert.

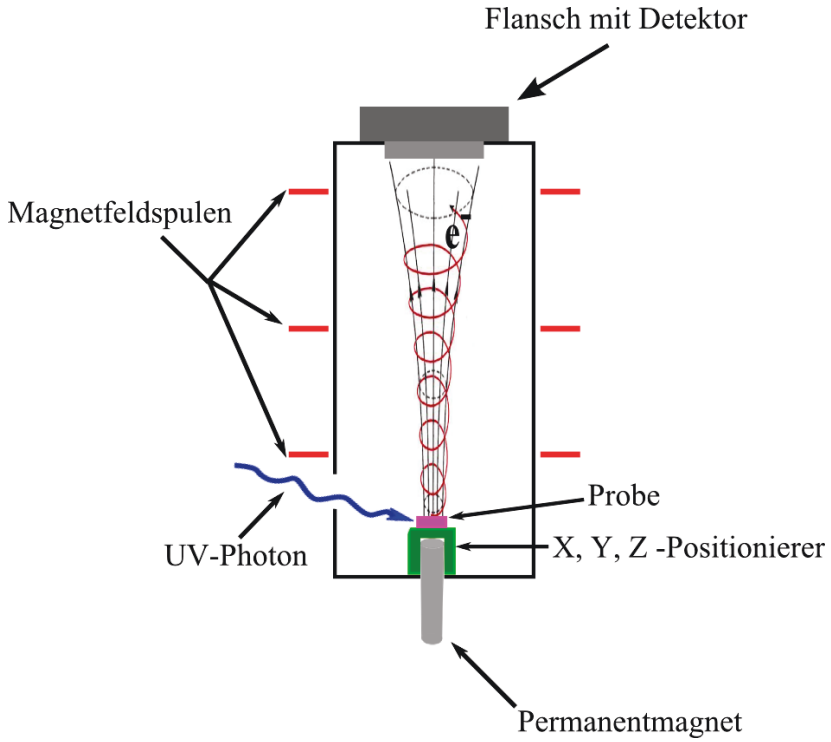


Abbildung 131: Vereinfachter schematischer Aufbau des magnetischen Laser-PEEM
Die Nachbarkammern mit den dort angebrachten Turbomolekularpumpen und Kryopumpen werden der Übersichtlichkeit halber an dieser Stelle nicht dargestellt. Erklärung siehe Text.

Der hier in vereinfachter Weise dargestellte Vakuumrezipient besteht aus einer eigens gebauten Probenkammer mit einem aufgesetzten Flugrohr („magnetische Flasche“).[170,171] Am Boden der Probenkammer befindet sich im Zentrum ein XYZ-Piezo-Positionierer der Firma Linos.[172] Dieser wurde kundenspezifisch nur aus vakuumtauglichen und unmagnetischen Materialien konstruiert. Die Entscheidung zugunsten eines Piezo-Positionierers fiel zudem aufgrund der vorteilhaften Eigenschaft, dass wenn dieser nicht Verfahren wird, kein Strom fließt und somit auch kein Magnetfelder oder Spannungen vorhanden sind. Beim Versuchsaufbau wurde strikt darauf geachtet, dass nur unmagnetische Materialien an dieser Anlage verbaut werden. Dies ist wichtig damit die Elektronen nicht abgelenkt und Störungen bei der Entstehung des Kontrastbildes vermieden werden. Aus dem gleichen Grunde werden die verwendeten Vakuumpumpen in größerer Entfernung zur Hauptkammer angebracht. Diese Vorkehrungen sind von besonderer Bedeutung, um eine möglichst optimale mikroskopische Vergröße-

[170] Die Länge des Flugrohres beträgt 160 cm.
[171] Vgl. auch nachfolgende Abbildung 132 S. 191.
[172] Modell MX 35.

rung gemäß Formel 11 zu erreichen.[173] Zu diesem Zweck wird das inhomogene Magnetfeld langsam und ohne Störungen, vom Permanentstabmagneten aufwärts (zunächst mit einem möglichst starken Magnetfeld) bis hin zum Detektor gleitend (B-Feld → 0) reduziert. Hierfür wurden drei Magnetspulenpaare[174] außen am Flugrohr angebracht, welche sich unabhängig voneinander beschalten lassen. Die nachfolgende **Abbildung 132** dient zur Veranschaulichung des Versuchsaufbaus von außen.

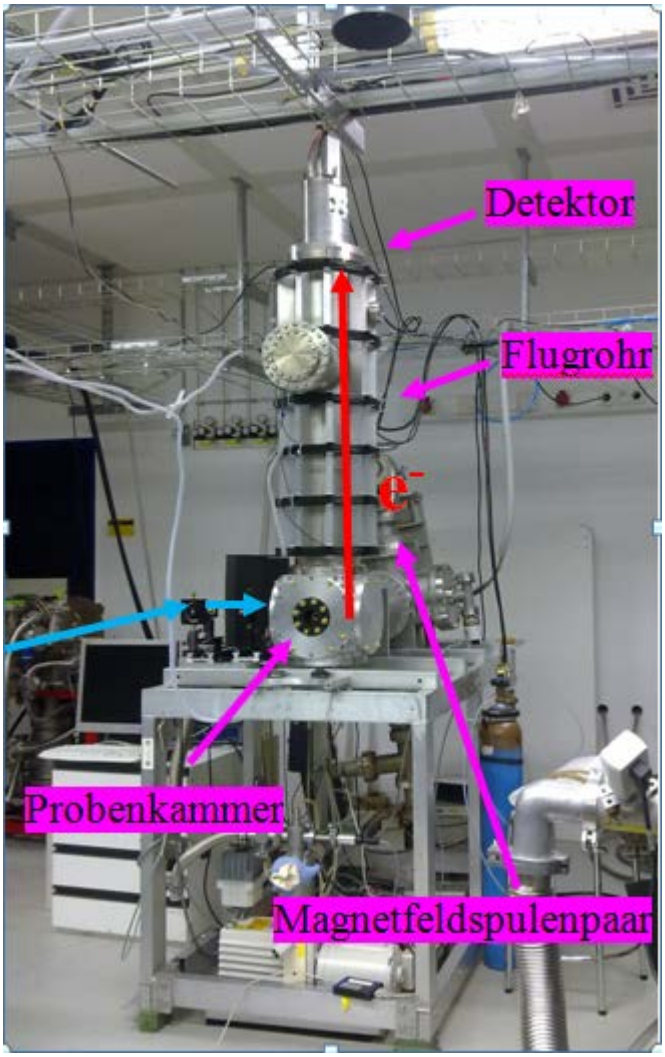


Abbildung 132: Apparativer Aufbau des PEEM mit der Ansicht von außen
Erklärung siehe Text.

Auf der linken Seite der Apparatur wird ein Ausschnitt des Laserstrahlenganges (blau) gezeigt. Als Anregungsquelle dient entweder ein diodengepumpter Nd:YLF-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 4,74 eV (bis 10 kHz) oder eine kontinuierliche Quecksilberdampflampe mit einer Anregungsenergie bis zu 4,88 eV. Das Licht der Anregungsquelle gelangt mittels geeigneter Spiegel (UV-*enhanced* Aluminium) durch einen Fensterflansch auf einen aluminiumbeschichteten Umlenkspiegel innerhalb der Anlage und von dort aus auf die Probe.

[173] Siehe S. 181.
[174] Aus Cu-Draht.

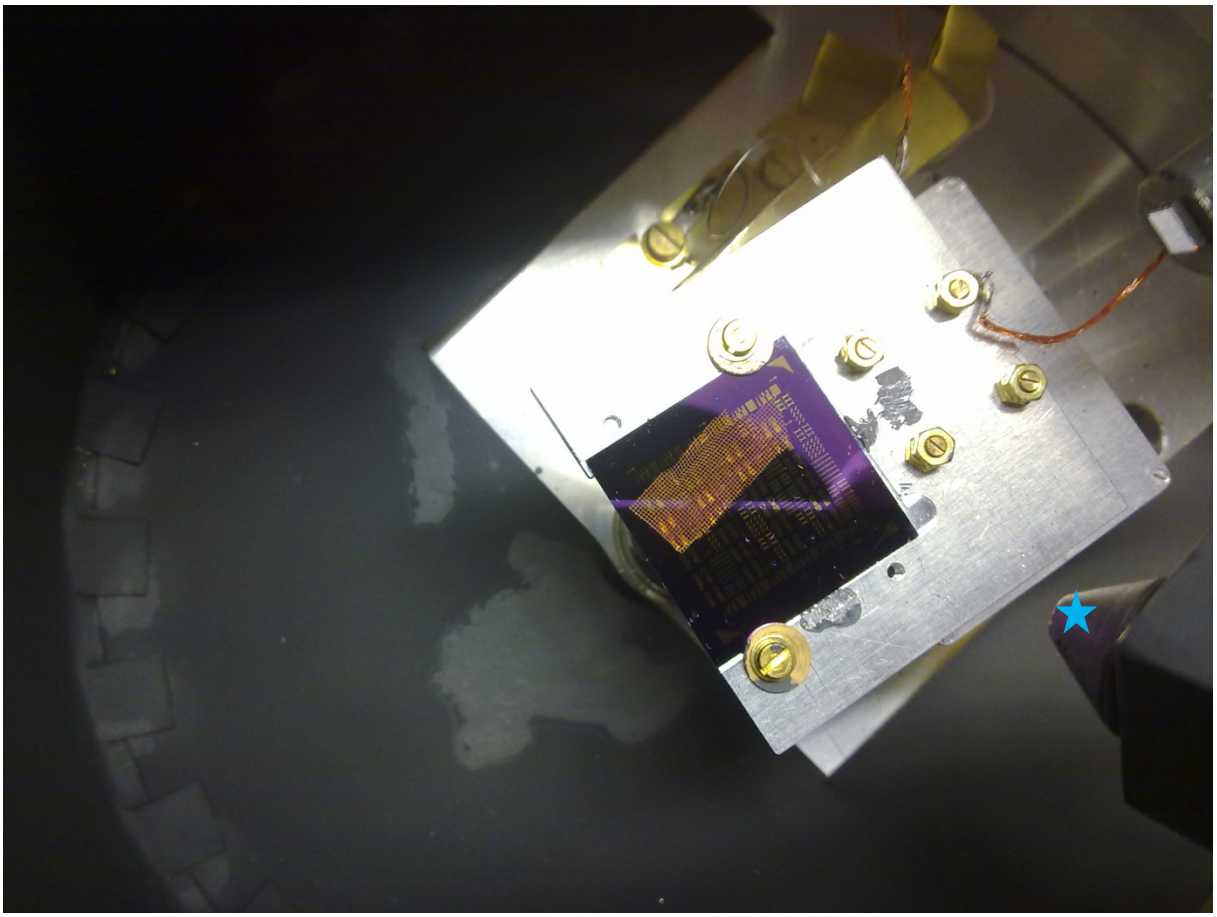


Abbildung 133: Flansch mit XYZ-Piezo-Positionierer und Probe
Gezeigt wird hier der Versuchsaufbau innerhalb der Probenkammer. Eine Probe (in Form eines SiO_2-Chips mit leitenden Goldstrukturen) ist auf der Plattform des XYZ-Piezo-Positionierers (silber) eingespannt. Um eine Aufladung der Probe möglichst zu vermeiden, sind Plattform und Probe leitend mithilfe von Graphit kontaktiert. In der rechten Ecke des Bildes befindet sich eine UV-Diode (blauer Stern) als alternative Anregungsquelle. Zudem ist ein Silberumlenkspiegel über der Probe angebracht, um das Licht der Laseranregungsquelle auf die Probe zu fokussieren.

Nach erfolgter Anregung der Probe gelangen die Elektronen zum ortsauflösenden Detektor mit dem dazu gehörigen Phosphorschirm. Dort werden sie in Form einer Kontrastaufnahme durch die CCD-Kamera Pike F-145B[175] aufgenommen. Mithilfe der zugehörigen Software können Mittelungsdauer und Nachverstärkung geregelt werden. Als Ergebnis des Versuchs erhält man ein schwarz-weißes Kontrastbild, welches die Elektronenintensität der ausgelösten Elektronen für den entsprechenden Austrittsort auf der Probe als Vergrößerung wiederspiegelt. Dem Versuch liegen folgende Basisparameter aufgeführt in Tabelle 13 zugrunde.

[175] Ein Produkt der Firma Allied Vision Technologies.

Tabelle 13: Basisparameter für den PEEM-Versuch

	Spannung [V]	Stromstärke [A]
Magnetspulen		
ober Spulenpaar	5	4
mittlere Spulenpaar	7	7,5
unteres Spulenpaar	13,5	10
Detektor	2100	
Screen	2150	
	Druck [mbar]	
Basisdruck der Vorkammer	>3,5 * 10-8	
Magnetische Flasche (Flugrohr)	6,3 *10-8	

Die Werte der Magnetspulen sind als Anhaltspunkte aufzufassen. Die Variation der äußeren Magnetfelder diente auch zur Anpassung der Bildqualität und des Vergrößerungseffektes.

4.12.2 Ergebnisteil PEEM

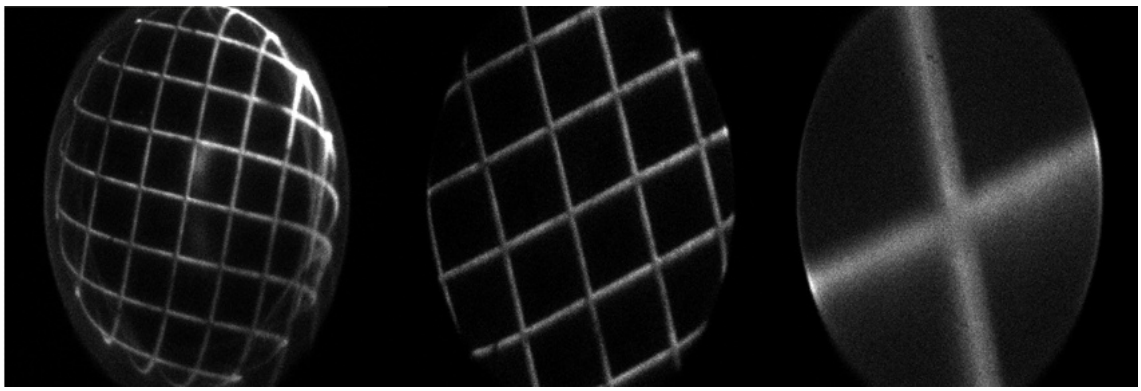


Abbildung 134: Kontrastbild einer Photoemissionselektronenmikroskopaufnahme
Gezeigt wird hier ein Goldgitter (70 *mesh*) mit einer Gitterdrahtstärke von ca. 10 µm auf einer Nickelunterlage. Dieses PEEM-Bild wurde mit der Software der CCD-Kamera Pike F-145B über eine Mittelungsdauer von 1 s und maximaler Nachverstärkung aufgezeichnet. Das Magnetfeld direkt unter der Probe betrug 0,547 T. Zudem muss erwähnt werden, dass das Flugrohr nicht gegen das Erdmagnetfeld abgeschirmt war. Weitere Erklärung siehe Text.

Der Abstand zwischen den Drähten des hier abgebildeten Goldgitters beträgt 360 µm. Die zum Bild beitragenden Elektronen stammen aus einem Probenbereich von etwa 3 mm.

Mit der Verstärkung des externen Magnetfeldes durch die Spulen wird hier langsam auf das Gitter von links nach rechts vergrößert. Angeregt wurde mit einem diodengepumpten Nd:YLF-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 261,75 nm und einer Wiederholrate von 2 kHz. Hiermit konnte gezeigt werden, dass lokale Ionisationsenergien verschiedener Materialien differenziert werden konnten.

Dieses Ergebnis ist eine Motivation, an einer weiteren Optimierung der Auflösung zu arbeiten. Dafür muss im nächsten Schritt ein noch sehr viel stärkeres Magnetfeld durch einen Elektromagneten angelegt werden und das Magnetfeld am Detektor durch eine geeignete Abschirmung möglichst gegen Null konvergieren, damit das Verhältnis aus Formel 11 verbessert werden kann. Die letzte Möglichkeit erscheint auf den ersten Blick die schnellste und kostengünstigste Methode zu sein, um dieses Ziel zu erreichen. Zudem muss die leicht magnetische Detektorhalterung durch unmagnetisches Material z. B. Aluminium ersetzt werden. Weiterhin besteht auch die Notwendigkeit die Anlage gegen das Erdmagnetfeld abzuschirmen, um Verzerrungen des Abbildes zukünftig zu unterbinden.

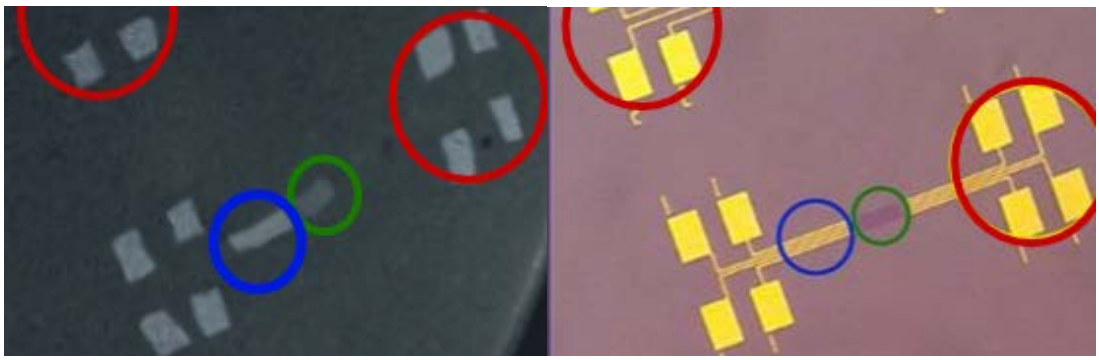


Abbildung 135: Links sieht man einen Ausschnitt einer PEEM-Aufnahme von einer Gold-Mikrostruktur auf Silizium.
Auf dieser Struktur wurde eine 100 nm Schicht α, ω-DH6T aufgedampft. Das Kontrastbild wurde graphisch aufgearbeitet. Rechts wird der vergrößerte Originalausschnitt einer optischen Mikroskopaufnahme der reinen Mikrostruktur gezeigt. Die Größe der feinen Linien (grüner Kreis) beträgt etwa einen Mikrometer. Die eingekreisten Areale links entsprechen denen auf der rechten Seite. Weitere Erklärung siehe Text.

Die Mikrostruktur wurde zunächst auf dem vakuumtauglichen und unmagnetischen XYZ-Piezo-Positionierer[176] der Firma Linos befestigt und anschließend an den Rändern leitend mittels Graphit verbunden.[177] Die Anregung erfolgte mithilfe einer Quecksilberdampflampe, welche eine Anregungsenergie von 4,88 eV besitzt. Das aufgenommene Kontrastbild links entstand über eine Mittelungsdauer von 1 s und mit einer maximaler Nachverstärkung über die Software der verwendeten CCD-Kamera. Zudem wurde das Kontrastbild zwecks optischer Kontrastverbesserung eingefärbt. Die weißen Felder auf der linken Seite entsprechen der gelben Goldstruktur auf der rechten Seite. Es ist unerwartet, dass die nachträglich weiß eingefärbten Goldflächen (links), im unbehandelten Originalbild dunkler erscheinen als die Siliziumdioxidunterlage. Die Begründung könnte sein, dass die Exzitonen des α, ω-Dihexylsexithiophens ins Gold abfließen können, was bei der SiO_2-Unterlage aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit ungünstiger ist. Der Photodetachmentprozess wäre somit im Be-

[176] Modell MX 35.
[177] Vgl. Abbildung 133 S. 192.

reich der Goldunterlage erschwert. Dieses mittels Elektronen aufgezeichnete Einphotonen-Kontrastbild lässt daher Aussagen über unterschiedliche Austrittsarbeiten zu und dass aufgedampfte dünne organische Schichten ihre Substratunterlage spüren. Als Fazit lässt sich festhalten, dass in einer ersten Entwicklungsstufe gezeigt werden kann, dass über die Wechselwirkung von Licht mit Photoelektronen in Kombination mit der Ortsauflösung diese Methode in der Lage ist Strukturen sichtbar zu machen. Es ist somit erstrebenswert nach ersten erfolgreichen Versuchen an einer weitere Verbesserung der Auflösung, sowie der Realisierung einer 2-Photonenaufnahme, welche aus technischen Gründen nicht gelungen ist, zu arbeiten.

Weitere Erwartungen an die Methode

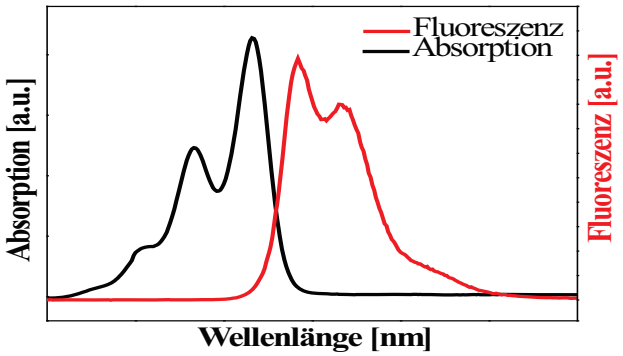
Erwartet wird von dieser Methode, dass man folgende Phänomene beobachten und unterscheiden kann:

- Lokale Substrateffekte und Ionisierungsenergien
- Abrastern der Oberfläche in Subnanometerschritten
- Lokale Bereiche an polykristallinen Molekülkristallen und verschiedenen kristallinen Modifikationen
- Lokale Orientierungsbereiche stehender oder liegender Moleküle auf der Oberfläche
- Durch ein Zweiphotonen-PEEM sollen lokale Multiphotoneneffekte, Wirkungsquerschnitte und das Abfließen der exzitonischen Anregung zum Gold und nicht zum Silizium von einem zum anderen Material durch Echtzeitsaufnahmen sichtbar gemacht werden
- Nachweis von Nanopartikeln in Kombination mit organischen Schichten durch Feldverstärkungseffekte
- Photoisomere auf Oberflächen
- Nachweis von Batterieeffekten und eines dadurch verschobenes Oberflächenpotentials zwischen den unterschiedlichen Subtratoberflächenbereichen und der aufgedampften organischen Schicht
- Der Nachweis von lokalen Ladungsfallen. Durch die ähnlich aufgebaute P^4-PES-Methode konnte bereits eine extreme Empfindlichkeit für solche Traps nachgewiesen werden.
- Die Untersuchung von lokalen Triplettzuständen durch das Einstrahlen eines zweiten Photons nach Anregung und zeitlichem Zerfall des $S_{1,exz.}$

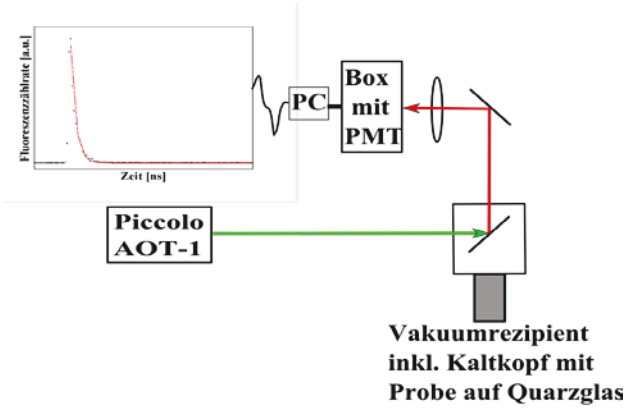
5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die untersuchten Moleküle

5.1 Die Thiophene

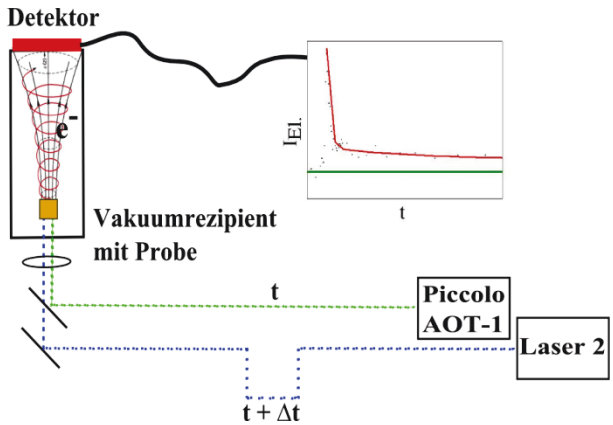
In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden molekülspezifisch im direkten Zusammenhang diskutiert. Aufgrund der Vielzahl an Experimenten und der damit verbundenen umfassenden Ergebnislage wird der Übersichtlichkeit halber rechts neben den Ergebnistabellen eine Skizze zum jeweiligen Versuch dargestellt. Die in Form der Skizzen immanente Symbolik wird nun im Einzelnen kurz vorgestellt.



Diese Skizze steht symbolisch für die wellenlängenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen.[178]



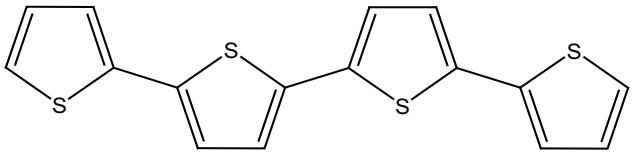
Dieses Schema zeigt den vereinfachten Versuchsaufbau der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie.



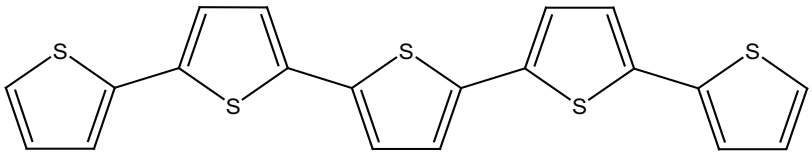
Hier wird vereinfacht das *Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Experiment mit den gegeneinander zeitlich verzögerten Lasern dargestellt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird diese Methode als P^4-Spektroskopie abgekürzt.

[178] Siehe hierzu die „Wellenlängenaufgelöste Absorptionsspektroskopie“ Kapitel 4.4 S. 93 ff. und die „Wellenlängenaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie im Festkörper“ Kapitel 4.5 S. 94 ff.

Nachfolgend werden die wichtigsten spektroskopischen Ergebnisse für die Thiophenderivate zusammengefasst, diskutiert und interpretiert. Auf dieser Basis werden im Anschluss daran Rückschlüsse für jede Substanz und deren jeweilige Festkörperumgebung gezogen.



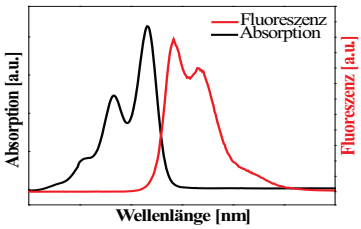
α-4T



α-5T

Tabelle 14: Ergebnisse der wellenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen am α-4T und α-5T

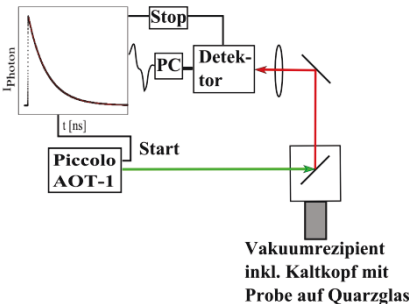
Substanz	Absorption [nm] / [eV]	Fluoreszenz RT [nm] / [eV]	Fluoreszenz 30 K [nm] / [eV]
α-4T	453 / 2,74	518 / 2,39	518 / 2,39
α-5T	487 / 2,55	555 / 2,23	



In Tabelle 14[179] werden jeweils nur die ersten Absorptions- bzw. Emissionsübergänge der organischen Schichten aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur [68] eine bathochrome Verschiebung der optischen Übergänge mit zunehmender Anzahl der Thiopheneinheiten. Die Messung der wellenlängenaufgelösten Fluoreszenz für das α-5T war, wahrscheinlich aufgrund der geringen Quantenausbeute in Zusammenhang mit anderen unbekannten Faktoren, nicht möglich.

Tabelle 15: Ergebnisse der zeitaufgelösten Fluoreszenzlebensdauermessungen am α-4T und α-5T

Substanz	Probenart	Temperatur	Lebensdauer
α-4T	Schicht	RT	1,1 ns[180]
α-4T	Schicht	30 K	1,4 ns
α-5T	Schicht	RT	2,93 ns
α-5T	Schicht	30 K	2,98 ns



[179] Siehe hierzu auch Tabelle 6 S. 117, sowie Abbildung 54 S. 110 und Abbildung 56 S. 111.
[180] Die Fluoreszenzlebensdauer des α-4T wird nur mit einer Nachkommastelle angegeben, weil diese zu nahe an der apparativen Zeitauflösung liegt.

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzlebensdauermessungen[181] ergaben für α-4T- und α-5T-Schichten (500 nm Schichtdicke) bei Raumtemperatur Zerfallszeiten von 1,1 ns und 2,9 ns. Eine Zunahme der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer mit der Oligomerengröße ist zu erwarten, da die $S_1 \rightarrow T_1$ Interkombinationsrate mit der Oligothiophengröße und damit die Besetzungsrate des Triplettzustandes als konkurrierender Zerfallskanal abnimmt. Eine Tendenz zu längeren Lebensdauern zeigen auch die Fluoreszenzmessungen bei 30 K durch einen jedoch nur geringen Zuwachs der Lebensdauern. Auch diese Ergebnisse entsprechen tendenziell den Erwartungen, weil mit dem Ausfrieren der intermolekularen Schwingungen eine Deaktivierung von Konkurrenzenergiekanälen erwartet wird. Die Änderungen sind aber überraschend klein. Bei der Zerfallszeit des α-4T bei RT von 1,1 ns könnte man zunächst annehmen, dass diese Zeit apparativ geprägt ist. Jedoch liegt hier durch die Zunahme der Zerfallszeit von 0,3 ns bei Abkühlung auf 30 K ein echter molekularer Effekt vor. Aufgrund technischer Limitierungen standen keine geeigneten Anregungswellenlängen für das Quarterthiophen und das Quinquethiophen für die P^4-Spektroskopie zur Verfügung. Es sind daher keine Aussagen über die Lebensdauern der Triplettzustände möglich..

Die nun folgende Diskussion wird über die Fluoreszenzlebensdauer der in dieser Arbeit präparierten 500 nm α-5T Schicht im direkten Vergleich zu einer von Oelkrug et al. untersuchten α-5T 100 nm Schicht auf Quarzglas bei RT, geführt. [180] Die 100 nm Schicht wurde gleichfalls wie die 500 nm Schicht mittels Vakuumdeposition präpariert, jedoch als definierte homogene Schicht mit stehenden Molekülen in Bezug zur Substratoberfläche. Oelkrug et al. fanden eine kompliziertere, nicht monoexponentielle Abklingkurve, welche sich als Summe dreier Exponentialfunktionen beschreiben lässt. Die ermittelten Zeiten betrugen 0,04 ns, 0,250 ns und 1,25 ns. Es wurden jedoch die molekularen oder intermolekularen Ursachen für drei Zeiten in einem System nicht weiter diskutiert. Wahrscheinlich, so die Interpretation in dieser Arbeit, handelt es sich um Exzitonenrelaxationen und -wanderungen.[182] Weiterhin ist zu bemerken, dass die Messung durch Oelkrug et al. mit einer Auflösung von 4 ps durchgeführt wurde. Die Fluoreszenzlebensdauermessung in dieser Arbeit kann hingegen nur Zeiten ab 0,9 ns auflösen.

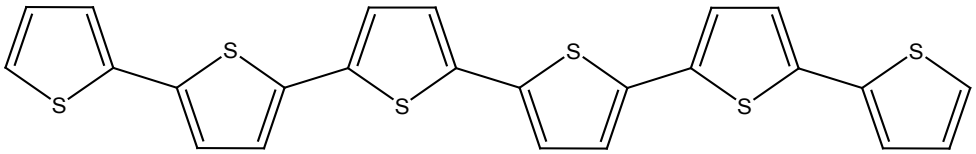
Aufgrund der polarisierten UV-Vis-Messung an einer 130 nm Schicht α-5T[183] wird in dieser Arbeit von einer Bildung einer inhomogenen Schichtstruktur der α-Oligothiophene auf Oberflächen ausgegangen. Die zeitlichen Unterschiede zwischen den Messungen von Oelkrug

[181] Siehe hierzu auch Tabelle 6 S. 117, sowie Abbildung 54 S. 110 und Abbildung 56 S. 111.
[182] Siehe Kapitel 2.5 S. 29 ff.
[183] Vgl. Abbildung 43 S. 91.

et al. und den Messungen in dieser Arbeit lassen sich neben dem Auflösungsvermögen sehr wahrscheinlich auf die Inhomogenität der 500 nm Schicht zurückführen.

Die Inhomogenität der Schichtstruktur führt zu Energiesenken für Exzitonen in Form von Störstellen (engl. *traps*). Dort können die exzitonischen Anregungen haften bleiben und besitzen dann dort längere Lebensdauern. Somit können diese Störstellen als Speicherniveaus fungieren.

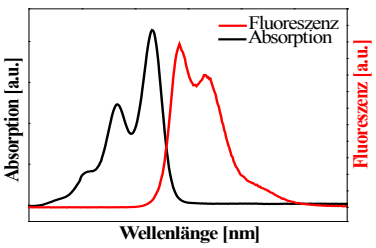
Den Schwerpunkt der Fluoreszenzlebensdauermessungen legten Oelkrug et al. allerdings auf die Messung der α-Oligothiophene im Lösungsmittel Dichlormethan. Für das α-4T und das α-5T wurden Zerfallszeiten von 0,53 ns (Φ_F[184] = 0,32) und 0,88 ns (Φ_F = 0,4) [180] ermittelt. Entgegen der Erwartung sind offensichtlich Fluoreszenzlebensdauern (auch unter Berücksichtigung der dritten Zeitkomponente von Oelkrug et al.) im Festkörper länger, als in Lösungen. Typischerweise ist im organischen Festkörper aufgrund der konkurrierenden Deaktivierungskanäle die Lebensdauer des ersten angeregten exzitonischen Singulettzustandes verkürzt. Im direkten Vergleich zwischen Lösungsmittel und Festkörper kann auch hier der Störstelleneffekt mit den diskutierten gefangenen Exzitonen angeführt werden. Diese Diskussion wird nochmals eingehender am Beispiel des α-6T im nächsten Abschnitt fortgeführt. Die Angabe der Fluoreszenzquantenausbeute am Beispiel der homogenen 100 nm Schicht des α-5T mit $5 \cdot 10^{-4}$ sowie auch der direkte Vergleich mit der Quantenausbeute der Lösungen ist nur bedingt sinnvoll, weil durch die hohe Konzentration der Chromophore im Festkörper und dem damit verbundenen Reabsorbtionseffekt die Quantenausbeute vermindert wird und somit keine Moleküleigenschaft darstellt sondern von Beobachtungswinkeln und Schichtdicke abhängt. Die Quantenausbeute ist also in diesem Fall eine Eigenschaft die auch stark von der Präparation und dem Experiment abhängig.



α-6T

Tabelle 16: Ergebnisse der wellenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen der verschiedenen α-6T Festkörperstrukturen

Substanz	Absorption [nm] / [eV]	Fluoreszenz RT [nm] / [eV]	Fluoreszenz 25 K [nm] / [eV]
6T	518 / 2,39	553 / 2,40	553 / 2,42
6T N	542 / 2,29	600 / 2,07	591 / 2,10
6T P	524/ 2,37	600 / 2,07	577 / 2,15

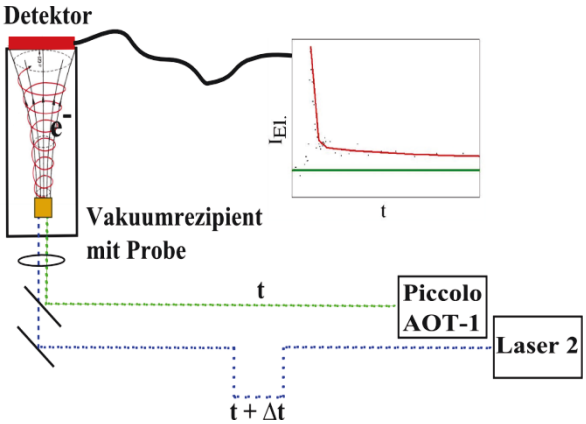


[184] Fluoreszenzquantenausbeute.

In Tabelle 16 werden jeweils nur die ersten Absorptions- bzw. Emissionsübergänge der organischen α-6T Festkörperstrukturen aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz desselben Anordnungsmusters in einer Fischgrätstruktur[185] Unterschiede in der Photodynamik der unterschiedlichen Festkörper vorliegen. Dieses Ergebnis legt daher nahe, dass dies auf den unterschiedlichen Ordnungsgrad bzw. der Orientierung und der Abstände in der jeweiligen Festkörperstruktur, sowie den unterschiedlichen Schichtdicken zurückzuführen ist. Dadurch können unterschiedlich starke exzitonische Kopplungen resultieren, welche sich auch in den Lebensdauern der verschiedenen untersuchten α-6T Festkörper widerspiegeln können, wie die nachfolgenden Ergebnisse vermuten lassen.

Tabelle 17: Zerfallszeiten der angeregten Zustände der verschiedenen 6T-Festkörperstrukturen bestimmt durch die zeitverzögerte P^4-PES

***Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie**		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
α-6T 500 nm Schicht	3,8	128,3
α-6T Plättchen	6,1	385,9
α-6T Nadel	2,3	395,4



Die für die α-6T Festkörper ermittelten Untersuchungsergebnisse der P^4-Spektroskopie weisen jeweils eine schnelle zeitliche Komponente τ_1 und überraschenderweise eine langlebige zeitliche Komponente τ_2 auf. Da zunächst mittels der Anregungswellenlänge 532 nm in den ersten optisch zugänglichen Zustand[186,187] angeregt wird und begründet durch die Tatsache das Vorkenntnisse über die Lage der energetischen Zustände in der Gasphase [122][188] vorhanden sind, kann die schnelle zeitliche Komponente dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet werden. Bei der Komponente τ_2 kann es sich aufgrund der zeitlichen Langlebigkeit[189] in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe nur um die in den α-Oligothiophenen als niedrigste elektronische Niveaus charakterisierten Triplettzustände [122] handeln. Die ermittelten Zeiten für τ_2 lassen infolge der schwierigen experimentellen Rahmenbedingungen und der daraus resultierenden hohen Werte für den Standardfeh-

[185] Vgl. Kapitel 2.11.4 S. 65 f.
[186] Vgl. Kapitel 2.11.4 „ Die Thiophenderivate“ S. 65 ff.
[187] Vgl. Abbildung 31 S. 68.
[188] Vgl. hierzu auch Abbildung 30 S. 66.
[189] Vgl. Tabelle 1 S. 13.

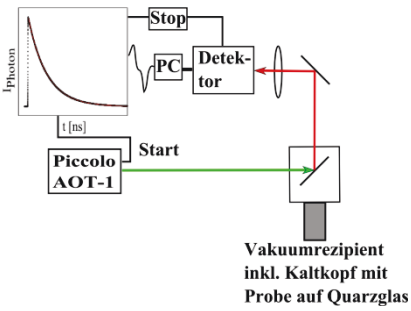
ler und des Bestimmheitsmaßes außer der Aussage über deren Langlebigkeit keine sehr detaillierten Aussagen zu.

Als Vergleich zu den in dieser Arbeit am Festkörper ermittelten Triplettlebensdauern stehen Lösemitteldaten zur Verfügung. Die von Wintgens et al. ermittelte Zeit für das α-6T in DCM beträgt 24 µs [192]. Somit ist die Triplettlebensdauer in Lösung sehr viel länger. Dies möglicherweise, weil in einem relativ unpolaren Lösungsmittel eher Einzelmoleküleigenschaften vorliegen. Eventuell wird aber die Triplettlebensdauer im Festkörper durch Triplett-Triplett-Annihilation beschränkt.

Mangels exzellenter Zeitauflösung ist die ermittelte Zeit für den ersten angeregten Zustand an dieser Stelle nur als Anhaltspunkt zu verstehen. Um eine genauere Aussage über die Zerfallszeit des $S_{1,exz.}$ zu treffen, wurden ergänzend Experimente zur zeitaufgelösten Fluoreszenz durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend in Tabelle 18 vorgestellt werden.

Tabelle 18: Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen für das α-6T

Substanz	Probenart	Temperatur	Lebensdauer
α-6T	Schicht	RT	1,0 ns[190]
α-6T	Schicht	30 K	1,1 ns
α-6T	Kristall/Plättchen	RT	3,15 ns
α-6T	Kristall/Plättchen	30 K	3,77 ns
α-6T	Kristall/Nadel	RT	4,65 ns
α-6T	Kristall/Nadel	30 K	4,79 ns



Durch die bessere Auflösung dieses Experimentes (bis zu 0,9 ns), kann bis auf die α-Sexithiophenschicht für die Kristalle eine weitere Zunahme der Lebensdauern des $S_{1,exz.}$ gegenüber den α-Oligothiophene 4T und 5T festgestellt werden. Das entspricht den Erwartungen, weil die Interkombinationsrate mit der Anzahl der Thiopheneinheiten abnimmt. Für die abweichende Zeit der α-6T Schicht müssen vermutlich strukturelle Motive angenommen werden. Dies zeigt eindeutig den hohen Einfluss intermolekularer Effekte für elektronische Effekte in Festkörpern. Eine weitere Erklärung ist an dieser Stelle nicht möglich. Es lässt sich jedoch für alle Festkörper-Proben wiederum eine leichte Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer bei 30 K feststellen. Dies kann mit dem Ausfrieren der intermolekularen Schwingungen und der damit einhergehenden Deaktivierung von Konkurrenzenergiekanälen begründet werden. Weiterhin zeigt die Auswertung der Untersuchungsergebnisse mithilfe einer monoexponentiellen Anpassungskurve, dass die Zerfallskurven ideal durch diese beschrieben werden. Weitere komplexere Dynamiken lassen sich nicht erkennen. Deshalb kann letztlich nicht geklärt werden, vielleicht auch aufgrund der Beschränkung der

[190] Die Fluoreszenzlebensdauer der α-6T Schicht wird nur mit einer Nachkommastelle angegeben, weil diese zu nahe an der apparativen Zeitauflösung liegt.

zeitlichen Auflösung und des damit verbundenen langen Beobachtungszeitfensters die Frage, in welcher Probe der *charge-transfer*-Zustand unterhalb des S1,exz. liegt oder sogar den niedrigsten energetische Zustand darstellt, nicht beantworten.[191] Die Möglichkeit eines tief liegenden intermolekularen CT-Zustandes wurde aufgrund einer energetischen Abschätzung des intermolekularen CT-Zustandes in der Gasphase getroffen. Dieser Abschätzung wurde mit Hilfe von Daten aus einer Veröffentlichung von Siegert et al. [122] durchgeführt.

Weitere Hinweise auf die Natur und die mögliche Lage des *charge-transfer-Zustandes* im α-6T-Festköper findet sich zum Ende dieses Abschnitts. Als Vergleich zu den Fluoreszenzlebensdauermessungen in dieser Arbeit soll die Veröffentlichung von da Como et al. [126] herangezogen werden. Sie fanden an einer 10 nm Schicht ebenfalls auf Quarzglas, dass zwei Fluoreszenzlebensdauern mit 100 ps und 400 ps existieren. Dieses Ergebnis lässt zunächst Zweifel aufkommen, ob unsere ermittelte Zerfallszeit von 1,02 ns der 500 nm Schicht korrekt ist. Die Antwort liegt vermutlich wieder im Ordnungsgrad der Schicht, der Schichtdicke sowie dem betrachteten Zeitfenster. An einer Submonolage (welche als Anhäufung von Molekülaggregatinseln angesehen werden kann) fanden Da Como et al. wiederum Zeiten von 700 ps und 2 ns. In einer DCM-Lösung hingegen, wo Einzelmoleküleigenschaften vorliegen, wird eine Zerfallszeit von 0,99 ns[192] gefunden. Daher wird für die Fluoreszenzlebensdauer der α-Sexithiophenmoleküle in Schichten vermutet, dass mehrheitlich die beiden kurzen Zerfallszeiten, wie von Da Como et al. gemessen, vorliegen, aber ein geringerer Prozentsatz der Anregungen an Molekülen in Störstellen lokalisiert sind und, wie in dieser Arbeit gemessen, dann relativ langsam in den Triplett zerfällt. Eine mögliche noch plausiblere Erklärung für die kurzen Zeiten die von Da Como et al. beobachtet wurden könnte die Exzitonendynamik sein: Für jeden exzitonischen Zustand ist das Übergangsdipolmoment anders. Zudem kann das Exziton aufgrund der geringen Schichtdicken an der Grenzfläche Molekül-Metall auch ausgelöscht werden. Auch die Frage einer Exziton-Exziton-Auslöschung (viele Anregung / Volumen) bleibt offen.

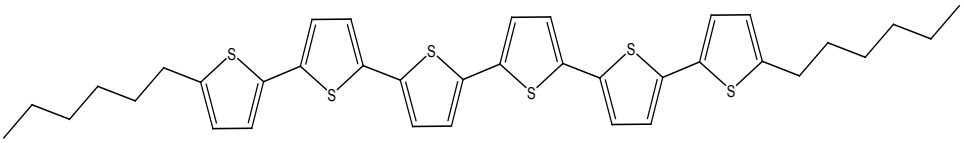
Zusammengefasst lässt sich anführen, dass Da Como et al. das betrachtete Zeitfenster, vielleicht auch experimentell bedingt, nicht groß genug gewählt haben um längere Zeitbereiche mit hoher Empfindlichkeit anschauen zu können. In dieser Arbeit konnten dagegen die schnellen Prozesse nicht beobachten werden. Daher wurde der Fokus auf die langsamen Signale gelegt, weil die P^4-Spektroskopie hierfür eine hohe Nachweisempfindlichkeit gewährleistet. Allgemein ist es plausibel anzunehmen, dass die langen Zerfallszeiten der Proben von der

[191] Siehe Kapitel 2.11.4 „Die Thiophenderivate“ S. 65 ff. und Kapitel 2.6 „Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*) S. 34 ff.

[192] Vgl. Oelkrug et al. [180].

Präparation bzw. vom Ordnungsgrad der Schicht und mithin von der Art und Anzahl der Exzitonenfallen abhängen. Letztlich kann nicht geklärt werden, ob die zweite ermittelte Zeit von Da Como et al. die Zeit des Zerfalles in den *charge-transfer*-Zustands darstellt, welcher ab einer bestimmten Oligothiophengröße unterhalb des $S_{1,exz.}$ liegen soll. Der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand wurde durch Lanzani et al. einem im α,ω-DH6T-Festkörper kurzlebigen[193] dunklen Zustand zugeordnet. Vermutlich liegt er zwischen dem S_1 und dem T_1. Diese Situation lässt sich vermutlich in dieser Form auch auf die α-6T-Festkörper übertragen. Sehr wahrscheinlich ist in diesem Fall der CT-Zustand sehr kurzlebig und lässt sich nicht mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie beobachten. Insbesondere das zeitliche Auflösungsvermögen des P^4-Experimentes lässt eine Beobachtung des *charge-transfer-Zustands* des α-6T in dieser Arbeit nicht zu.

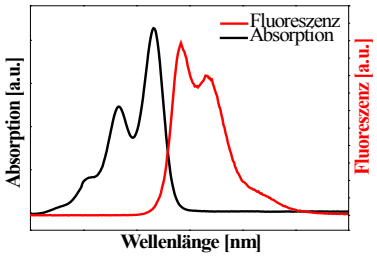
Die niedrige Quantenausbeute mit $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ [127] [194] sieht der Verfasser dieser Arbeit auf jeden Fall als Indiz dafür, dass der schnelle Fluoreszenzzerfall stark durch nicht strahlende Prozesse beeinflusst wird. Neben dem von der Forschergruppe genannten inneren Umwandlungsprozess oder dem noch offenen *charge-transfer*[195] wird in dieser Arbeit insbesondere die sehr hohe *ISC*-Rate über T_2 zu T_1 für die kurze Zerfallszeit verantwortlich gemacht.[196]



DH6T

Tabelle 19: Ergebnisse der wellenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen für das α-6T und das α,ω-DH6T in einer DCM-Lösung und jeweils für die 500 nm Schicht

Substanz	Probenart	Absorption [nm] / [eV]	Fluoreszenz RT [nm] / [eV]
α-6T	DCM-Lösung	417 / 2,97	507 / 2,45
α,ω-DH6T	DCM-Lösung	405 / 3,06	508 / 2,44
α-6T	Schicht	518 / 2,39	553 / 2,40
α,ω-DH6T	Schicht	353 / 3,51	537 / 2,31



[193] Im Femtosekundenbereich.
[194] Für dünne Schichten bis 50 nm.
[195] Vgl. hierzu die Literaturstelle Lanzani et al. [128]
[196] Vgl. hierzu Kapitel 2.11.4 „Die Thiophenderivate“ S. 65 ff.

In Tabelle 19 werden jeweils nur die ersten Absorptions- bzw. Emissionsübergänge für das α-6T und die α,ω-DH6T Festkörperstrukturen jeweils als DCM-Lösung und für die 500 nm Schichten aufgeführt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen für das α-6T und das α,ω-DH6T in Lösung erwartungsgemäß nur geringfügige energetische Unterschiede Dies ist erstens darauf zurückzuführen, dass konzentrationsbedingt eine Wechselwirkung der Chromophore untereinander weitgehend ausgeschlossen ist, also eher Einzelmoleküleigenschaften zutage treten und zweitens die beiden Chromophore sich nur strukturell durch die α,ω-ständigen Alkylreste unterscheiden. Es ist daher anzunehmen, dass sich auch die Zerfallszeiten des jeweils ersten angeregten Zustandes in beiden Molekülen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Diese Erwartung wird durch die Zerfallszeiten des S_1 der α-6T-Lösung[197] mit 0,99 ns [193] und der α,ω-DH6T-Lösung[197] mit 0,92 ns bestätigt. Im Vergleich der Festkörper hingegen sind erhebliche Unterschiede der Energetik und Photophysik der exzitonischen elektronischen Zustände der beiden Moleküle zu beobachten[198] Die α-6T-Schicht zeigt eine definierte Bandenstruktur, wo hingegen das Spektrum der α,ω-DH6T-Schicht nach der Bande bei 353 nm strukturlos langsam ausläuft.

Im Gegensatz zu den Lösemittelspektren liegen hier keine Einzelmoleküleigenschaften mehr vor, sondern es rücken im Festkörper die exzitonischen Wechselwirkungseffekte zwischen den Molekülen in den Vordergrund. Die Hexylgruppen am α,ω-DH6T fungieren als Abstandshalter, sodass zwar immer noch eine H-Aggregation erfolgt, jedoch die exzitonische Kopplung sowie die Möglichkeit zum *charge-resonance* geschwächt sind.[199] Insgesamt ergibt sich daraus in der α,ω-DH6T-Schicht gegenüber den α-6T-Festkörpern eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden.[200] Es besteht zwar immer noch die allerdings nun unwahrscheinlichere Möglichkeit zum *charge-transfer* über eine ππ-Stapel-Anordnung, jedoch konnte dessen Existenz anhand von UV-Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht nachgewiesen werden. Man kann daher mit hoher Sicherheit davon ausgehen, dass dieser im α,ω-DH6T als konkurrierender Energiekanal zur Entvölkerung des $S_{1,exz.}$-Zustandes wie im α-6T nicht zur Verfügung steht. Diese in der 500 nm dicken Schicht des α,ω-DH6T offensichtlich vorliegende energetische Situation führt daher wie die nachfolgenden beiden Tabellen zeigen, zu einer längeren Fluoreszenzdauer im Vergleich zur 500 nm α-6T-Schicht[201].

---

[197] In DCM.
[198] Vgl. die Daten der wellenaufgelösten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen S.108.
[199] Vgl. hierzu Kapitel 2.2 S. 15 ff., Kapitel 2.6 S. 34 ff. und Kapitel 2.12 S. 70 f.
[200] Vgl. Tabelle 19 S. 203.
[201] Vgl. Tabelle 18 S. 201.

Tabelle 20: Zerfallszeiten der angeregten Zustände einer 500nm α,ω-DH6T-Schicht bestimmt durch die zeitverzögerte P^4-PES

***Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie**		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
DH6T	5,8	68

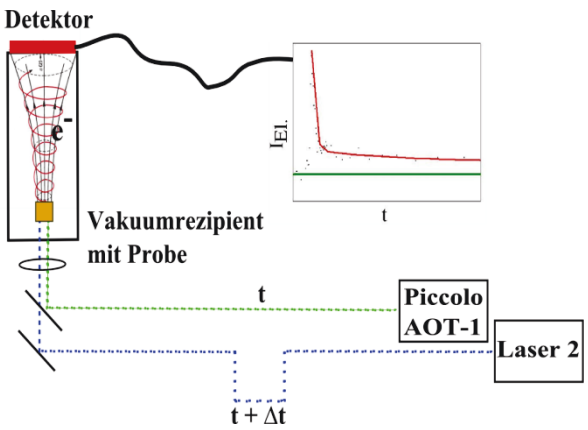
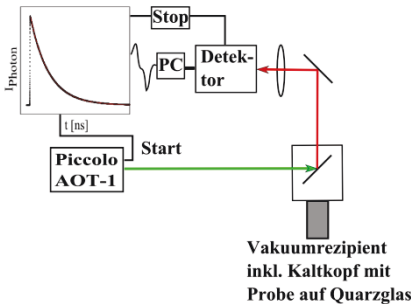


Tabelle 20 zeigt die zwei ermittelten Zerfallszeiten der angeregten Zustände der 500 nm α,ω-DH6T-Schicht. Die erste Zeit τ_1 (mit 5,8 ns) wird unter qualitativen Gesichtspunkten der Lebensdauer des ersten angeregten Singulettzustandes zugeordnet. Die zweite langlebige Zeit τ_2 (mit 68 ns) wird dem Triplettzustand zugesprochen. Die Zerfallszeit des Triplettzustands ist mit einem großen Standardfehler[202] behaftet. Daher kann außer einer Langlebigkeit und zur Zuordnung zum τ_2 keine detailliertere Aussage getroffen werden. Die Ungenauigkeit dieser langen Zeiten sind dem geringen Signal und den schwierigen experimentellen Rahmenbedingungen geschuldet.[203] Eine exakte Angabe der Zerfallszeit des $S_{1,exz.}$ bei RT wird durch das Ergebnis der ergänzenden Methode der Fluoreszenzlebensdauermessung, angeführt in Tabelle 21, gewährleistet.

[202] Vgl. Abbildung 79 S. 137.
[203] Siehe hierzu Kapitel 4.8 „P^4-Spektroskopie“ S. 128 ff.

Tabelle 21: Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen für das α,ω-DH6T

Substanz	Probenart	Temperatur	Lebensdauer [ns]
α,ω-DH6T	DCM	RT	0,31 / 0,92[204]
α,ω-DH6T	Schicht	RT	1,92 ns
α,ω-DH6T	Schicht	30 K	2,23 ns



Die Lebensdauern energetischer Zustände des α,ω-DH6T waren bisher sowohl in Lösung als auch im Festkörper nicht bestimmt worden. Im Rahmen des Auflösungsvermögens von 57 ps ist es gelungen, die Lebensdauer des $S_{1,exz.}$ im α,ω-DH6T-Festkörper mit 1,9 ns zu bestimmen. Im Vergleich zur Zerfallszeit der 500 nm α-6T-Schicht ist diese Zeit um 0,9 ns länger. Diese Lebensdauerverlängerung könnte auf die Schwächung der *charge-transfer*-Wechselwirkung durch die sperrige Hexylgruppe zurückzuführen sein. Die Zerfallszeit des α,ω-DH6T bei der Tieftemperaturmessung 30 K verdeutlicht (durch das Ausfrieren von Schwingungen), dass es möglich ist, auch hier die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes zu verlängern.

5.2 Die Chinacridonderivate

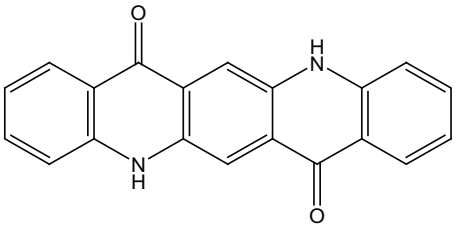
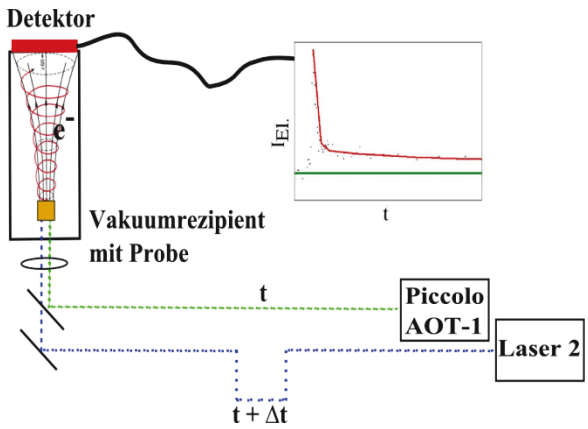


Tabelle 22: Zerfallszeiten der angeregten Zustände in den verschiedenen γ-Chinacridonfestkörpern bestimmt durch die zeitverzögerte P^4-PES

***Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie**		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
γ-QA 500 nm Schicht	3,8	365
γ-QA Plättchen	3	259,3

[204] Diese Lebensdauerbestimmung erfolgte mit dem Fluotime 300 der Firma Picoquant.



Die Untersuchungsergebnisse der P^{4-}Spektroskopie in Tabelle 22 zeigen, dass sowohl für die 500 nm γ-Chinacridonschicht als auch für den γ-Chinacridonkristall zwei Zerfallszeiten mit jeweils einer langsamen und einer kurzen zeitlichen Komponente. Die Lebensdauern der γ-QA Schicht sind zudem generell länger als die des γ-QA-Kristalls. Nimmt man an, dass die inhomogene Chinacridonschicht naturgemäß den niedrigeren kristallinen Ordnungsgrad besitzt, lassen sich die längeren Zerfallszeiten der kurzen Zeitkomponente vermutlich auf die höhere Anzahl an Störstellen zurückführen. Die gefundene längere Zerfallszeit lässt aufgrund der langen Zeit nur den Schluss zu, dass es sich um einen Triplettzustand handelt.

Die Forschungsgruppen um Rossi [172] und Kalinowski [194] fanden ebenfalls kurzlebige Zerfallszeiten mittels Fluoreszenzlebensdauermessungen. Diese Gruppen konnten jedoch aufgrund eines insgesamt kürzer betrachteten Messbereiches und einer feineren Zeitauflösung zwei verschiedene molekularenergetische Zustände nachweisen, die ursächlich für diese kurzlebige Komponente sind. In Überstimmung mit diesen beiden Forschungsgruppen wird ein Anteil dieser kurzen Zerfallszeit dem intermolekularen *charge-transfer*-Zustand zugeordnet. Dafür spricht auch als erstes Indiz eine sehr breite aber schwache Bande im roten Bereich zwischen ca. 620 nm und 725 nm, welche in DMQA-Schicht nicht zu beobachten ist. Für die energetischen Vorgänge innerhalb des Chinacridonfestkörpers wird in dieser Arbeit folgender Sachverhalt als Arbeitshypothese angenommen:

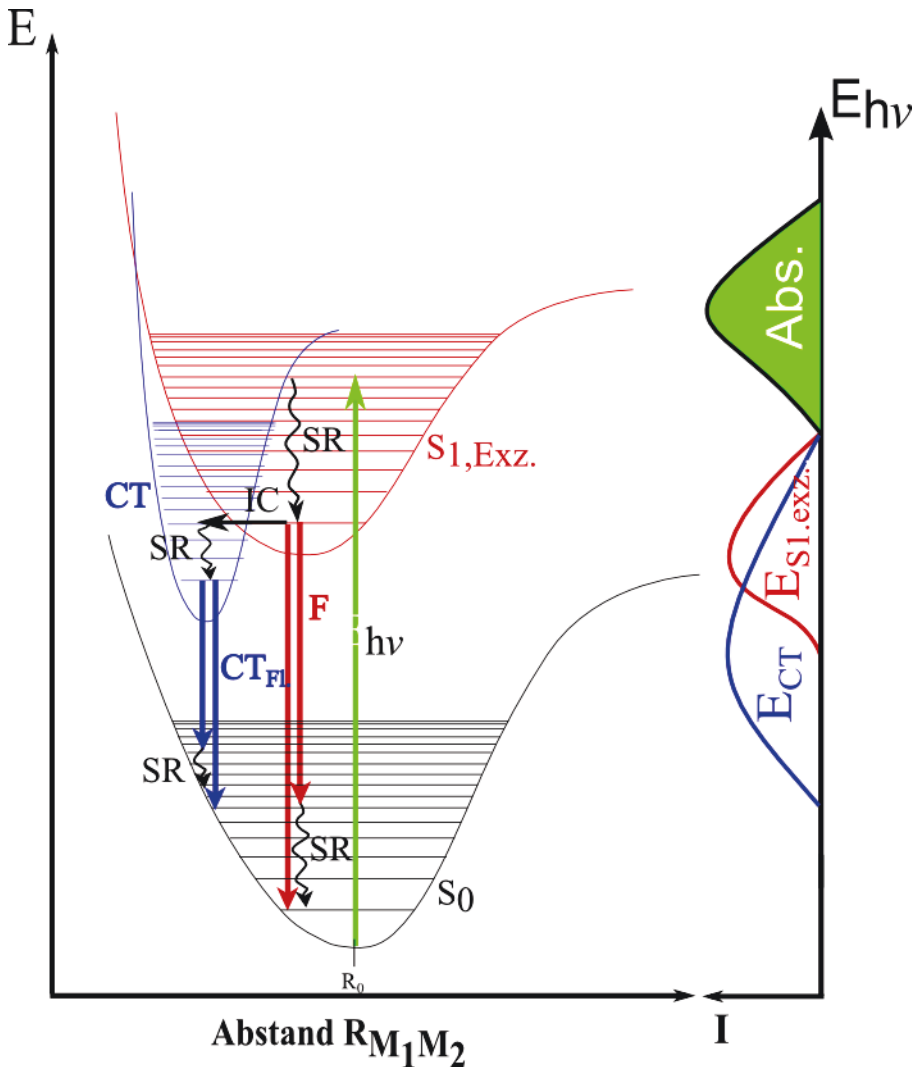


Abbildung 136: Schematische Lage zur Arbeitshypothese der wichtigsten Energiezustände im Chinacridon-festkörper und die dazugehörigen Absorptions- und Emissionsbanden.
Zur Vereinfachung sind die exzitonischen Zustände zu einem Zustand S_1,exz. reduziert.
Die exakte Lage des charge-transfer-Zustandes ist durch fehlende Informationen zu der Ionisierungsenergie aus diesem Zustand und der Elektronenaffinität nicht bekannt.
A = Absorption, E_{CT} = Emission aus dem intermolekularen charge transfer-Zustand, $E_{S_{1,Exz.}}$ = Emission aus dem exzitonischen S_1-Zustandes; CT *= intermolekularer charge-transfer, $CT_{Fl.}$ = intermolekulare charge-transfer Fluoreszenz, F = Fluoreszenz, M_x = Molekül, R_0 = Gleichgewichtsabstand, $S_{1,Exz.}$ = erster angeregter exzitonischer Zustand.*

Nach erfolgter Anregung durch Absorption eines Photons werden die Moleküle in die höheren Schwingungsniveaus des S_1-Exzitonenbandes angeregt. Nun gilt es, die energetische Lage des $S_{1,exz}$- und des intermolekularen *charge-transfer*-Zustandes zu beachten. Die Wahrscheinlichkeit einer direkten Anregung in den intermolekularen *charge-transfer*-Zustand ist aufgrund des geringen Überlapps der Wellenfunktionen benachbarter Moleküle im Abstand R_0 gering. Da jedoch der γ-Chinacridonfestkörper π-Stapel enthält, die über Wasserstoffbrückenbindungen[205] verbrückt sind, ist der Abstand zwischen den Chinacridonmolekülen $R_{M_1M_2}$

[205] Vgl. Abbildung 25 S. 62.

nicht zu groß. Zieht man die Formel aus dem Kapitel 2.6 „Intermolekularer ladungsgetrennter Zustand (engl. *charge-transfer*) $E_{CT} = I_{E_{Don.}} - E_{A_{Akz.}} - \int_d^{\infty} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr - E_{CT,stab.}$ hinzu**, so** wird deutlich, dass der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand energetisch tief und sogar unterhalb des $S_{1,exz.}$-Zustandes liegen kann. [172] Beim *N,N'*-Dimethylchinacridon hingegen wird die Wasserstoffbrückenbindung durch die Methylgruppen an den Stickstoffen unterbunden, woraus ein größerer Abstand zwischen den Molekülen resultiert. Der intermolekulare *charge-transfer*-Zustand des *N,N'*-Dimethylchinacridon sollte deshalb im Vergleich zum Chinacridon viel höher liegen. Von daher wird folgender Mechanismus für den Zerfall der Anregung angenommen: Es relaxieren etwa geschätzte 95% der Anregungsenergie aus den höheren Schwingungsniveaus bis zum konischen Schnitt der Potentiale. Von dort aus geht ein Teil innerhalb von Pikosekunden [172] in den intermolekularen *charge-transfer*-Zustand über. Der Rest der Anregungsenergie relaxiert vermutlich bis zum Schwingungsgrundniveau und aus diesem resultiert dann eine schwache $S_{1,exz}$-Fluoreszenz. Aus dem *charge-transfer*-Zustand heraus, ist nach der Schwingungsrelaxation dann eine stark bathochrom verschobene Fluoreszenz zu beobachten. Es sollte also eine duale Fluoreszenz zu beobachten sein.
Der rechte Teil der Abbildung 136 stellt die zur vorherigen Diskussion gehörigen Absorptions- und Fluoreszenzspektren dar. Man kann sehen, dass die $S_{1,exz.}$-Fluoreszenzbande sehr klein ist [172] und der *mirror image rule* [15] folgt. Kommen sich die beiden Moleküle näher, kann nun der intermolekulare *charge-transfer*-Übergang populiert werden. Wie oben angedeutet sollte dessen Fluoreszenz sehr weit rotverschoben sein und eine größere Intensität aufweisen. Wie auch der Forschungskreis um Rossi et al, konnte in dieser Arbeit in Übereinstimmung mit Abbildung 70 ebenfalls zwei Lumineszenzbanden im Bereich um 604,8 nm und 708,5 nm[206] nachgewiesen werden. [172] Jedoch wurde von Rossi et al. die hochenergetische Fluoreszenzbande als chemischer oder struktureller Defekt gedeutet. Die niederenergetische Fluoreszenzbande verband Rossi mit einer „*structural relaxation of the molecular excited singlet into a closely located pair of charge-transfer states (CT) pressumably mixed with an excimeric neutral state".* [172] Er trug damit auch der Tatsache Rechnung, dass der CT-Zustand der niedrigste Zustand ist und aus diesem hauptsächlich die Fluoreszenz erfolgt

Der Annahme von Rossi et al., dass es sich bei der hochenergetischen Bande um einen strukturellen Defekt handelt, schließt sich diese Arbeit jedoch nicht an. Sie wird in dieser Arbeit der Fluoreszenz aus dem exzitonischen S_1 –Zustand zugeordnet. Im Festkörper sollte durch das Ausfrieren der Schwingungen bei sehr tiefen Temperaturen das temporäre „sich Näher-

[206] Vgl. Abbildung 62 S. 119 und Tabelle 7 S. 123.

kommen“ der Moleküle verhindert und damit der Übergang $S_{1,exz} \longrightarrow CT$ weites gehend unterbunden werden. Daraus folgt bei tiefen Temperaturen also ein größerer mittlerer Molekülabstand und der CT-Prozess schwächt sich ab. Es erfolgt deshalb fast nur noch Fluoreszenz aus dem $S_{1,exz.}$ und man sollte eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute für den S_1 erhalten.
Existiert zwischen dem S_1- und dem CT-Zustand eine Barriere, erklärt diese, warum noch eine $S_{1,exz}$-Population erhalten bleibt und Fluoreszenz sowohl aus dem $S_{1,exz}$ als auch aus dem *charge-transfer*-Zustand beobachtbar ist. Die Kühlung kann den CT-Prozess nicht vollständig verhindern, denn mit jedem Anregungsschritt, der auch Schwingungsenergie ins System einbringt, existiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil der Anregung in den charge-transfer überführt wird und somit eine Population auch bei kleinen Temperaturen im *charge-transfer* zu finden ist.
Ein erstes Indiz für die Existenz eines *charge-transfer*-Zustandes in QA liefert der Vergleich der Daten von QA- und DMQA in Schichten und in DMSO Lösungen[207]. Die Absorptionsspektren,, die Emissionsspektren sowie die S_1 Zerfallszeiten von QA und DMQA in DMSO sind praktisch identisch.[208] Das heißt also, dass die im Festkörper beobachteten abweichenden Effekte in beiden Feststoffproben eine Folge der Kopplung und der Interaktion zwischen benachbarten Chromophore sind. Als Bespiel sind exzitonische Kopplungseffekte und die Ausbildung eines intermolekulare CT-Zustand anzuführen. Letzterer konnte durch die starke Rot-Verschiebung und die unterschiedliche Zerfallszeit eindeutig in dieser Arbeit identifiziert werden.
Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen angeführt. Es war möglich die energetische Komponenten (S_1 und CT) mittels Kantenfiltern in einen hochenergetischen und einen niedrigenergetischen Anteil zu zerlegen. Dabei fanden wir für das QA zwei Lebensdauern der Emission aber für DMQA nicht. Dies ist ein eindeutiger Beweis, dass zwei angeregte Zustände eine duale Fluoreszenz verursachen. Diese beiden Komponenten ordnen wir dem CT-Zustand und dem S_1-Zustand zu. Die gefundenen Lebensdauern sind 7,1 und 2,1 ns.
Die Forschungsgruppe um Rossi fand jedoch viel kürzere Zerfallszeiten, mit 70 ps und 900 ps bei RT und 180 ps und 900 ps bei 77K. Wie bereits bei den α-6T-Festkörperstrukturen beleuchtet, lässt sich dies darauf zurückführen, dass nur ein kurzes Zeitfenster von der anderen Forschungsgruppe beobachtet wurde. Dadurch können sie nur die schnellen Prozesse beobachten. Wir dagegen betrachten die langsamen Prozesse. Dass es diese noch gibt, liegt of-

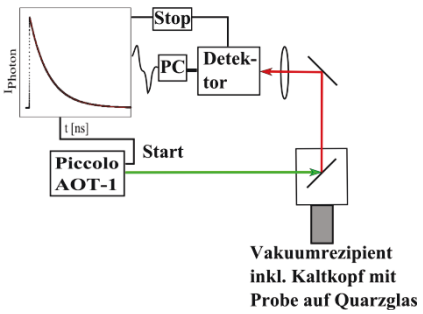
[207] Vgl. Abbildung 68 S. 123.
[208] Vgl. Abbildung 65 S. 120.

fensichtlich an der Inhomogenität der Proben. Wir postulieren, dass mehrheitlich Stellen im Festkörper vorhanden sind, die eine kurze Lebensdauer besitzen. Dies steht aber nicht im Widerspruch zu den in dieser Arbeit insbesondere bei tiefen Temperaturen gefundenen längeren Zerfallszeiten, weil diese höchstwahrscheinlich auf Effekte an Störstellen zurückzuführen sind. Das bedeutet, dass in dieser Arbeit bevorzugt die langsame Dynamik örtlich lokalisierter energetisch tief liegender Exzitonen abgefragt wurde. Die anderen Forschungsgruppen hingegen spektroskopieren durch die gewählte Zeitauflösung im ps-Bereich vermutlich ausschließlich die reine Exzitonendynamik. Diese besteht aus einer örtlichen Wanderung von Exzitonen sowie einer Änderung der optischen Übergangsmomente, bedingt durch die energetische Relaxation durch verschiedene Exzitonenbanden einhergehend mit einer örtlichen Delokalisation oder Lokalisation des Exzitons. Beide Effekte sind von der Temperatur im Festkörper stark beeinflusst.

Bedingt durch die Auflösung des Fluoreszenzlebensdauermesssystems in dieser Arbeit, werden die kurzen Zeiten durch die ermittelten langen Zeiten überlagert und können deshalb nicht aufgelöst werden.

Tabelle 23: Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen für die diversen γ-Festkörperstrukturen

Messung der Fluoreszenzlebensdauer			
Substanz	Festkörper	Temperatur	Lebensdauer
QA	Schicht	RT	3,4 ns HE
	Schicht	RT	7,1 ns LE
	Schicht	30 K	3,5 ns HE
	Schicht	30 K	14,6 ns LE
QA	Kristall	RT	1,2 ns HE
	Kristall	RT	8,3 ns LE
	Kristall	30 K	1,8 ns HE
	Kristall	30 K	10,8 ns LE



Durch die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 23 wird bestätigt, dass sich die mittels der P^4-Spektroskopie ermittelte kurze Zeit in eine hochenergetische (HE) und eine niedrigenergetische Komponente (LE) mit jeweils einer eigenen Zerfallszeit zerlegen lässt. Die Messungen wurden deshalb bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt: Bei Raumtemperatur und bei 30 K um Schwingungen auszufrieren. Die Lebensdauerzeit der hochenergetischen Komponente und der niedrigenergetischen Komponente deckt sich in etwa qualitativ mit der ermittelten Zeit τ_1 der P^4-Spektroskopie. Eine exakte Trennung beider Komponenten mittels Kanten und Bandenfilter ist durch das Ineinander-Übergehen der Banden [172] und durch die ex-

perimentellen Umstände (u. a. die geringere Auflösung) unmöglich. Die Tendenz aus der P^4-Spektroskopie, dass die Komponenten der Fluoreszenzlebensdauer der Schicht langlebiger sind als die im Kristall, findet sich auch hier in der Fluoreszenz wieder. Weiterhin zeigt sich, dass mit dem Ausfrieren der Schwingungen die Lebensdauern generell zunehmen. Dies ist jedoch bei der niedrigenergetischen Komponente also anhand der CT-Emission viel deutlicher zu beobachten. Die Energetik des CT ist sehr abstandsabhängig und deshalb reagiert der CT-Mechanismus stark auf die Temperatur. Durch das beginnende Ausfrieren der intermolekularen Schwingungen wird offensichtlich des Weiteren auch der innere Umwandlungsprozess CT → S_0 erschwert, und es resultiert hieraus eine längere Lebensdauer für den CT-Zustand.

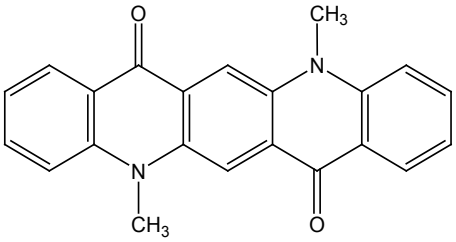
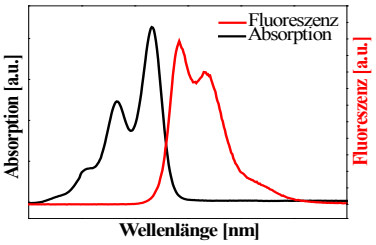


Tabelle 24: Ergebnisse der wellenaufgelösten Absorptionsmessungen für das α-QA und das DMQA in einer DMSO-Lösung sowie für eine 500 nm Schicht

Substanz	Umgebung	Absorption [nm] / [eV]
γ-QA	DMSO-Lösung	523 / 2,37
DMQA	DMSO-Lösung	523,5/ 2,368
γ-QA	Schicht	561,20 / 2,21
γ-QA	Kristall	621 / 1,99
DMQA	Schicht	539 / 2,30



In Tabelle 19 werden jeweils nur die ersten Absorptionsübergänge für die γ-QA und DMQA Festkörperstrukturen und für die DMSO-Lösung aufgelistet. Die beiden Substanzen unterscheiden sich strukturell nur durch die Methylgruppen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen für das QA und das DMQA in einer DMSO-Lösung, dass die Lagen der Absorptionsbanden fast deckungsgleich sind. Diese spektroskopische Beobachtung deutet darauf hin, dass erstens die Methylgruppen den $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang nur geringfügig verschieben und, dass zweitens in beiden Fällen Einzelmoleküle in den Lösungen vorliegen. Betrachtet man nun den organischen Festkörper, so sind gegenüber der DMQA-Schicht die optischen Übergänge der α-QA-Festkörper stark bathochrom verschoben. Dieser Effekt muss folglich im Festkörper auf die Wasserstoffbrückenbindung und die

exzitonischen Kopplungen zurückführen sein. Allerdings kann auch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den γ-Chinacridon-Molekülen im Festkörper eine bathochrome Verschiebung verursachen und sich somit mit dem J-Aggregateffekt addieren. Auch kann diese Verschiebung durch die Wasserstoffbrückenbindungen verursacht werden.

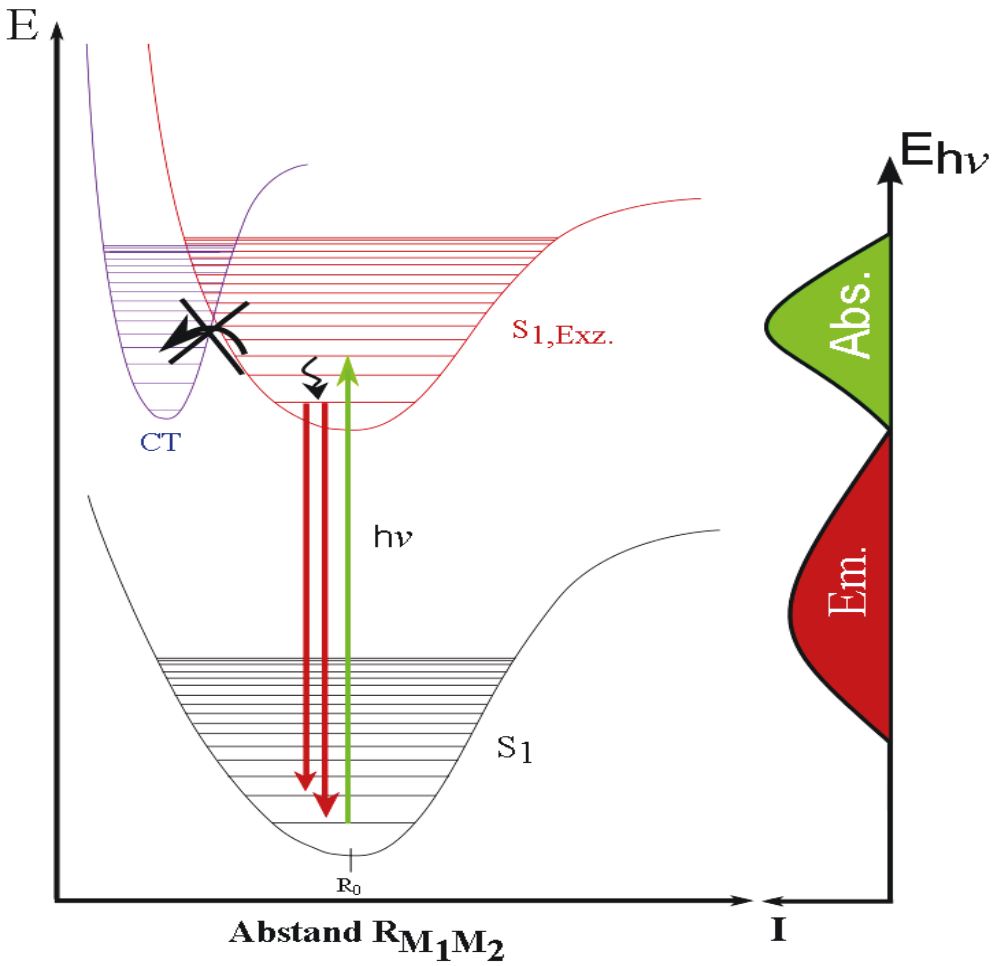


Abbildung 137: Energetische Lage der wichtigsten Energiezustände im N,N´-Dimethylchinacridonfestkörper und die dazugehörigen Absorptions- und Emissionsbanden
A = Absorption, Em. = Emission aus dem exzitonischen S_1*-Zustandes;*CT *= intermolekularer charge-transfer,* M_x*= Molekül,* R_0 *= Gleichgewichtsabstand,* $S_{1,Exz.}$*= erster angeregter exzitonischer Zustand*

Das *N,N´*-Dimethylchinacridon ist an den Aminofunktionen permethyliert[209] und es ist damit im Festkörper keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen benachbarten Molekülen möglich, wie sie vergleichsweise im γ-Chinacridonfestkörper existieren. Zudem wirken im DMQA-Festkörper die Alkylgruppen als Abstandshalter, so dass der mittlere Molekülabstand größer ist und dort nun die in Abbildung 137 dargestellte Molekülenergetik angenommen wird. Als einzige intermolekulare Wechselwirkung verbleibt damit die sehr schwache π-π-Wechselwirkung durch

[209] Vgl. Abbildung 27 S. 64.

die Stapelbildung der Moleküle untereinander. Jedoch ist auch diese durch die Methylgruppen behindert.

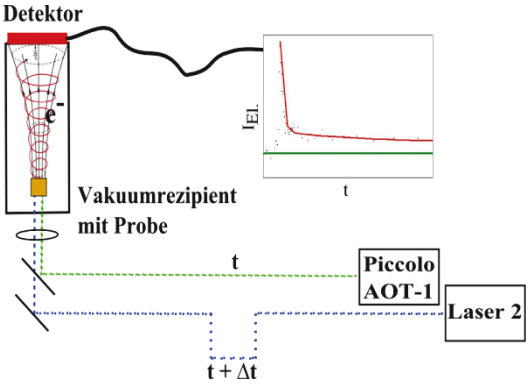
Man erwartet daher schwach gekoppelte J-Aggregate, und weniger Signal in der J-Aggregatsbande, weil die DMQA-Moleküle im Festkörper eher statistisch angeordnet sind. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind deshalb hypsochrom zum γ-Chinacridonfestkörper[210] verschoben und die Absorptionsbanden liegen näher am Wert der Bande des Lösemittelspektrums[211]. Die Annahme dass im DMQA-Festkörper ein schlechter Ordnungsgrad existiert, wird auch durch den niedrigen Schmelzpunkt und die niedrige Sublimationstemperatur des DMQA im Vergleich zum γ-QA[212] unterstützt. Zudem konnten auch keine DMQA-Kristalle gezüchtet werden[213] Es entstand lediglich ein Festkörper mit pastösen Eigenschaften. D. h., dass durch die eher ungerichteten intermolekularen Wechselwirkungen offenbar keine systematischen Strukturen ausgebildet werden können. Zusammengefasst bedeutet das, dass die exzitonische Wechselwirkung im DMQA deutlich schwächer ist als im γ-QA. Weiterhin resultiert aus der Anwesenheit der Methylgruppen ein größerer Molekülabstand und der intermolekulare *charge-transfer* wird energetisch sehr ungünstig und ist praktisch blockiert. Dies wird in Abbildung 137 durch die höhere Lage der CT-Potentialkurve und dem dann höheren Schnittpunkt des CT mit dem $S_{1,exz.}$-Zustand berücksichtigt. Durch ein Fehlen des Übergang $S_1 \rightarrow$CT in DMQA-Festkörpern ist auch keine Fluoreszenz aus dem charge-transfer-Zustand zu erwarten. Der *charge-transfer* könnte erst bei höheren Temperaturen durch die Besetzung hoher Schwingungsniveaus im $S_{1,exz.}$-Zustand und dann auch nur ineffizient erreicht werden.

Das Erreichen des *charge-transfer-Zustandes* über eine Barriere und die innere Umwandlung sind naturgemäß eine Funktion der Temperatur. [173] Friert man die Molekülschwingungen und Gitterschwingungen aus, wird ganz allgemein das Abfließen der S_1-Anregungsenergie durch Konkurrenzenergiekanäle verhindert. Folglich wird mit der Abnahme der Temperatur die Fluoreszenzquantenausbeute steigen. Fast alle Moleküle verbleiben im $S_{1,exz.}$-Zustand, solange die Temperatur nicht zu hoch ist, um die Barriere zu überwinden.

[210] Vgl. Abbildung 70 S. 125.
[211] Vgl. Abbildung 71 S. 126.
[212] Vgl. Tabelle 2 S. 58.
[213] Vgl. Abbildung 38 S. 82.

Tabelle 25: Zerfallszeiten der angeregten Zustände einer 500nm DMQA-Schicht im Vergleich zu den γ-QA–Festkörpern ermittelt durch die zeitverzögerte P^4-PES

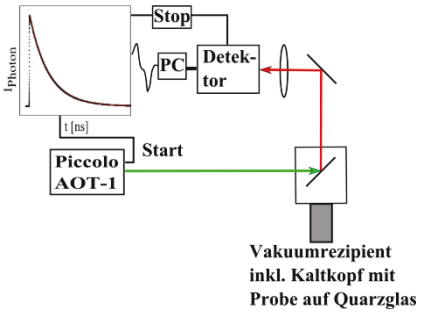
***Pump-probe* (1+1´) *resonance enhanced two photon ionization*-Spektroskopie**		
	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]
γ-QA 500 nm Schicht	3,8	365
γ-QA Plättchen	3	259,3
DMQA 500 nm Schicht	4	136,3



Auch für das DMQA lassen sich zwei Zerfallszeiten beobachten. Die kurze Zerfallszeit τ_1 wird jedoch aufgrund des hoch liegenden *charge-transfer*-Zustands, dem $S_{1,exz.}$ zugesprochen. Diese Lebensdauer liegt in der Größenordnung der S_1-Lebensdauern des Chinacridonfestkörpers Die zweite Zerfallszeit wird aufgrund der langen Lebensdauer wiederum dem Triplettzustand zugeordnet. Beachtenswert ist, dass die permethylierten Derivate in dieser Arbeit eine kürzere Triplettlebensdauer als ihre unsubstituierten Derivate besitzen. Die Erwartungshaltung ist eigentlich, dass durch die Alkylreste bedingte ein größerer Abstand resultiert und somit auch aus dem T_1 ein schlechterer Abfluss in andere energetische Kanäle beobachtet werden sollte. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden. Eine mögliche Begründung ist eine höhere T_1-Quanteneffizienz verursacht durch die längere S_1-Lebensdauer. Die Dichte der Triplettanregungen ist dann im DMQA höher als im QA. Somit kann die Triplett-Triplett-Auslöschung im DMQA wahrscheinlicher sein als im QA.

Tabelle 26: Ergebniss der Fluoreszenzlebensdauermessungen für die 500 nm Schicht

Messung der Fluoreszenzlebensdauer			
Substanz	Festkörper	Temperatur	Lebensdauer
DMQA	Schicht	RT	2,5 ns
DMQA	Schicht	30 K	9,5 ns



Für die DMQA-Schicht lässt sich zunächst festhalten, dass mittels einer monoexponentiellen Fitfunktion den Erwartungen entsprechend nur eine Zerfallszeit ermittelt werden kann. Dies deckt sich mit der vorher diskutierten Hypothese über die erhöhte Lage des *charge-transfer*-Zustands. Auch die Zerfallszeit ist gegenüber dem QA-Festkörper unerwartet kurz. Durch das Ausfrieren der Schwingungen lässt sich jedoch eine längere Lebensdauer des ersten angeregten Singulettzustands erreichen. Die kürzeren Fluoreszenzzerfallszeiten der 500 nm Schicht bei RT (2,5 ns) gegenüber der DMQA-Lösung mit 18,85 ns entsprechen qualitativ der Erwartung, weil in der Lösung eher Einzelmoleküleigenschaften der Chromophore vorliegen.

Für die Chinacridonderivate lassen sich nachfolgende Ergebnisse für die Arbeit festhalten:

- Im Lösungsmittel gibt es für die Absorptionsspektren von isolierten Chinacridon- und *N,N`*- Dimethylchinacridonmolekülen fast keine wellenlängenbedingten Unterschiede.
- Es wird für das DMQA generell eine hohe S_1-Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. Für QA hingegen nur bei sehr tiefen Temperaturen.
- Eine generelle hypsochrome Verschiebung der Spektren des DMQA im Vergleich zum QA.
- Zudem lässt sich für das γ-QA und das DMQA relativ lange Triplettlebensdauer im oberen ns-Bereich beobachten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurde eine Fülle von Experimenten anhand von verschiedenen Molekülen durchgeführt. Verfolgte Ziele innerhalb dieser Arbeit waren nicht nur die Untersuchung der auf Fakten beruhenden langlebigen Zustände innerhalb des EU-Projektes MOLOC, sondern auch die Entwicklung eines neuen mikroskopischen Verständnisses. Dabei wurde eine physikochemische Blickrichtung vom Einzelmolekül herrührend angewandt. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass strukturelle Effekte in organischen Nanoschichten und Kristallen von erheblicher Bedeutung für die Energetik und Photophysik im Festkörper sind. Diese werden durch intermolekulare Orientierung der Moleküle (in Form von H- und J-Aggregaten) zueinander und deren abstandsbedingte Kopplungsstärke beeinflusst. Für die Variation des Abstands wurden im Besonderen permethylierte Molekülvarianten zur Herbeiführung einer Molekülvereinzelung ausgewählt. Zudem wurden zum direkten Vergleich auch die unsubstituierten Derivate herangezogen. In dieser Arbeit sind das die Molekülpaare γ-Chinacridon und Dimethylchinacridon sowie das α-6T und das α,ω-Dihexylsexithiophen. Durch die Abstandshalter konnten die intermolekularen Wechselwirkungen deutlich abgeschwächt werden, was sich anhand des direkten Vergleichs von UV/VIS-Spektren an Lösungen und Festkörpern zeigen lies. Die unterschiedlichen Auswirkungen der Aggregatbildung wurden hierdurch eindeutig nachgewiesen.

Auch anhand der Lebensdauer angeregter Zustände der verschiedenen untersuchten Molekülfestkörper wurde die starke Strukturabhängigkeit untermauert. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die energetischen Eigenschaften des Einzelmoleküls im Festkörper dramatisch verändert sind. Beispielsweise kommen Effekte wie der *charge-resonance* oder der *charge-transfer* hinzu. Eine zusätzliche Komplexität bewirken auch exzitonische Aufspaltungen. Durch diese zusätzliche Komplexität im Festkörper geht die im Einzelmolekül beobachtete Langlebigkeit im Einzelmolekül verloren, welche z. B. für OLED´s oder für die molekulare Logik erwünscht ist. Um den Festkörper für diese Anwendungen zu optimieren, stellt sich daher die Frage, wie viel Vereinzelung der Moleküle im Festkörper benötigt wird. Um diverse Prozesse wie den intermolekularen *charge-transfer* oder den *charge-resonance*-Effekt ausschließen zu können, empfiehlt sich an dieser Stelle, weitere Untersuchungen an systematisch synthetisierten Molekülen, deren Seitenketten eine größere Distanz zu Nachbarmolekülen im Festkörper erzwingen, durchzuführen. Diese Zielsetzung könnte mithilfe eines vollständig permethylierten Chinacridon realisiert werden. Mit größer werdendem Abstand der π-Systeme zueinander lässt sich beispielsweise der *charge-resonance*-Effekt weiter reduzieren. Für die Festkörperenergetik ergibt sich hierdurch eine veränderte Temperaturabhängigkeit. Ist bei tiefen Temperaturen und einem völlig unterbundenen *charge-resonance*-Effekt noch eine Leitfähigkeit vorhanden, bleibt nur noch die Polarisation für die Solvatation der Ladung übrig. Somit lassen sich Messungen auch bei recht tiefen Temperaturen durchführen.

Weiterhin ist es im Rahmen des EU-Projekts MOLOC gelungen, langlebige angeregte elektronische Zustände in organischen Nanoschichten und- kristallen nachzuweisen und für die molekulare Logik zu nutzen.

Neben dem ursprünglichen Ziel, langlebige Triplettzustände nachzuweisen und zu nutzen, konnten im Vergleich zu den Lebensdauern angeregter Zustände im Lösungsmittel auch relativ langlebige Singulettzustände beobachtet werden. Vor dem Hintergrund, dass von der Mehrzahl der Forschungsgruppen über kurzlebige Zustände im organischen Festköper berichtet wird, ist es erforderlich, die Ergebnisse dieser Forschungsgruppen kritisch zu hinterfragen. Dabei wird nämlich deutlich, dass die Arbeitsergebnisse dieser Dissertation nicht im Widerspruch zu den Messergebnissen der anderen Forscher stehen. Während die anderen Forscher - so die Auffassung des Autors vorliegender Arbeit - die reine Exzitonendynamik nachwiesen, werden die in dieser Arbeit ermittelten langen Zerfallszeiten angeregter Zustände den Exzitonen in den Störstellenfallen zugesprochen.

Die sehr langlebigen Triplettzustände wurden entsprechend der Zielsetzung erfolgreich innerhalb der Machbarkeitsstudie des EU-Projektes MOLOC für komplexe molekulare Logiken genutzt. Unter anderem konnte eine trinäre Algebra mittels zeitlich verzögerter Laser als auch eine Drei-Farben-Logik realisiert werden. Als ideales Molekül für dieses Vorhaben kristallisierte sich hierfür insbesondere das α,ω-Dihexylsexithiophen heraus. Eine weitergehende Komplexität der molekularen Logik durch die Nutzung von photoschaltbaren Molekülen und deren Photoisomere (wie bspw. das Nitrospiropyran) war nicht vollständig möglich, da bei photoschaltbaren Molekülen unter Zuhilfenahme eines Lasers eine unpraktikable Rückschaltzeit zum Ausgangsisomer vorliegt.

Auch ein Zurückschalten der Moleküle mittels Wärmeeinstrahlung war unter den unabdingbaren Vakuumbedingungen nicht möglich. Der Schaltvorgang zum Ausgangsisomer wurde deshalb außerhalb des Vakuums mit anschließender Wiedereinbringung in die Vakuumapparatur durchgeführt. Für die molekulare 2-Farben-Logik konnten hier die unterschiedlichen Ionisationswirkungsquerschnitte der Photoisomere des Nitrospiropyran erfolgreich genutzt werden. Weitere Experimente mit speziell hierfür optimierten photoschaltbaren Molekülen sind demnach vielversprechend.

Vor dem Hintergrund der optimalen Nutzung technischer und zeitlicher Ressourcen fand das Auslesen der geschriebenen Informationen ausschließlich über Photoelektronen statt. In zukünftigen Arbeiten sind je nach Molekül auch weitere Ausgangssignale z. B. in Form von Fluoreszenz, Phosphorenz oder eine Änderung der Leitfähigkeit verwertbar.

Des Weiteren sind aufgrund des unerschöpflichen Forschungsgebietes ergänzend zu den in dieser Arbeit erfolgreich untersuchten Molekülen – Nitrospiropran, Chinacridon- und Thiophenderivate - auch Versuche an anderen Molekülen mit anderen nutzbaren und adressierbaren elektronischen Zuständen denkbar. Überdies wurde in dieser Arbeit ein bildgebendes, auf magnetischen Linsen basierendes Laser-Photoemissionselektronenmikroskop untersuchen zu

können. Die Zielsetzung bestand darin, lokale Bereiche auf Nanostrukturen adressieren und auslesen zu können. Erste vielversprechende Versuche wurden durchgeführt. Zur Verbesserung der Auflösung sind weitere Schritte notwendig.

Im Nachhinein gesehen führte der Einsatz von Reinsubstanzen hinsichtlich der Nutzung langlebiger Zustände nur bedingt zum Erfolg. Der Gedanke, Moleküle auf Abstand zu halten, kann grundsätzlich durch eine gezielte Synthese von Molekülen mit einem hohen Substituierungsgrad erreicht werden. Dieser synthetische Aufwand konnte jedoch von der Arbeitsgruppe des Verfassers nicht geleistet werden. Von daher kann es ein Ziel zukünftiger Arbeiten sein eine Molekülvereinzelung über eine Co-Verdampfung zweier Chromophore zu erreichen. Es wird hierbei der Chromophor A in einem geringen Mischungsverhältnis in den Chromophor B eingebettet. Jedoch stellt dies ein recht kompliziertes und aufwendiges Verfahren dar. Zudem wird zusätzlich noch der Schwierigkeitsgrad der Ergebnisinterpretation erhöht, weil das Mischungsverhältnis als zusätzlicher Freiheitgrad hinzukommt.

Gleichfalls führten auch Molekülkristalle nicht zum erklärten Ziel der langen Lebensdauer. Es traten auch hier Effekte wie der *charge-resonance* und der *charge-transfer* durch die π-Stapelstruktur bedingte Nähe der Moleküle zueinander auf. Das Abstandsproblem im Kristall konnte auch hier nicht gelöst werden.

Es zeigte sich, dass die Auswahl vielversprechender organischer Moleküle für die Triplettspektroskopie durch den hohen Dampfdruck der Moleküle eingeschränkt ist. Beispiele für Moleküle mit einer hohen Triplettausbeute und einem hohen Dampfdruck sind das Xanthon oder das Acridon.

Deshalb ist es in der Antragsperiode des EU-Projektes MOLOC nicht gelungen, ein ideales Molekül zu finden. Nach einer weiteren eingehenden Literaturrecherche könnten im Nachhinein das Tetracen und seine Derivate eine vielversprechende Substanzklasse darstellen. Es ist bekannt, dass dieses Molekül durch den s*ingulett-fission*-Effekt bedingt eine sehr hohe Triplettausbeute und eine damit verbundene lange Lebensdauer im µs-Bereich besitzt. Zudem ist das Tetracen aufgrund seiner verzögerten Fluoreszenz von Interesse.

Als weiteres lohnenswertes Untersuchungsziel kristallisierte sich in dieser Arbeit das Messen von Kontaktspannungen heraus. Durch die Messungen an einer α-Sexithiophenschicht auf Gold wurde mittels Photoelektronenspektroskopie eine erhebliche Änderung der Austrittsarbeit zu niedrigen Energien festgestellt. Dieser große Änderungseffekt kann vermutlich nicht alleine dem *charge-resonance*-Effekt sondern auch den Kontaktspannungen zwischen organischer Molekülschicht und dem Metall zugesprochen werden. Solche Kontaktspannungen sind

makroskopische Auswirkungen des CT-Effektes an der Molekül-Metall-Schicht.[214] Sie könnten für die thermoelektronische Energiegewinnung genutzt werden.

Zudem ist es in dieser Arbeit gelungen, neue theoretische Ansätze zur Beschreibung energetischer Festkörpereffekte zu entwickeln, die in der Breite in der Literatur bisher so nicht diskutiert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse im Einklang mit den Modellen der aus der Gasphase stammenden *charge-resonance und charge-transfer*-Effekten stehen. Daher wird empfohlen, diese beiden Effekte bei der zukünftigen Beschreibung der organischen Festkörper zu berücksichtigen.

[214] Siehe Kapitel 2.7 S.40 ff.

Summary and Outlook

In this thesis, a wealth of experiments based on different molecules were performed. Objectives pursued within this research work were not only the study of evidence-based long-living states within the EU project MOLOC, but also the development of a new microscopic understanding. For this, a physicochemical view-- based on individual molecules-- was applied. The studies in this thesis have shown that structural effects in organic nanolayers and crystals are of considerable importance for the energetic and photophysics in solid bodies. These are influenced by intermolecular orientation of the molecules to each other (in the form of H- and J-aggregates) and the distance-related coupling strength. For the variation of the distance, particularly permethylated molecular variants were selected to achieve a molecular separation. In addition, for direct comparison, unsubstituted derivatives were used. In this work, these are the pairs of molecules γ-quinacridone and dimethylquinacridone besides α-6T and α, ω-Dihexylsexithiophen. Using spacers intermolecular interactions could be suppressed almost completely, which is shown by the direct comparison of UV / VIS spectra of solutions and solids. The different effects of aggregate formation were thus clearly demonstrated.

Also based on the lifetimes of excited states of the various molecular solids under the study a structure dependence was manifested. The results of this work show that the energy properties of single molecules, compared with the solid, are changed dramatically. For instance, suitable effects such as charge-resonance or the charge-transfer get added. Excitonic splittings cause an additional complexity. Due to this additional complexity in the solid state, the single-molecule longevity, observed in a single molecules and desired, for example, for OLED's or for the molecular logic, is lost. In order to optimize the solids for these applications, the question arises as to how much separation of the molecules is required in the solid state. To rule out processes such as the intermolecular charge-transfer or to exclude the charge-resonance effect, it is recommended at this point to carry out further studies on systematically synthesized molecules that allow the side chains of a greater distance to neighboring molecules in the solid state. This objective could be achieved by using a fully permethylated quinacridone. With increasing distance of the π-systems with each other the charge-resonance effect, for example, can be further reduced. For the solid-state energetics, this results in a change in the temperature dependence. If at low temperatures and a completely interrupted charge-resonance some conductivity is still present, then only the polarisation for the solvation of the charge remains. Thus, measurements can be carried out even at very low temperatures as well. Furthermore, it has been possible in the framework of the EU project MOLOC to prove crys-

tals and-long-lived excited electronic states in organic nanolayers and their use for molecular logic.

In addition to the original objective of demonstrating long-lived triplet states and their application, relatively long-lived singlet states were also observed compared to the lifespans of excited states in the solvent. Against the background that the majority of research groups have reported short-lived states in organic solid bodies, it is necessary to question the results of these research groups critically. It is in fact clear that the results of this thesis are not in contradiction to the measurement results of other researchers. While other researchers – in the opinion of the author of the present work - prove the pure exciton dynamics, long decay times of excited states in this work are attributed to excitons in traps**.**

The very long-lived triplet states have been successfully used in accordance with the objectives of the feasibility study within the EU project MOLOC for complex molecular logics. Among other things, a ternary algebra by means of time-delayed laser and a three-color logic could be realized. The α,ω-dihexylsexithiophene appeared to be the ideal molecule for this project. A further complexity of molecular logic by the use of photo-switchable molecules and their photoisomers (such as the nitrospiropyrane) was not entirely possible, since photoswitchable molecules with the aid of a laser cause an impractical switch-back-time for initial isomer.

A reset of the molecules by thermal radiation was not possible under the indispensable vacuum conditions. The shift to initial isomer was therefore carried out outside the vacuum with subsequent re-introduction into the vacuum apparatus. The different cross sections of the ionization grades related to photoisomers of nitrospiropyrane could be successfully used here for molecular 2-color logic. Further experiments with specially optimized photoswitchable molecules are thus promising.

Against the background of optimal use of technical resources and time the reading of the written information was held exclusively by photoelectrons. In future work, other outputs such as fluorescence, phosphorence or a change in conductivity are also usable depending on the molecule.

Since this research field seems to be inexhaustible, complementary studies are very much thinkable. Besides the molecules successfully investigated in this work – nitrospiroprane, quinacridone and thiophene derivatives – experiments on other molecules with useful and addressable electronic states are conceivable.

Moreover, an imaging, based on magnetic lenses - laser photoemission electron microscope - was realized in this work for image creation to research nanostructures. The aim was to be

able to address local areas on nanostructures and read them. Promising initial experiments were carried out. To improve the resolution further steps, however, are necessary. In retrospect seen, the use of pure substances relating to the use of long-lived states led only to limited success. The idea to hold molecules at a distance, can in principle be achieved by a selective synthesis of molecules with a high degree of substitution. However, this synthetic effort could not be made by the Working Group of the author. Therefore, it can be a goal of future work to achieve a molecular separation through a co-evaporation of two chromophores. There the chromophore A is embedded in a low mixing ratio in the chromophore B. This, however, is a fairly complicated and expensive process. Moreover, the difficulty of interpreting the results is enhanced because the mixing ratio brings with it an additional degree of interpretation freedom.

Likewise, molecular crystals do not lead to the declared goal of the long lifetime. There were the charge-resonance effects and the charge-transfer through the π-stacked structure due to the closeness of the related molecules to each other. Here too the distance problem in the crystal could not be resolved.

It was found that the selection of promising organic molecules for the triplet spectroscopy is restricted by the high vapor pressure of the molecules. Examples of molecules with a high triplet yield and a high vapor pressure are xanthone or acridone.

Therefore it was not possible in the application period of the EU project MOLOC to find an ideal molecule. Only a further in-depth literature review could represent a promising class of substances in retrospect to tetracene and its derivatives. It is known that this molecule has, limited by the singlet fission effect, a very high triplet yield and an associated long service life in the microsecond range. In addition, the tetracene is of interest due to its delayed fluorescence.

Another worthwhile study objective, crystallized out in this work, is measurement of contact stresses. By the measurements of α,ω-sexithiophene layer on gold by photoelectron spectroscopy a significant change in the leakage function of low energies was found. This large change effect can probably be attributed not only to the charge-resonance effect but also to the contact-stresses between organic molecular layer and the metal.

In addition, it has been possible in this study to develop new theoretical approaches to describing energetic solid state effects that have not been discussed in width in the literature. It was shown that the results are consistent with models coming from the gas phase charge-resonance and charge transfer effects. Therefore, it is recommended to take into account these two effects in the future description of the organic solids.

7 Literaturverzeichnis

1. El-Sayed, M., *Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics.* The Journal of Chemical Physics, 2004. **38**(12): p. 2834-2838.
2. Khursheed, A., *A low voltage time of flight electron emission microscope.* Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2002. **113**(11): p. 505-509.
3. Klessinger, M. and J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*. 1989: VCH Verlagsgesellschaft.
4. Kasha, M., *Characterization of electronic transitions in complex molecules.* Discussions of the Faraday Society, 1950. **9**: p. 14-19.
5. Klán, P. and J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*. 2009: Wiley-Blackwell.
6. Birks, J.B., *Photophysics of aromatic molecules*. Vol. 71. 1970: Wiley, New York.
7. Mason, S., *248. The electronic spectra of N-heteroaromatic systems. Part IV. The vibrational structure of the n→ π band of sym-tetrazine.* Journal of the Chemical Society (Resumed), 1959: p. 1263-1268.
8. Busker, M., et al., *Electronic and Vibrational Spectroscopy of 1-Methylthymine and its Water Clusters: The Dark State Survives Hydration.* ChemPhysChem, 2008. **9**(11): p. 1570-1577.
9. Bergmann, L. and C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*. 2005, Walter de Gruyter.
10. Turro, N.J., V. Ramamurthy, and J.C. Scaiano, *Principles of molecular photochemistry: an introduction*. 2009, University science books. p. 411-417.
11. Atkins, P.W. and J. de Paula, *Physikalische Chemie, 5. vollständig überarbeitete Auflage*. 2013, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. p. 519.
12. Förster, T., *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz.* Annalen der Physik, 1948. **437**(1-2): p. 55-75.
13. Turro, N.J., V. Ramamurthy, and J.C. Scaiano, *Principles of molecular photochemistry: an introduction*. 2009, University science books. p. 424.
14. Stryer, L., *Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler.* Annual review of biochemistry, 1978. **47**(1): p. 842.
15. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 2007: Springer.
16. Laible, P.D., R.S. Knox, and T.G. Owens, *Detailed balance in Förster-Dexter excitation transfer and its application to photosynthesis.* The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(9): p. 1641-1648.
17. Dexter, D.L., *A theory of sensitized luminescence in solids.* The Journal of Chemical Physics, 2004. **21**(5): p. 836-850.
18. Krieger, F., et al., *Dynamics of unfolded polypeptide chains as model for the earliest steps in protein folding.* Journal of molecular biology, 2003. **332**(1): p. 265-274.
19. Bieri, O., et al., *The speed limit for protein folding measured by triplet–triplet energy transfer.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999. **96**(17): p. 9597-9601.
20. Reiner, A., *Triplet–triplet energy transfer studies on conformational dynamics in peptides and a protein.* Journal of Peptide Science, 2011. **17**(6): p. 413-419.
21. Fierz, B., et al., *Loop formation in unfolded polypeptide chains on the picoseconds to microseconds time scale.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007. **104**(7): p. 2163-2168.
22. Satzger, H., et al., *Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: new insight into the intersystem crossing kinetics.* The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(46): p. 10072-10079.

23. Möglich, A., F. Krieger, and T. Kiefhaber, *Molecular basis for the effect of urea and guanidinium chloride on the dynamics of unfolded polypeptide chains.* Journal of molecular biology, 2005. **345**(1): p. 153-162.
24. Siegert, S., et al., *Direct spectroscopy of contact charge transfer states: Possible consequences for tryptophan excited-state deactivation pathways by O2 and formation of reactive oxygen species.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(19): p. 4996-5006.
25. Weinkauf, R. and F. Lehrer. *Charge transfer and charge localization in extended radical cations: Investigation of model molecules for peptides*. in *The ninth international symposium on resonance ionization spectroscopy: New directions and applications*. 1998: AIP Publishing.
26. Zanni, M.T., et al., *Dynamics of Charge-Transfer-to-Solvent Precursor States in I-(D2O) n Clusters*, in *Ultrafast Phenomena XI*. 1998, Springer. p. 474-478.
27. Schwoerer, M. and H.C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*. 2012: John Wiley & Sons.
28. Davydov, A., *Theory of absorption spectra of molecular crystals*. 1949: Department of Chemistry, University of California.
29. Davydov, A., *The theory of molecular excitons.* Physics-Uspekhi, 1964. **7**(2): p. 145-178.
30. Jelley, E.E., *Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state.* Nature, 1936. **138**(3502): p. 1009-1010.
31. Jelley, E.E., *Molecular, Nematic and Crystal States of I: I-Diethyl--Cyanine Chloride.* Nature, 1937. **139**: p. 631-632.
32. Scheibe, G., *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache.* Angewandte Chemie, 1937. **50**(11): p. 212-219.
33. Burdett, J.J., et al., *Excited state dynamics in solid and monomeric tetracene: the roles of superradiance and exciton fission.* The Journal of Chemical Physics, 2010. **133**(14): p. 144506.
34. Gross, M. and S. Haroche, *Superradiance: an essay on the theory of collective spontaneous emission.* Physics Reports, 1982. **93**(5): p. 301-396.
35. Scheibner, M., et al., *Superradiance of quantum dots.* Nature Physics, 2007. **3**(2): p. 106-110.
36. Bekenstein, J.D. and M. Schiffer, *The many faces of superradiance.* Physical Review D, 1998. **58**(6): p. 064014.
37. Dicke, R., *Coherence in spontaneous radiation processes.* Physical Review, 1954. **93**(1): p. 99.
38. Kasha, M., H. Rawls, and M.A. El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy.* Pure Appl. Chem, 1965. **11**(3-4): p. 371-392.
39. Scholz, R., et al., *Quantifying charge transfer energies at donor–acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained DFTB and spectroscopic methods.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2013. **25**(47): p. 473201.
40. Iizuka, M., M. Nakamura, and K. Kudo, *Control of FET characteristics by electric field during charge transfer complex deposition.* Japanese journal of applied physics, 2002. **41**(4S): p. 2720.
41. Norris, J.R. and M. Raghavan, *Strategies for mimicking the primary events of bacterial photosynthesis: Structure, function, and mechanism*, in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. 1991, Springer. p. 141-150.
42. Difley, S. and T. Van Voorhis, *Exciton/charge-transfer electronic couplings in organic semiconductors.* Journal of Chemical Theory and Computation, 2011. **7**(3): p. 594-601.

43. Siriwong, K., et al., *Estimate of the reorganization energy for charge transfer in DNA.* The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(11): p. 2595-2601.
44. Voityuk, A.A., *Can Charge Transfer in DNA Significantly Be Modulated by Varying the π Stack Conformation?* The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(43): p. 14365-14368.
45. Voityuk, A.A., K. Siriwong, and N. Rösch, *Environmental Fluctuations Facilitate Electron-Hole Transfer from Guanine to Adenine in DNA π-Stacks.* Angewandte Chemie, 2004. **116**(5): p. 634-637.
46. Markovich, G. and O. Cheshnovsky, *Photoelectron spectroscopic study of charge-transfer states in clusters.* The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(13): p. 3550-3553.
47. Shou, H., et al., *Photoinduced electron transfer and exciplex formation in bichromophoric molecules.* The Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(1): p. 711-713.
48. Wegewijs, B., et al., *Exciplex formation in jet-cooled donor—bridge—acceptor compounds incorporating bridges with three degrees of flexibility.* Chemical Physics, 1993. **176**(2): p. 349-357.
49. Piuzzi, F. and A. Tramer, *Dual fluorescence of the jet-cooled anthracene-dialkylaniline complexes.* Chemical Physics Letters, 1990. **166**(5): p. 503-509.
50. Hassel, O., *Strukturelle Aspekte der interatomaren Charge-transfer-Bindung (Nobel-Vortrag).* Angewandte Chemie, 1970. **82**(20): p. 821-827.
51. Kovar, K.-A. and W. Mayer, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe.* Pharmazie in unserer Zeit, 1979. **8**(2): p. 46-53.
52. Bryce, M.R. and L.C. Murphy, *Organic metals.* 1984.
53. Rehm, D. and A. Weller, *Kinetics of fluorescence quenching by electron and H-atom transfer.* Isr. J. Chem, 1970. **8**(2): p. 259-272.
54. Hollas, J.M., M. Beckendorf, and S. Wohlrab, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. 2000: Springer.
55. Henzler, M. and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1994, Teubner Studienbücher, Stuttgart.
56. Hüfner, S., *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. 2003: Springer.
57. Bröker, B., et al., *Gold work function reduction by 2.2 eV with an air-stable molecular donor layer.* Applied physics letters, 2008. **93**(24): p. 243303.
58. Duhm, S., et al., *Vacuum sublimed α, ω-dihexylsexithiophene thin films: Correlating electronic structure and molecular orientation.* Journal of Applied Physics, 2008. **104**(3): p. 033717-033717-7.
59. Duhm, S., et al., *Orientation-dependent ionization energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies.* Nature materials, 2008. **7**(4): p. 326-332.
60. Moulder, J.F., et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Vol. 40. 1992: Perkin Elmer Eden Prairie, MN.
61. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2012: CRC press.
62. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. 2013: Oldenbourg Verlag.
63. Holleman, A.F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 1995: Walter de Gruyter.
64. Futako, W., et al., *Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing.* Journal of Applied Physics, 1999. **85**(2): p. 812-818.
65. *Conducting polymers: Nobel prize in Chemistry, 2000.* Current Science, 2000. **79**(12).
66. Vollhardt, K., *NE Schore, Organische Chemie, Zweite Auflage, VCH-Verlagschemie*. 1995, Weinheim, New York, Basel.
67. Bunz, U.H., *α-Oligofurane: planar und nicht verdrillt.* Angewandte Chemie, 2010. **122**(30): p. 5159-5162.
68. Fichou, D., *Handbook of oligo-and polythiophenes*. 1999: John Wiley & Sons.

69. Naarmann, H. and N. Theophilou, *New process for the production of metal-like, stable polyacetylene.* Synthetic metals, 1987. **22**(1): p. 1-8.
70. El-Shall, M.S. and M. Meot-Ner, *Ionic charge-transfer complexes. 3. Delocalized. pi.-systems as electron acceptors and donors. Dimer cations of naphthalene derivatives.* Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(5): p. 1088-1095.
71. Ohashi, K. and N. Nishi, *Photodepletion spectroscopy on charge resonance band of (C6H6) 2+ AND (C6H6) 3+.* 1992, AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036. p. 2931-2932.
72. Kobayashi, K., *Evidence of Formation of Adenine Dimer Cation Radical in DNA: The Importance of Adenine Base Stacking.* The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(16): p. 5600-5604.
73. Ivanco, J., et al., *Electronic and geometric structure of electro-optically active organic films and associated interfaces.* Thin Solid Films, 2006. **514**(1): p. 156-164.
74. Schmid, D. and H. Dörner, *The Structure of X-Traps in Organic Molecular Crystals*, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, E. Kundla, E. Lippmaa, and T. Saluvere, Editors. 1979, Springer Berlin Heidelberg. p. 35-38.
75. Pröpstl, A. and H. Wolf, *Das Fluoreszenzspektrum von Naphthalin-Kristallen zwischen 2° und 100° K.* Zeitschrift Naturforschung Teil A, 1963. **18**: p. 724.
76. Pröpstl, A. and H. Wolf, *Die Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz in Naphthalin-Kristallen zwischen 2 und 100° K.* Zeitschrift Naturforschung Teil A, 1963. **18**: p. 822.
77. Lakowicz, J.R. and G. Weber, *Quenching of fluorescence by oxygen. Probe for structural fluctuations in macromolecules.* Biochemistry, 1973. **12**(21): p. 4161-4170.
78. Paulus, E.F., F.J.J. Leusen, and M.U. Schmidt, *Crystal structures of quinacridones.* CrystEngComm, 2007. **9**(2): p. 131-143.
79. Steinkopf, W., R. Leitsmann, and K.H. Hofmann, *Studien in der Thiophenreihe. LVII. Über α-Polythienyle.* Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1941. **546**(1-2): p. 180-199.
80. Wolfer, P., et al., *α-Quaterthiophene–polyethylene blends: Phase behaviour and electronic properties.* Synthetic metals, 2007. **157**(21): p. 827-833.
81. Azumi, R., et al., *Conformation and Packing of Odd-Numbered. ALPHA.-Oligothiophenes in Single Crystals.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2003. **76**(8): p. 1561-1567.
82. Horowitz, G., et al., *Growth and characterization of sexithiophene single crystals.* Chemistry of materials, 1995. **7**(7): p. 1337-1341.
83. Garnier, F., et al., *Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers.* Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(19): p. 8716-8721.
84. ACD/Labs, C.u.A.C.D.A.L.S.V.-.
85. Nishi, H., *Syntheses of Quinacridones Having Long Alkyl Groups.* Nippon Kagaku Kaishi, 1990(10): p. 1162.
86. Chung, F. and R. Scott, *Vacuum sublimation and crystallography of quinacridones.* Journal of Applied Crystallography, 1971. **4**(6): p. 506-511.
87. Datenbank_Sigma-Aldrich.
88. Zavodnik, V., L. Chetkina, and G. Val'kova, *An x-ray structural study of N, N'(trans)-dimethylquinacridone.* Journal of Structural Chemistry, 1982. **22**(5): p. 801-802.
89. Ohmasa, M. and P. Süsse, *Planar Molecules in the crystal structure of N, N'(trans)-dimethyl-quinacridone, C 22 H 16 O 2 N 2.* Naturwissenschaften, 1976. **63**(8): p. 387-388.
90. Natali, M. and S. Giordani, *Interaction studies between photochromic spiropyrans and transition metal cations: the curious case of copper.* Organic & biomolecular chemistry, 2012. **10**(6): p. 1162-1171.

91. Kim, N., H. Lam, and T. Kyu, *Photochromism and Photopolymerization Induced Mesophase Transitions in Mixtures of Spiropyran and Mesogenic Diacrylate.* The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(49): p. 16381-16387.
92. Koelsch, C. and W.R. Workman, *Some thermochromic spirans.* Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(24): p. 6288-6289.
93. Fischer, E. and Y. Hirshberg, *Formation of coloured forms of spirans by low-temperature irradiation.* J. Chem. Soc, 1952. **868**: p. 4522-4524.
94. Darwish, T.A., et al., *Characterizing the Photoinduced Switching Process of a Nitrospiropyran Self-Assembled Monolayer Using In Situ Sum Frequency Generation Spectroscopy.* Langmuir, 2012. **28**(39): p. 13852-13860.
95. Burke, K., C. Riccardi, and T. Buthelezi, *Thermosolvatochromism of nitrospiropyran and merocyanine free and bound to cyclodextrin.* The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(8): p. 2483-2491.
96. Parthenopoulos, D.A. and P.M. Rentzepis, *Three-dimensional optical storage memory.* Science, 1989. **245**(4920): p. 843-845.
97. Liebermann, H., *Über die Bildung von Chinakridonen aus p-Di-arylamino-terephtalsäuren. 6. Mitteilung über Umwandlungsprodukte des Succinylobernsteinsäureesters.* Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1935. **518**(1): p. 245-259.
98. Groteklaes, M., *Römpp online*. 2006, Georg-Thieme-Verlag.
99. Paulus, E.F., F.J. Leusen, and M.U. Schmidt, *Crystal structures of quinacridones.* CrystEngComm, 2007. **9**(2): p. 131-143.
100. Herbst, W. and K. Hunger, *Industrielle organische pigmente*. 2009: John Wiley & Sons.
101. Matsui, M., et al., *Synthesis, properties, and application as emitters in organic electroluminescence devices of quinacridone-and squarylium-dye-centred dendrimers.* Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2006. **79**(1): p. 170-176.
102. Maeda, R., H. Nagashima, and M. Matsuura, *Organic solar battery*. 2011, Google Patents.
103. Hiramoto, M., S. Kawase, and M. Yokoyama, *Photoinduced hole injection multiplication in p-type quinacridone pigment films.* JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2 LETTERS, 1996. **35**: p. L 349-L 351.
104. Smith, H.M., *High performance pigments*. 2002: John Wiley & Sons.
105. Mizuguchi, J. and T. Senju, *Solution and solid-state spectra of quinacridone derivatives as viewed from the intermolecular hydrogen bond.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(39): p. 19154-19161.
106. Tomida, M., S. Kusabayashi, and M. Yokoyama, *Organic solar cell fabrication using quinacridone pigments.* Chemistry Letters, 1984(8): p. 1305-1308.
107. Shi, J. and C.W. Tang, *Doped organic electroluminescent devices with improved stability.* Applied physics letters, 1997. **70**(13): p. 1665-1667.
108. Raya, A. and M. Mora, *Theoretical study of perfluorinated oligothiophenes: electronic and structural properties.* Polymer, 2004. **45**(18): p. 6391-6397.
109. Facchetti, A., et al., *Building Blocks for N-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl-versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nTs; n= 2-6). Systematic Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Organization.* Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(41): p. 13480-13501.
110. Tang, C. and S. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes.* Applied physics letters, 1987. **51**(12): p. 913-915.
111. Wang, L., et al., *α, ω-Dihexylsexithiophene Self-Assembled Nanostructures on Mica: Atomic Force Microscopy Study.* Microscopy and Microanalysis, 2012. **18**(04): p. 844-851.

112. Horowitz, G., et al., *Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal.* Advanced Materials, 1996. **8**(1): p. 52-54.
113. Horowitz, G., R. Hajlaoui, and P. Delannoy, *Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. Determination of the density of traps.* Journal de Physique III, 1995. **5**(4): p. 355-371.
114. Granstrom, E.L. and C.D. Frisbie, *Field effect conductance measurements on thin crystals of sexithiophene.* The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(42): p. 8842-8849.
115. Alem, S., et al., *Molecular model T6: C 60 bulk-heterojunction solar cells.* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2006. **24**(3): p. 645-648.
116. Cnops, K., et al., *8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer.* Nature communications, 2014. **5**.
117. Matsushima, T. and C. Adachi, *Extremely low voltage organic light-emitting diodes with p-doped alpha-sexithiophene hole transport and n-doped phenyldipyrenylphosphine oxide electron transport layers.* Applied physics letters, 2006. **89**(25): p. 253506-253506-3.
118. Areephong, J., et al., *Photoswitchable sexithiophene-based molecular wires.* Organic letters, 2009. **11**(3): p. 721-724.
119. Fichou, D., *Handbook of oligo-and polythiophenes*. 2009: John Wiley & Sons.
120. Van Bolhuis, F., et al., *The X-ray structure and MNDO calculations of α-terthienyl: A model for polythiophenes.* Synthetic metals, 1989. **30**(3): p. 381-389.
121. Siegrist, T., et al., *Crystal Growth, Structure, and Electronic Band Structure of α-4T Polymorphs.* Advanced Materials, 1998. **10**(5): p. 379-382.
122. Siegert, S., et al., *Throwing light on dark states of α-oligothiophenes of chain lengths 2 to 6: radical anion photoelectron spectroscopy and excited-state theory.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(21): p. 10350-10363.
123. Rentsch, S., et al., *Size dependence of triplet and singlet states of α-oligothiophenes.* Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(8): p. 1707-1714.
124. Weinkauf, R., et al., *Ultrafast dynamics in thiophene investigated by femtosecond pump probe photoelectron spectroscopy and theory.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(3): p. 393-404.
125. Chosrovian, H., et al., *Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution.* Synthetic metals, 1993. **60**(1): p. 23-26.
126. Da Como, E., et al., *J-aggregation in α-sexithiophene submonolayer films on silicon dioxide.* Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(13): p. 4277-4281.
127. Oelkrug, D., et al., *Fluorescence yields and molecular orientation of thin organic films: Vapor-Deposited Oligothiophenes α3T–α8T.* Journal of fluorescence, 1995. **5**(2): p. 165-170.
128. Lanzani, G., et al., *Ultrafast spectroscopy of dark states in solid state sexithiophene.* The Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(14): p. 6474-6480.
129. Yassar, A., et al., *Exciton coupling effects in the absorption and photoluminescence of sexithiophene derivatives.* The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(22): p. 9155-9159.
130. Brédas, J.-L., et al., *Charge-transfer and energy-transfer processes in π-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture.* Chemical Reviews, 2004. **104**(11): p. 4971-5004.
131. Egelhaaf, H.-J., et al., *Optical constants of highly oriented oligothiophene films and nanoparticles.* Optical Materials, 1999. **12**(2): p. 395-401.
132. Sun, H., et al., *Absorption and emission in quaterthienyl thin films.* Advanced Materials, 2003. **15**(10): p. 818-822.

133. Lovinger, A.J., et al., *Comparative structures of thiophene oligomers.* Chemistry of materials, 1996. **8**(12): p. 2836-2838.
134. Marian, C., P. Communication, Editor.
135. Loi, M.A., et al., *Supramolecular organization in ultra-thin films of α-sexithiophene on silicon dioxide.* Nature materials, 2005. **4**(1): p. 81-85.
136. Gholamrezaie, F., et al., *Photophysics of Self-Assembled Monolayers of a π-Conjugated Quinquethiophene Derivative.* The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(29): p. 7645-7650.
137. Peng, X., et al., *All-organic thin-film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers.* Applied physics letters, 1990. **57**(19): p. 2013-2015.
138. Oelkrug, D., et al., *Tuning of fluorescence in films and nanoparticles of oligophenylenevinylenes.* The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(11): p. 1902-1907.
139. Gebauer, W., M. Sokolowski, and E. Umbach, *Optical processes in ultrathin oligothiophene films on well-defined substrates.* Chemical Physics, 1998. **227**(1): p. 33-48.
140. Kiguchi, M., G. Yoshikawa, and K. Saiki, *Temperature and thickness dependence of molecular orientation of α-sexithienyl on Cu(111).* Journal of Applied Physics, 2003. **94**(8): p. 4866-4870.
141. Heiner, C.E., et al., *Anisotropy in ordered sexithiophene thin films studied by angle-resolved photoemission using combined laser and synchrotron radiation.* Applied physics letters, 2005. **87**(9): p. -.
142. Kistemaker, P., et al., *Soft Ionization Biological Mass Spectrometry.* Heyden&Son, London, 1981: p. 120.
143. Cable, J., M.J. Tubergen, and D.H. Levy, *Laser desorption molecular beam spectroscopy: the electronic spectra of tryptophan peptides in the gas phase.* Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(20): p. 6198-6199.
144. Gauthier, R. and P. Pinard, *Pulsed laser light stimulated desorption.* physica status solidi (a), 1976. **38**(1): p. 85-92.
145. Walsh, C.B. and E.I. Franses, *Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions.* Thin Solid Films, 2003. **429**(1): p. 71-76.
146. Blodgett, K.B., *Monomolecular films of fatty acids on glass.* Journal of the American Chemical Society, 1934. **56**(2): p. 495-495.
147. Blodgett, K.B., *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface.* Journal of the American Chemical Society, 1935. **57**(6): p. 1007-1022.
148. Petty, M.C., *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. 1996: Cambridge University Press.
149. Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. Vol. 45. 1991: Academic press New York.
150. Roberts, G.G., *Langmuir-blodgett films*. Vol. 1. 1990: Plenum press New York.
151. Pearson, R.G., *Hard and soft acids and bases.* Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-3539.
152. Leybold-Hereaus-GmbH, *"Bedienungsanleitung Univex300".*
153. Schulz, K., *Diplomarbeit: Photoelektronenspektroskopie an Molekülen auf Oberflächen*, in *Phys. Chemie I*. 2009, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
154. Leybold-Hereaus-GmbH, *"Bedienungsanleitung Turbovac150"*
155. Leybold-Hereaus-GmbH, *"Bedienungsanleitung Stromversorgungs-gerät AS052".*
156. Schumacher, R., *Die Schwingquarzmethode.* Chemie in unserer Zeit. **33**(5): p. 268-278.
157. Nitzsche, K., *Schichtmeßtechnik*. 1. Auflage ed. 1996: Vogel-Verlag.

158. Klotz, S.I., *Spektroskopie an organischen Photoleitern, Bachelorarbeit*, in *Physikalische Chemie I*. 2013, Heinrich-Heine: Düsseldorf. p. 32.
159. Drenkow, F., *Diplomarbeit "Multiphotonenionisation von Molelülen auf Oberflächen"*. 2012, Heinrich-Heine: Düsseldorf.
160. Evans, D. and J. Tucker, *Magnetic perturbation of singlet-triplet transitions. Part 7.—Simultaneous electronic transitions.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1972. **68**: p. 174-176.
161. Heupel, M., et al., *Photophysical and photochemical properties of electronically excited fluorescent dyes: a new type of time-resolved laser-scanning spectroscopy.* International Journal of Photoenergy, 1999. **1**(3): p. 165-172.
162. Ferguson, J. and W. Schneider, *The polarized fluorescence of very thin anthracene crystals.* Canadian Journal of Chemistry, 1958. **36**(7): p. 1070-1080.
163. Hesse, M., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 2005: Georg Thieme Verlag.
164. Gliński, J. and J. Kalinowski, *Fluorescence spectra of anthracene and tetracene crystals corrected for spatial distribution of excitons.* Journal of Luminescence, 1981. **22**(2): p. 147-152.
165. Gebrauchsanleitung, *Varian Cary-Eclipse*.
166. Pope, M. and C. Swenberg, *Electronic processes in organic molecular crystals.* Oxford University Press, New York Tang CW, VanSlyke SA (1987) Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1982. **51**(913): p. 89-103.
167. Schiedt, J., *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie: erste Schritte zu größeren Systemen*. Vol. 9. 1998: Herbert Utz Verlag.
168. Gierschner, J., H.-J. Egelhaaf, and D. Oelkrug, *Absorption, fluorescence and light scattering of oligothiophene and oligophenylenevinylene nanoaggregates.* Synthetic metals, 1997. **84**(1): p. 529-530.
169. Rentsch, S., *Ps- and fs-time resolved laser spectroscopy applied on model compounds of conjugated polymers: oligothiophenes.* Experimentelle Technik der Physik, 1996. **42**(1): p. 47-68.
170. Schön, J., et al., *Surface and bulk mobilities of oligothiophene single crystals.* Applied physics letters, 1998. **73**(24): p. 3574-3576.
171. Horowitz, G., et al., *Photoconductivity of sexithiophene single crystals.* Physical Review B, 1999. **59**(16): p. 10651.
172. Rossi, L., et al., *Ultrafast optical probes of electronic excited states in linear trans-quinacridone.* Chemical Physics Letters, 1996. **257**(5): p. 545-551.
173. Litvinenko, K.L., N.M. Webber, and S.R. Meech, *Internal conversion in the chromophore of the green fluorescent protein: temperature dependence and isoviscosity analysis.* The Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(15): p. 2616-2623.
174. Siegert, S., *Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie als neuer, systematischer Zugang zu dunklen, angeregten Neutralzuständen.* 2011.
175. Wolf, M., *Multi-Channel-Plates.* Physik in unserer Zeit, 1981. **12**(3): p. 90-95.
176. Hamamatsu, P.T. and P.T. Photonics, *Basics and Applications*. 2007, Hamamatsu Photonics KK, Hamamatsu City, Japan.
177. Hamamatsu, P., *Photomultiplier Tubes Basics and Appilcations*. 2007.
178. Leo, W.R., *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach*. 1994: Springer.
179. Hamamatsu_Photonics, *Datenblatt zum Photomultiplier R3823.*
180. Oelkrug, D., et al., *Electronic deactivation in single chains, nano-aggregates and ultrathin films of conjugated oligomers.* Synthetic metals, 1996. **76**(1): p. 249-253.

181. Nakanishi, W., et al., *Why Selenoxanthone Gives an MC with Bromine: An Examination of Electronic States of Xanthones and Xanthenes by Electron Spectroscopy and ab Initio MO Calculations.* The Journal of Organic Chemistry, 1998. **63**(23): p. 8373-8379.
182. Macuil, R.D., et al. *Spectroscopy analysis of spiropyran-merocyanine molecular transformation*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2009: IOP Publishing.
183. Wiza, J.L., *Microchannel plate detectors.* Nuclear Instruments and Methods, 1979. **162**(1): p. 587-601.
184. Brüche, E., *Elektronenmikroskopische abbildung mit lichtelektrischen elektronen.* Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1933. **86**(7): p. 448-450.
185. Pohl, J., Z. Tech. Phys. (Leipzig), 1934. **15**: p. 579.
186. Oelsner, A., et al., *Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy.* Review of Scientific Instruments, 2001. **72**(10): p. 3968-3974.
187. Rempfer, G.F. and O.H. Griffith, *The resolution of photoelectron microscopes with UV, X-ray, and synchrotron excitation sources.* Ultramicroscopy, 1989. **27**(3): p. 273-300.
188. Feng, J. and A. Scholl, *Photoemission electron microscopy (PEEM)*, in *Science of Microscopy*. 2007, Springer. p. 657-695.
189. Beamson, G., H. Porter, and D. Turner, *Photoelectron spectromicroscopy.* Nature, 1981. **290**: p. 556-561.
190. Gilbert, B., et al., *Charging phenomena in PEEM imaging and spectroscopy.* Ultramicroscopy, 2000. **83**(1): p. 129-139.
191. IBS_Magnet, *http://www.ibsmagnet.de/de/knowledge/flussdichte_berechnung.php*.
192. Wintgens, V., P. Valat, and F. Garnier, *Photochemical generation of radical cations from thiophene oligomers.* The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(1): p. 228-232.
193. Elizalde, L.E., et al., *Synthesis of Novel Photochromic 6-Benzyloxo-spirobenzopyran Compounds.* Synthetic communications, 2005. **35**(24): p. 3087-3097.
194. Kalinowski, J., et al., *Electroabsorption study of excited states in hydrogen-bonding solids: epindolidione and linear trans-quinacridone.* Chemical Physics, 1994. **182**(2): p. 341-352.

8 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Akzeptormolekül
A*	angeregtes Akzeptormolekül
B	Magnetfeldstärke
C	Lichtgeschwindigkeit
CT	intermolekularer *charge-transfer*-Zustand
D	Donormolekül
D*	angeregtes Donormolekül
DA	Donor-Akzeptorkomplex
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DCM	Dichlormethan/Methylenchlorid
DH6T	α,ω-Dihexylsexithiophen
DMQA	Dimethylchinacridon
DMSO	Dimethylsulfoxid
FET	Feldeffekttransistor
e	Elementarladun
E_A	Elektronenaffinität
E_{Aus}	Austrittsarbeit
E_C	Coulombterm
E_{kin}	kinetische Energie eines Elektrons
E_{Ox}	Oxidationspotential
E_{Red}	Reduktionspotential
Fps	Bilder pro Sekunde (engl. *frames per second)*
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
ΔG	Freie Enthalpie
HE	hochenergetische S_1-Bande
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecule orbital)
I	Emissions- oder Absorptionsintensität
IC	Innere Umwandlung
I_E	Ionisierungsenergie
IR	Infrarot
ISC	Interkombinationsrate (engl. *intersystem crossing*)
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Orbitalwechselwirkungsfaktor
J	Überlappungsintegral
λ	Wellenlänge
LE	niedrigenergetische (*charge-transfer*- Bande)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecule orbital)
MCP	Mikrokanalplatten (engl. microchannel plates)
μ	Übergangsdipolmoment

μ_{el}	elektronisches Übergangsmoment
μJ	Mikrojoule
ν	Frequenz
nJ	Nanojoule
ns	Nanosekunde
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. Organic light-emitting diode)
ps	Pikosekunde
Pump-Probe	Anregungs-Abfrage
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskop/-mikroskopie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PIC	Pseudoisocyanin
pm	Pikometer
QAC	Chinacridon (engl. Quinacridone)
r,R	Abstand
σ	Wirkungsquerschnitt
SAM	*Self-Assembled Monolayer* (Selbstorganisierte Monoschichten)
SR	Schwingungsrelaxation
S1	erster angeregter Singulettzustand
t	Zeit
T1	erster Triplettzustand
TTET	Triplett-Triplett-Energie-Transfer
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
V	Vergrößerung
v.d.W-WW	van-der-Waals-Wechselwirkung
Vis	sichtbares Licht
∡	Winkel
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
WW	Wechselwirkung

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema nach Jablonski. 14
Abbildung 2: Schwingungsstrukturen der $n \rightarrow \pi *$-Absorption von 1,2,4,5-Tetrazin mit *hot bands* I = Dampfspektrum bei Raumtemperatur (RT); II = Spektrum bei 77 K in einer Isopentan/ Methylcyclohexan-Matrix, III = Spektrum in Cyclohexan bei RT; IV = Spektrum in $\mathbf{H2O}$. 17
Abbildung 3: Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Chromophore A (rot) und B (blau)..... 19
Abbildung 4: Voraussetzung für den Försterresonanzenergietransfer 20
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Försterresonanzenenergietransfers FRET im MO-Modell..... 21
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Dexterenergietransfersmechanismus 23
Abbildung 7: Kontaktanordnung für einen effizienten Triplett-Triplett-Energie-Transfer 24
Abbildung 8: Bimolekularer bzw. intermolekularer charge-transfer. 28
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Davydov-Aufspaltung in Molekülaggregaten 30
Abbildung 10: Energiebanddiagramm der exzitonischen Aufspaltung in einem Chromophor [38] links, sowie die unterstützende Definition des Winkels θ in Bezug auf das H-Aggregat und das J-Aggregat 32
Abbildung 11: Wechselwirkungschema vom Monomer zum Festkörper..... 33
Abbildung 12: Schemenhafte Darstellung des intermolekularen charge-transfer-Zustandes 35
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Fluoreszenzlöschung über den *charge-transfer*-Zustand..... 38
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Falls, in dem sich im $S_{1,exz.}$ die neutralen Moleküle 39
Abbildung 15: Photoelektronenspektren von α, ω-DH6T-Schichten auf einem Silbereinkristall..... 41
Abbildung 16: Mögliche Ladungsträgertransportwege innerhalb von konjugierten „halbleitenden organischen“ Schichten und Kristallen. 45
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Potentialüberbrückung in einem simplifizierten Aufbau einer 48
Abbildung 18: Die historische, aus der Physik stammende Vorstellung zum Polaron am Beispiel des Sexithiophens..... 50
Abbildung 19: Schematische Darstellung der fortschreitenden Delokalisation der positiven und negativen 51
Abbildung 20: Ein-Farben-Ein-Photonen-Spektren einer 10 nm Schicht 6T auf Au(111) angeregt mit der Wellenlänge 266 nm. 53
Abbildung 21: Ein-Farben-Ein-Photonen-Spektren von einer reinen Au(111) Oberfläche, welches mit der Wellenlänge 212,7 nm angeregt wurde..... 54
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Hüpfmechanismus im organischen Festkörper 55
Abbildung 23: Die Photoisomere des Nitrospiropyran. 60
Abbildung 24: Strukturformeln mit Resonanzstruktur des linearen trans-Chinacridon 61
Abbildung 25: Anordnung der γ-Chinacridonmoleküle im Festkörper. 62
Abbildung 26: Die Lage des Übergangsdipolmomentes $\boldsymbol{\mu}$ der Chinacridonderivate im ersten angeregten Singulettzustand..... 63
Abbildung 27: Strukturformel von Dimethylquinacridon..... 64
Abbildung 28: Molekülstrukturformeln der all-trans-Oligothiophene: α-Quaterthiophen (4T), α-Quinquethiophen (5T), α-Sexithiophen (6T) 65
Abbildung 29: Molekülstrukturformeln von DH6T (Dihexylsexithiophen) 65
Abbildung 30: Energetische Lage der angeregten Zustände der Thiophenreihe vom Bithiophen bis zum Sexithiophen in der Gasphase, aufgetragen über $\mathbf{1/n}$. 66
Abbildung 31: Hypothetische Lage der wichtigsten Energiezustände im Thiophenfestkörper Die Lage des 68
Abbildung 32: Typische räumliche Anordnung der α-Oligothiophene im Fischgrätmuster in einer vakuumsublimierten Schicht am Beispiel des α-Quaterthiophens gezeigt). 70
Abbildung 33: Typische Fischgrätenanordnung von α-6T im Kristall als Kalottenmodell dargestellt. [133] 70
Abbildung 34: Hochvakuumverdampfungsanalage UNIVEX 300 mit Grundplatte 77
Abbildung 35: 500 nm Schichten von QA (links) und DMQA (rechts) auf Quarzglas..... 79
Abbildung 36: Ofen Carbolite CFM 62 MM (nur für den vertikalen Einsatz geeignet) der Firma Barloworld Scientific mit Temperaturregler Eurotherm 2416 CG in dem die organischen Molekülkristalle gezüchtet wurden..... 81
Abbildung 37: Ergebnis der Chinacridonkristallzucht..... 82
Abbildung 38: Ergebnis der versuchten Züchtung eines Dimethylchinacridonkristalls..... 82
Abbildung 39: Das Ergebnis der Kristallzucht der plättchenförmigen und nadelförmigen..... 83
Abbildung 40: Vereinfachtes Anregungsschema für die P4PE-Spektroskopiean an organischen Chromophoren 86
Abbildung 41: Skizziertes Funktionsprinzip der polarisierten UV-Vis-Spektroskopie..... 88

Abbildung 42: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 75 nm γ-Chinacridonschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zu einer Ebene aufgespannt. 90
Abbildung 43: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 130 nm α-Quinquethiophenschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zur Ebene aufgespannt. 91
Abbildung 44: Gezeigt wird hier das polarisierte Absorptionsspektrum einer 200 nm α-ω-Dihexyl-sexithiophenschicht unter verschiedenen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes zur Ebene aufgespannt. 92
Abbildung 45: Das kommerzielle Fluoreszenz-Spektrometer Varian Cary-Eclipse 95
Abbildung 46: Dieses Schema zeigt die möglichen Übergänge für unterschiedliche Schwingungsniveaus im jeweiligen Absorptions- und Emissionspektrum. 97
Abbildung 47: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von α-4T in Dichlormethan (DCM) bei Raumtemperatur RT. 99
Abbildung 48: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von α-5T in DCM bei RT. 99
Abbildung 49: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von α-6T in DCM bei RT. 100
Abbildung 50: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **α**,ω-DH6T in DCM bei RT. 100
Abbildung 66: Vergleich zweier Absorptionspektren von QA und DMQA jeweils als DMSO-Lösung ($9{,}8 * 10 - 5$mol/l) bei RT. 102
Abbildung 52: Optischer Vergleich zweier Lösungen von Chinaridon QA (links) und DMQA (rechts) in DMSO mit einer Konzentration jeweils von $\mathbf{9,8 * 10 - 5}$mol/l bei RT. 104
Abbildung 53: Optischer Vergleich zweier Lösungen von Chinaridon QA (links) und DMQA (rechts) in Dichlormethan (DCM) mit einer Konzentration jeweils von $\mathbf{9,8 * 10 - 5}$mol/L. 104
Abbildung 54: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von QA in DCM bei RT. 105
Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von DMQA in DCM bei RT. 106
Abbildung 56: Optischer Vergleich der bei Raumtemperatur in Dichlormethan (DCM) gelösten Proben bei Tageslicht. 107
Abbildung 57: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer 500 nm α-4T Schicht. Erklärung siehe Text. 110
Abbildung 58: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer 500 nm α-5T Schicht. 110
Abbildung 59: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer 500 nm dicken α-6T Schicht. 111
Abbildung 60: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines nadelförmigen α-6T Kristalls. 112
Abbildung 61: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines plättchenförmigen α-6T Kristalls. 113
Abbildung 62: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer 500 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht. 114
Abbildung 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum verschiedener α-6T Festkörperstrukturen bei Raumtemperatur 115
Abbildung 64: Fluoreszenz des 6T Plättchens in Abhängigkeit von der Temperatur. 116
Abbildung 65: Temperaturabhängige Absorptions- und Fluoreszenzspektren von einer 500 nm QA-Schicht bei Raumtemperatur (schwarz und rot) und bei 30 K (blau und violett). 119
Abbildung 66: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines QA-Kristalls. 120
Abbildung 67: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer 500 nm DMQA-Schicht. 121
Abbildung 68: Vergleich der Absorption und Fluoreszenz einer 500 nm QA-Schicht mit dem eines QA-Kristalls jeweils bei RT. 122
Abbildung 69: Vergleich zweier Absorptionspektren von einer 500nm QA-Schicht mit dem einer QA-Lösung in DMSO ($9{,}8 * 10 - 5$mol/l) bei RT. 124
Abbildung 70: Vergleich der Absorptionsspektren von einer QA-Schicht mit einer DMQA-Schicht bei RT. 125
Abbildung 71: Vergleich zweier Absorptionspektren von einer 500nm DMQA-Schicht mit dem einer DMQA-Lösung ($9{,}8 * 10 - 5$mol/l) bei RT. 127
Abbildung 72: Anregungsschema für die P4-Spektroskopie 128
Abbildung 73: Typisches P^4-Spektrum eines organischen Festköpers in dieser Arbeit 129
Abbildung 74: Schematische Abbildung des P4-Experiments 130
Abbildung 75: Die Messelektronik des P^4-Experiments. Erklärung siehe nachfolgender Text. 132
Abbildung 76: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer 500 nm α-Sexithiophenschicht zeigt einen Zerfall auf zwei Zeitskalen: schnell und langsam. 136
Abbildung 77: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines plättchenförmigen α-Sexithiophen-kristalls 137
Abbildung 78: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines nadelförmigen α-Sexithiophen-kristalls 137
Abbildung 79: Das zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer 500 nm α,ω-Dihexylsexithiophen-schicht 138

Abbildung 80: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer 500 nm γ-*C*hinacridonschicht zeigt die Lebensdauerabklingkurve angeregter Zustände in diesem Festkörper. 139
Abbildung 81: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum eines **p**lättchenförmigen *C*hinacridon-kristalls zeigt die Lebensdauerabklingkurve mit einer sehr kurzen Zeit von 3 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 259 ns. 140
Abbildung 82: Dieses zeitverzögerte P^4-Photoelektronenspektrum einer 500 nm *N,N´*-Dimethylchinacridon-schicht zeigt die Lebensdauerabklingkurve mit einer sehr kurzen Zeit von 4 ns, welche dem ersten angeregten Singulettzustand zugeordnet wird und einer langen Zeit mit 136 ns. 140
Abbildung 83: Spektrale Empfindlichkeit des Photomultiplier R3823 gemäß Datenblatt der Firma Hamamatsu Photonics 144
Abbildung 84: Schematischer Aufbau einer Photomultiplier Röhre. 145
Abbildung 85: Schematische Abhängigkeit des *transit time spread* von der Spannung U. 146
Abbildung 86: Gerätefunktion des gesamten Fluoreszenzlebensdauermesssystems. 147
Abbildung 87: Schematische Versuchsanordnung für die Messung der Fluoreszenzlebensdauer. 148
Abbildung 88: Fluoreszenzabklingkurve einer α,ω-DH6T-Lösung in DCM. 150
Abbildung 89: Fluoreszenzabklingkurve einer QA -Lösung in DMSO. 151
Abbildung 90: Fluoreszenzabklingkurve einer DMQA -Lösung in DMSO. 151
Abbildung 91: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Quaterthiophen-Schicht bei Raumtemperatur. 153
Abbildung 92: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Quaterthiophen-Schicht bei 30 K. 154
Abbildung 93: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Quinquethiophen-Schicht bei Raumtemperatur. 154
Abbildung 94: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Quinquehiophen-Schicht bei 30 K. 155
Abbildung 95: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Sexithiophen-Schicht bei Raumtemperatur. 155
Abbildung 96: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm α-Sexithiophen-Schicht bei 30 K. 156
Abbildung 97: Fluroeszenzabklingkurve eines plättchenförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei Raumtemperatur. 157
Abbildung 98: Fluroeszenzabklingkurve eines plättchenförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei 30 K. 157
Abbildung 99: Fluoreszenzabklingkurve eines nadelförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei RT. 158
Abbildung 100: Fluroeszenzabklingkurve eines nadelförmigen α-Sexithiophen-Kristalls bei 30K. 158
Abbildung 101: Fluroeszenzabklingkurve einer 500 nm α, ω- Dihexylsexithiophenschicht bei RT. 159
Abbildung 102: Fluroeszenzabklingkurve einer 500 nm α, ω- Dihexylsexithiophenschicht bei 30 K. 159
Abbildung 103: Fluoreszenzabklingkurve des hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands der 500 nm Chinacridonschicht bei Raumtemperatur. 162
Abbildung 104: Fluroeszenzabklingkurve einer 500 nm Chinacridonschicht bei RT. 163
Abbildung 105: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm Chinacridonschicht bei 30 K. 163
Abbildung 106: Fluoreszenzabklingkurve des hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands der 500 nm Chinacridonschicht bei 30 K. 164
Abbildung 107: Fluroeszenzabklingkurve einer Chinacridonkristalls bei RT. 164
Abbildung 108: Fluoreszenzabklingkurve des hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands des Chinacridonkristalls bei Raumtemperatur. 165
Abbildung 109: Fluoreszenzabklingkurve des niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustands eines Chinacridonkristalls bei Raumtemperatur. 165
Abbildung 110: Fluroeszenzabklingkurve eines Chinacridonkristalls bei 30 K. 166
Abbildung 111: Fluoreszenzabklingkurve des hochenergetischen exzitonischen S_1-Zustands des Chinacridonkristalls bei 30 K. 166
Abbildung 112: Fluoreszenzabklingkurve des niedrigenergetischen *charge-transfer*-Zustands des Chinacridonkristalls bei 30 K. 167
Abbildung 113: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm *N,N´*-Dimethylchinacridonschicht bei RT. 167
Abbildung 114: Fluoreszenzabklingkurve einer 500 nm *N,N´*-Dimethylchinacridonschicht bei 30 K. 168
Abbildung 115: Experimenteller Aufbau des Oberfächen-Laser-photoelektronen-Spektrometer. Erklärung siehe nachfolgenden Text. 172
Abbildung 116: Zwei-Photonenanregungsschema hier mit Energien des später verwendeten α-Sexithiophenfestkörpers. 173
Abbildung 117: Effiziente Wechselwirkung zweier zeitlich und örtlich überlappender Laserpulse am Beispiel einer 30 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht. 174
Abbildung 118: P^4PE-Langzeitstabilitätsmessung einer 30 nm DH6T-Schicht auf Au(111). 175
Abbildung 119: (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 10 nm dicken DH6T-Schicht. 176
Abbildung 120: (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum von einer 10 nm DH6T-Schicht. 177
Abbildung 121: (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum von einer 10 nm DH6T-Schicht. 178
Abbildung 122: Molekulare Logik, gezeigt an einem (1+1´)-Laser-Photoelektronenspektrum einer 100 nm dicken 4T-Schicht. 179
Abbildung 123: Drei-Farben-Logik mit drei Lasern an einer 200 nm γ-Chinacridon-Schicht. 180

Abbildung 124: Trinäre Algebra durch Variation der zeitlichen Verzögerung zweier Laser (beide 355 nm) am Beispiel einer 200 nm α, ω-Dihexylsexithiophenschicht. 181
Abbildung 125: Anregungs- und Schaltschema für die Photoisomere Nitrospiropyran und Merocyanin. 182
Abbildung 126: Anhand der Teilbildern 1-6 wird ein mehrfaches erfolgreiches Photoschalten des Isomerenpaares Nitrospiropyran/Merocyanin.gezeigt. 183
Abbildung 127: Isomerisierung und erhöhtes Ionisationssignal von Spiropyran (SP) und Merocyanin (MC) 184
Abbildung 128: Isomerisierung am Diarylethensystem. 184
Abbildung 129: Illustration der Vergrößerung durch ein magnetisches Feld 187
Abbildung 130: Distanzabhängigkeit des Magnetfeldes eines NdFeB-Magneten 189
Abbildung 131: Vereinfachter schematischer Aufbau des magnetischen Laser-PEEM..... 190
Abbildung 132: Apparativer Aufbau des PEEM mit der Ansicht von außen 191
Abbildung 133: Flansch mit XYZ-Piezo-Positionierer und Probe 192
Abbildung 134: Kontrastbild einer Photoemissionselektronenmikroskopaufnahme 193
Abbildung 135: Links sieht man einen Ausschnitt einer PEEM-Aufnahme von einer Gold-Mikrostruktur auf Silizium. 194
Abbildung 136: Schematische Lage zur Arbeitshypothese der wichtigsten Energiezustände im Chinacridon-festkörper und die dazugehörigen Absorptions- und Emissionsbanden. 208
Abbildung 137: Energetische Lage der wichtigsten Energiezustände im N,N´-Dimethylchinacridonfestkörper und die dazugehörigen Absorptions- und Emissionsbanden..... 213